

Frühling-Rössing

Anleitung zur Untersuchung der
Rohmaterialien
der Zuckerindustrie

Achte Auflage



Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH

Prof. Dr. R. Frühling's
Anleitung zur Untersuchung der
Rohmaterialien, Produkte, Nebenprodukte
und Hilfssubstanzen der Zuckerindustrie

Prof. Dr. R. Frühling's
Anleitung zur Untersuchung der
**Rohmaterialien, Produkte, Nebenprodukte
und Hilfssubstanzen der Zuckerindustrie**

Achte Auflage, neu bearbeitet von

Dr. A. Rössing

Inhaber des chemischen Laboratoriums Dr. R. Frühling und Dr. J. Schulz
und Leiter der Schule für Zuckerindustrie zu Braunschweig

Mit 146 Abbildungen



Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH

1916

Alle Rechte vorbehalten.

ISBN 978-3-663-00948-1 ISBN 978-3-663-02861-1 (eBook)
DOI 10.1007/978-3-663-02861-1

Copyright, 1916, by Springer Fachmedien Wiesbaden
Ursprünglich erschienen bei **Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig, Germany 1916**
Softcover reprint of the hardcover 8th edition 1916

Vorwort.

Schneller als zu erwarten war, hat sich eine Neubearbeitung des Frühling'schen Werkes als nötig herausgestellt. Dem im Frühjahr 1912 verstorbenen Prof. Dr. R. Frühling, mit dem ich in treuer Gemeinschaft 20 Jahre hindurch unser Laboratorium und die Schule für Zuckerindustrie geleitet habe, war es vergönnt, sieben Auflagen seiner „Anleitung“ erscheinen zu lassen, gewiß ein selten schöner Erfolg, der für die Zweckmäßigkeit und Brauchbarkeit des in der ganzen Welt verbreiteten Buches spricht.

Bei der Neubearbeitung, welche mir die Verlagshandlung übertrug, bin ich bestrebt gewesen, die lang bewährte Anordnung und Behandlung des Stoffes möglichst zu wahren. Aber Änderungen waren an vielen Stellen notwendig. Der von mir schon in der vorigen Auflage bearbeitete allgemeine Teil ist nur um ein geringes vergrößert und so vervollständigt, daß das Wichtigste der Chemie der Zuckerarten auf kleinem Raum zusammengedrängt erscheint. Beim Polarisationsverfahren habe ich nur deutsche Apparate berücksichtigt, die ja auch fast überall sich durchgesetzt haben. Der Abschnitt „Spezifisches Gewichtsverfahren“ ist ganz umgearbeitet und so ausführlich gestaltet, daß er auch weitgehenden Anforderungen genügen dürfte. Dabei habe ich die frühere Normaltemperatur $17,5^{\circ}$ und die Grade nach Beaumé ganz fallen gelassen, um das Bestreben der wissenschaftlichen Untersuchungsstellen, diese veralteten und zum Teil ganz falschen Grundlagen über Bord gehen zu lassen, nach Möglichkeit zu begünstigen.

Bei der Bestimmung des Invertzuckers ist auch das Titrierverfahren aufgenommen. Der in der vorigen Auflage die Dicksäfte,

Füllmassen, Abläufe und Melassen gemeinschaftlich behandelnde Abschnitt ist weiter zergliedert und dadurch übersichtlicher gestaltet. Der Abschnitt „Wasser“ ist den neuen Anforderungen entsprechend erheblich vergrößert. Überall ist, wo nötig, an Stelle älterer und ungenauer für die Aufnahme neuerer oder besserer Untersuchungsverfahren und Apparate Sorge getragen. Wo es irgend zugänglich war, sind für chemische Reaktionen die betreffenden Umsetzungsgleichungen in Anmerkungen angegeben. Auch die Untersuchung von Glykose- und Invertzuckerfabrikaten im Anhang ist wesentlich vervollständigt.

Leider hat der große Krieg die gewünschte Verbesserung einiger Arbeitsvorschriften verzögert, welche die aus den Kreisen der in der Industrie tätigen Chemiker berufene Kommission, der auch ich angehöre, und der die Ausarbeitung einheitlicher Verfahren bei der Betriebskontrolle der Rohzuckerfabriken zugewiesen ist, beabsichtigt hatte.

Ich kann dem vorliegenden Buche nur den Wunsch mit auf den Weg geben, den der verstorbene Verfasser in einer der früheren Auflagen zum Ausdruck brachte, daß es zu den alten noch viele neue Freunde gewinnen möchte.

Braunschweig, im Mai 1916.

Dr. A. Rössing.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Vorwort.	V
Inhaltsverzeichnis	VII
I. Zucker und zuckerhaltige Stoffe	1
Allgemeines	1
Glykose	2
Mannose	12
Galaktose	12
Fruktose	13
Invertzucker	17
Glutose	20
Saccharose	20
Maltose	29
Laktose	30
Melibiose	31
Raffinose	32
Die analytischen Bestimmungsverfahren	36
Polarisationsverfahren	37
Der deutsche Halbschattenapparat mit einfacher Keilkompen- sation	42
Die doppelte Keilkompensation	47
Dreiteiliges Gesichtsfeld	51
Apparat mit beschränkter Skala	53
Einteilung der Skala und Normalgewicht	55
Lichtquellen und Beleuchtungslampen	58
Die Beobachtungsröhren	62
Landoltscher Längenmesser	64
Wassermantelröhre	66
Durchflußröhre	67
Umrechnung der Drehungsbeträge der verschiedenen Polari- sationsapparate	68
Spezifisches Gewichtsverfahren	68
Pyknometer	69
Normaltemperatur	69
Tafel zur Reduktion einer mit Messinggewichten in Luft ausgeführten Wägung auf den luftleeren Raum	71
Tafel zur Bestimmung der wahren Dichte reiner Zucker- lösungen aus dem Prozentgehalt bei + 20° C	76
Mohr-Westphalsche Wage	82
Tafel von Domke zur Ermittlung der Konzentration von Zuckerlösungen aus dem scheinbaren spezifischen Gewicht bei 20° C	83
Tafel von Domke zur Ermittlung der Konzentration von Zuckerlösungen bei 20° C aus dem Verhältnis $q = \frac{(\text{Zuckerlösung} + \text{Wasser}) - \text{Wasser}}{\text{Zuckerlösung}}$	85
Mohr-Westphalsche Wage mit Reimanns Senkkörper	90

	Seite
Mohr-Westphalsche Wage mit Rumanns Senkkörper . . .	91
Aräometer	92
Ballingspindel, Brixspindel	93
Beauméspindel	93
Umrechnung der bei verschiedenen Temperaturen gefundenen Dichten auf die Normaltemperatur	96
Tafel dazu	98
Volquartzspindel	99
Inversionsverfahren	100
Inversionsvorschrift	100
1. Inversionsverfahren zur Bestimmung des Rohrzuckers auf optischem Wege	101
a) Rohrzucker neben Glykose (Stärkezucker, Traubenzucker) oder neben größeren Mengen Invertzucker Clerget-Formel	102
b) Rohrzucker neben Raffinose	103
Raffinoseformel	104
2. Inversionsverfahren zur Bestimmung des Rohrzuckers auf chemischem Wege	105
a) Gewichtsanalytisches Verfahren	106
Tafel zur Berechnung von Rohrzucker aus der gefundenen Kupfermenge	115
b) Das maßanalytische oder Titrierverfahren	116
Ausführung der Untersuchungen	120
1. Zucker	120
A. Bestimmung des Zuckergehaltes. (Rohrzucker oder Saccharose)	120
Untersuchungstemperatur	120
a) Bei Abwesenheit anderer optisch wirksamer Stoffe	121
b) Bei Gegenwart sonstiger rechtsdrehender Stoffe (Glykose, Raffinose)	129
c) Bei Gegenwart linksdrehender Stoffe (Invertzucker)	130
B. Bestimmung des Wasser- und Nichtzuckergehaltes	131
Trockenschränke	134
Wärmeregulatoren	135
C. Bestimmung des Asche- und Salzgehaltes	139
Muffelofen	142
D. Bestimmung des Invertzuckergehaltes	145
a) Qualitative Prüfung	146
b) Quantitative Bestimmung (Methode Herzfeld)	146
Tafel zur Berechnung des Prozentgehaltes an Invertzucker bei Gegenwart von Rohrzucker aus der gefundenen Kupfermenge (10 g Substanz)	149
Tafel der Rechnungsfaktoren bei Bestimmung von mehr als 1 Proz. Invertzucker	150
Tafel zur Berechnung des Prozentgehaltes an Invertzucker bei Gegenwart von Rohrzucker aus der gefundenen Kupfermenge (5 g Substanz)	152
Maßanalytische Bestimmung	153
E. Bestimmung des Raffinosegehaltes	155
F. Bestimmung der Farbe	156
G. Prüfung auf schweflige Säure	159
H. Bestimmung der Alkalität	160
Berechnung des Rendements oder Raffinationswertes	164

	Seite
2. Füllmassen	165
A. Bestimmung des Zuckergehaltes	165
B. Bestimmung des Gehaltes an Wasser, Trockensubstanz und Nichtzucker	165
Refraktometer von Abbe	168
Berechnung des Reinheitsquotienten	172
C. Bestimmung des Aschegehaltes	173
D. Bestimmung des Invertzuckers	174
E. Bestimmung der Farbe	174
F. Bestimmung der Alkalität	175
G. Bestimmung des Kalkgehaltes	176
H. Bestimmung der schwefligen Säure	179
Verdünnungsverfahren	179
3. Dicksäfte	180
A. Bestimmung des spezifischen Gewichtes	180
B. Bestimmung des Zuckergehaltes	180
C. Bestimmung des Gehaltes an Wasser, Trockensubstanz und Nichtzucker	181
D. Bestimmung des Aschegehaltes	181
E. Bestimmung des Invertzuckers	181
F. Bestimmung der Farbe	181
G. Bestimmung der Alkalität	181
H. Bestimmung des Kalkgehaltes	181
I. Bestimmung der schwefligen Säure	182
4. Abläufe, Melassen	182
A. Bestimmung des spezifischen Gewichtes	182
Entschaumung	182
Vorschrift für die Steuerstellen	185
Tafel zur Ermittlung der berichtigten Prozente Balling aus den abgelesenen Prozenten und Wärmegraden	186
B. Bestimmung des Zuckergehaltes	194
1. Bei Abwesenheit anderer optisch wirksamer Stoffe	194
2. Bei Anwesenheit von Raffinose	195
3. Bei Anwesenheit von Stärkezucker oder Invertzucker, Bestimmung nach Clerget	196
4. Bei Gegenwart von Raffinose neben größeren Mengen von Invertzucker	196
C. Bestimmung des Gehaltes an Wasser, Trockensubstanz und Nichtzucker	201
D. Bestimmung des Aschegehaltes	202
E. Bestimmung des Invertzuckergehaltes	203
F. Bestimmung des Raffinosegehaltes	204
G. Bestimmung der Farbe	205
H. Bestimmung der Alkalität	205
I. Bestimmung des Kalkgehaltes	206
Verdünnungsmethode	206
5. Dünnsäfte, Rübenrohsäfte	207
A. Bestimmung des spezifischen Gewichtes	207
B. Bestimmung des Zuckergehaltes	207
Gewichtsmethode	208
Verfahren mittels der Substitutionspipette von Plahn und Tafel dazu	208
Maßverfahren	210
Polarisationstafel von Schmitz	212

	Seite
C. Bestimmung des Wasser- und Nichtzuckergehaltes	220
Berechnung des Reinheitsquotienten	221
D. Bestimmung des Aschegehaltes	221
E. Bestimmung des Invertzuckergehaltes	222
F. Bestimmung der Farbe	223
G. Bestimmung der Alkalität	223
Titrierapparat	224
Meßröhre nach Vivien	226
H. Bestimmung des Kalkgehaltes	227
I. Bestimmung des Säuregrades	228
Aufbewahrung von Saftproben	228
6. Absüß- und Ablaufwasser	229
A. Bestimmung des Zuckergehaltes	230
a) Qualitative Prüfung mit Alpha-Naphtol	230
b) Quantitative Bestimmung	231
B. Bestimmung des Wasser- und Nichtzuckergehaltes	231
C. Bestimmung des Aschegehaltes	231
Absüßspindeln	232
7. Zuckerrüben	233
Probenahme	233
Zerkleinerung der Rüben	235
Schnitzelquetschmühle von Kiehle	236
Rübenbreimaschine von Kiehle	236
Rübenbohrmaschine von Keil	237
Stöpselmaschine	238
Breipressen	239
A. Bestimmung des Zuckergehaltes	243
Alkoholverfahren	243
1. Warme Extraktion	243
2. Warme Digestion	248
Wasserverfahren	251
3. Kalte Digestion	251
a) Methode Krüger mit Kugelpipette von Frühling	251
b) Methode Sachs-Le Docte	254
4. Warme Digestion	255
B. Bestimmung des Saftgehaltes	257
C. Bestimmung des Wassergehaltes	259
D. Bestimmung des Invertzuckergehaltes	260
E. Bestimmung des Raffinosegehaltes	260
Saftuntersuchung	261
Hydraulische Laboratoriumspresse	262
Zusammenstellung der Untersuchungsergebnisse	262
Bestimmung des Reinheitsquotienten	263
8. Nasse, ausgelaugte Schnitzel, Preßlinge, Trockenschnitzel, Zuckerschnitzel	263
Ausgelaugte nasse Schnitzel	264
A. Bestimmung des Wassergehaltes	264
B. Bestimmung des Zuckergehaltes	264
Trockenschnitzel	265
A. Bestimmung des Wassergehaltes	265
B. Bestimmung des Zuckergehaltes	265
1. Wässrige Digestion	265
2. Alkoholische Digestionsextraktion	266

	Seite
Zuckerschnitzel	267
A. Bestimmung des Wassergehaltes	268
B. Bestimmung des Zuckergehaltes	268
1. Wässrige Digestion	268
2. Alkoholische Digestionsextraktion	269
9. Scheideschlamm (Preßschlamm)	269
A. Bestimmung des Gehaltes an freiem Zucker	269
B. Bestimmung des Gesamtzuckergehaltes	271
C. Bestimmung der Alkalität	272
D. Bestimmung des Wassergehaltes	273
10. Anhang.	
Die Analyse der Asche von Zuckern, Füllmassen, Säften und Abläufen	273
II. Knochenkohle	279
Allgemeines	279
Ausführung der Untersuchungen	282
A. Bestimmung des Wassergehaltes	282
B. Bestimmung von Kohlenstoff, Sand und Ton	283
C. Bestimmung von kohlenurem Calcium	285
Tafel zur Bestimmung desselben aus dem Volumen der Kohlensäure	289
Tafel über Salzsäurebedarf bei Entkalkung der Knochenkohle	291
D. Bestimmung von schwefelsaurem Calcium	290
E. Bestimmung des Schwefelcalciums	293
F. Bestimmung der organischen Stoffe	295
G. Bestimmung der Entfärbungskraft	296
H. Bestimmung des Phosphorsäuregehaltes	296
Zusammenstellung der Analysenergebnisse	297
III. Wasser	298
Allgemeines	298
Probenahme	300
Ausführung der Untersuchungen	302
Vorprüfung	302
A. Bestimmung des Abdampfdruckstandes (Gesamtrückstand)	304
B. Bestimmung der mineralischen Substanzen und des Glüh- verlustes	305
C. Bestimmung der Kohlensäure	306
Geißlerscher Apparat	306
D. Bestimmung der Kieselsäure, des Eisenoxyds und der Ton- erde, des Kalks und der Magnesia	308
Gebläselampe	310
E. Bestimmung der Schwefelsäure	312
F. Bestimmung der Alkalien	312
G. Bestimmung des Chlors	315
H. Bestimmung der organischen Stoffe	318
I. Bestimmung der salpetrigen Säure	322
K. Bestimmung der Salpetersäure	323
L. Bestimmung des Ammoniaks	326
M. Bestimmung des organischen Stickstoffs	329
N. Bestimmung der Härte	329
O. Bestimmung des gelösten Sauerstoffs	333
P. Bestimmung des Mangans	337
Q. Fäulnisprobe	337

	Seite
Berechnung und Zusammenstellung der Wasseranalyse. Berechnung der für die Reinigung von Kesselspeisewasser erforderlichen Mengen von Soda und gebranntem Kalk . . .	338
IV. Kalkstein	346
A. Bestimmung der Feuchtigkeit	347
B. Bestimmung des in Salzsäure unlöslichen Rückstandes (Sand und Ton)	347
C. Bestimmung des schwefelsauren Calciums	348
D. Bestimmung von Eisenoxyd und Tonerde	348
E. Bestimmung des kohlsauren Calciums	349
F. Bestimmung der Magnesia	352
G. Bestimmung der Alkalien	353
V. Scheidekalk (Gebrannter Kalk, Ätzkalk).	357
A. Bestimmung des Hydratwassers	358
B. Bestimmung von Kieselsäure und Sand	359
C. Bestimmung des schwefelsauren Calciums	360
D. Bestimmung von Eisenoxyd und Tonerde	360
E. Bestimmung des Calciumoxydes	360
Tafel über den Gehalt der Kalkmilch an Ätzkalk	362
F. Bestimmung der Magnesia	363
G. Bestimmung der Alkalien	363
H. Bestimmung der Kohlensäure	363
VI. Saturationsgas	365
Probeentnahme von Gas	366
1. Kohlensäure	367
A. Bestimmung des Kohlensäuregehaltes	367
B. Prüfung auf schweflige Säure	373
C. Prüfung auf Schwefelwasserstoffgas	374
2. Schweflige Säure	374
A. Bestimmung des Schwefligsäuregehaltes	374
B. Prüfung auf Schwefelsäure	376
VII. Soda	378
A. Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes	379
B. Bestimmung des kohlsauren Natriums	379
Normallösungen, Maßanalyse	380
C. Bestimmung des schwefelsauren Natriums	384
D. Bestimmung des Chlornatriums	384
VIII. Ätznatron	386
A. Bestimmung des Wassergehaltes	387
B. Bestimmung von Natriumhydrat u. kohlsaurem Natrium	387
C. Bestimmung des schwefelsauren Natriums	389
D. Bestimmung des Chlornatriums	389
Natronlauge	390
Tafel über den Gehalt reiner Natronlauge bei verschiedenen spezifischen Gewichten	391
Wertbestimmung nach „Graden“	392
IX. Salzsäure	393
Tafel über den Gehalt der wässerigen Salzsäure bei verschiedenem spezifischen Gewicht	394
A. Bestimmung des Chlorwasserstoffgehaltes	395
B. Bestimmung des Schwefelsäuregehaltes	395
C. Bestimmung des Arsengehaltes	396

	Seite
X. Brenn- und Heizstoffe. (Steinkohlen, Braunkohlen, Koks)	398
A. Bestimmung des Wassergehaltes	399
a) Steinkohlen und Koks	399
b) Braunkohlen	400
B. Bestimmung des Aschegehaltes	402
C. Bestimmung des Schwefelgehaltes	403
a) Bestimmung des Gesamtschwefelgehaltes	403
b) Bestimmung des in Form von Sulfaten vorhandenen Schwefels	405
D. Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes mittels Elementaranalyse	406
E. Berechnung des Heizwertes auf Grund der Elementaranalyse	412
XI. Rauch- und Ofengase	415
Allgemeines	415
Ausführung der Untersuchung (Apparat von Orsat)	417
XII. Melasseschlempekohle	423
A. Bestimmung der Feuchtigkeit	424
B. Bestimmung des in Wasser unlöslichen Rückstandes	424
C. Bestimmung der Alkalisalze	425
D. Bestimmung des Chlorkaliums	425
E. Bestimmung des schwefelsauren Kaliums und des Schwefelkaliums	425
a) Bestimmung des schwefelsauren Kaliums	425
b) Bestimmung des Schwefelkaliums	426
F. Bestimmung des kieselsauren und des phosphorsauren Kaliums	426
G. Bestimmung des kohlensauren Kaliums	427
H. Bestimmung des kohlensauren Natriums	427
Beispiel, Berechnung und Zusammenstellung der Analyse	427
XIII. Künstliche Düngemittel	431
Allgemeines	431
I. Bestimmung des Stickstoffs	433
Qualitative Vorprüfung	433
A. Bestimmung des Stickstoffs in Form organischer Stoffe (Verfahren nach Kjeldahl)	435
B. Bestimmung des Gesamtstickstoffs (organischer Stickstoff, Ammon- und Salpeterstickstoff) (Verfahren nach Kjeldahl-Jodlbauer)	439
C. Bestimmung des Stickstoffs in Ammoniaksalzen	440
D. Bestimmung des Stickstoffs in Salpetersäuresalzen	441
a) Bestimmung durch Messung des abgeschiedenen Stickstoffoxydgases (Verfahren nach Schlösing-Grandean)	441
b) Bestimmung durch Reduktion der Salpetersäure und Destillation des entstandenen Ammoniaks (Verfahren nach Devarda)	445
II. Bestimmung der Phosphorsäure	446
A. Zitratmethode	449
B. Molybdänmethode	450
III. Bestimmung des Kalis	452
A. Fällung mit Platinchlorid	453
B. Fällung mit Überchlorsäure	455
Ausführung der Untersuchungen	456
1. Blut-, Fleisch-, Horn- und Ledermehl, Fischguano	456
A. Bestimmung der Feuchtigkeit	456
B. Bestimmung des Stickstoffs	456

	Seite
C. Bestimmung der Phosphorsäure	456
D. Bestimmung von Sand und Ton	457
2. Kalkstickstoff. Stickstoffkalk	457
3. Knochenmehl	458
A. Bestimmung der Feuchtigkeit	458
B. Bestimmung des Stickstoffs	458
C. Bestimmung der Phosphorsäure, sowie des Sand- und Ton- gehaltes	459
4. Knochenkohle und deren Abfall, Knochenasche, präzipitierte Phosphate (Präzipitate), Rohphosphate	459
A. Bestimmung der Feuchtigkeit	460
B. Bestimmung der Phosphorsäure	460
C. Bestimmung des kohlensauen Calciums	461
5. Thomasschlacke	461
a) Bestimmung der Gesamtphosphorsäure	461
b) Bestimmung der wirksamen Phosphorsäure	461
6. Superphosphate	463
I. Reine Superphosphate	464
A. Bestimmung der Feuchtigkeit	464
B. Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure	464
C. Bestimmung der unlöslichen Phosphorsäure	465
II. Ammoniak-Superphosphate	465
A. Bestimmung des Wassergehaltes	465
B. Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure	465
C. Bestimmung des Stickstoffs	465
III. Salpeter-Superphosphate	465
A. Bestimmung des Wassergehaltes	465
B. Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure	465
C. Bestimmung des Stickstoffs	466
VI. Ammoniak-Salpeter-Superphosphate	466
A. Bestimmung des Wassergehaltes	466
B. Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure	466
C. Bestimmung des Ammoniakstickstoffs	466
D. Bestimmung des Salpeterstickstoffs	467
V. Superphosphate mit organischem Stickstoff	467
7. Salpeter	467
I. Chilesalpeter	467
A. Bestimmung der Feuchtigkeit	468
B. Bestimmung des Stickstoffs	469
C. Bestimmung des Gehaltes an organisch. Verunreinigungen, Sand und Ton	469
D. Bestimmung des schwefelsauen Calciums	469
E. Bestimmung des Chlornatriums	470
F. Bestimmung des Perchlorats	470
II. Kalksalpeter (Norgesalpeter)	471
A. Bestimmung des Wassergehaltes	471
B. Bestimmung des Stickstoffgehaltes	471
8. Schwefelsaures Ammonium	472
9. Kalisalze	472
I. Kalirohsalze	473
II. Kalimischdünger	473
10. Scheideschlamm (Preßschlamm).	474
A. Bestimmung des Wassergehaltes	474
B. Bestimmung des kohlensauen Calciums	474

	Seite
C. Bestimmung des Phosphorsäuregehaltes	474
D. Bestimmung des Kaligehaltes	475
E. Bestimmung des Stickstoffgehaltes	475
Tafel: Durchschnittsgehalt der künstlichen Düngemittel	476
XIV. Zuckerrübensamen	478
Deutsche Normen	479
Wiener Normen	480
A. Bestimmung der Keimfähigkeit	485
B. Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes	488
C. Bestimmung der fremden Bestandteile	488
XV. Melassefutter	489
A. Bestimmung der Feuchtigkeit	491
B. Bestimmung des Zuckergehaltes	491
C. Bestimmung des Fettgehaltes	493
D. Bestimmung des Gesamtstickstoffgehaltes	497
E. Bestimmung des Reinproteins	498
F. Bestimmung des Gehaltes an Melasse	498
XVI. Futterzucker	500
Anhang	502
I. Untersuchung von Glykose- und Invertzuckerfabrikaten	502
I. Glykosefabrikate	502
A. Bestimmung der Glykose	503
1. Bei Abwesenheit optisch-aktiver und anderer reduzierender Stoffe	503
2. Bei Anwesenheit von Dextrin	504
3. Bei Anwesenheit von Rohrzucker	505
B. Bestimmung des Dextrins	505
1. Bei Abwesenheit von Rohrzucker	505
Tafel zur Ermittlung der Glykose aus den gewichtsanalytisch bestimmten Kupfermengen	506
2. Bei Anwesenheit von Rohrzucker	509
C. Bestimmung des Rohrzuckers	510
Berechnung der theoretischen Polarisation von Glykosepräparaten	513
II. Invertzuckerfabrikate	513
A. Bestimmung des Invertzuckers	514
1. Bei Abwesenheit anderer reduzierender Stoffe	514
2. Bei Abwesenheit von Rohrzucker	514
B. Bestimmung des Rohrzuckers	514
Tafel zur Ermittlung des Invertzuckers aus den gewichtsanalytisch bestimmten Kupfermengen	515
III. Gemische von Glykose- und Invertzuckerfabrikaten	518
A. Bestimmung von Glykose und Invertzucker	518
B. Bestimmung des Rohrzuckers	521
C. Bestimmung des Dextrins	522
Berechnung der theoretischen Polarisation	523
II. Reagenzien und titrierte Flüssigkeiten, ihre Bereitung und Prüfung	524
1. Reagenzien 524. — Äther 524. — Ätznatron 524. — Ätzkali 524. — Alizarin 524. — Alkohol 525. — Ammoniak 525. — Ammoniumcarbonatlösung 525. — Ammoniumnitrat 525. — Ammoniumoxalatlösung 525. — Ammoniumzitratlösung 525. — Barytwasser 525. — Bleiacetatlösung, neutrale 526. — Bleiessig	

526. — Bleipapier 526. — Bleiwasser 526. — Brom 526. — Bromwasser 526. — Calciumnitrat 526. — Chlorammoniumlösung 526. — Chlorbaryumlösung 527. — Cochenilletinktur 527. — Eisenchlorürlösung 527. — Essigsäure 527. — Fehlingsche Kupferlösung 527. — Ferrocyankalium (gelbes Blutlaugensalz) 527. — Jodkalium 527. — Jodsäurestärkepapier 527. — Jodzinkstärkelösung 528. — Kalilauge zu Orsats Apparat 528. — Kaliumchromat, gelbes 528. — Knochenkohle, extrahierte (Reinigungskohle) 528. — Kongorot 528. — Kupferchlorürlösung zu Orsats Apparat 528. — Lakmoid (Resorcinblau) 528. — Lackmustinktur 528. — Lackmuspapier 529. — Magnesia, gebrannte 529. — Magnesiemischung 529. — Manganchlorür 529. — Methylorange 529. — Molybdänlösung 529. — Natriumcarbonat 529. — Natriumcarbonatlösung 530. — Natriumnitrat 530. — Natriumphosphatlösung 530. — Natronlauge für Stickstoffbestimmung 530. — Jodkaliumhaltige Natronlauge 530. — Oxalsäure 530. — Phenacetolin 530. — Phenolphthaleinlösung 531. — Phenolschwefelsäure 531. — Phosphorsäureanhydrid 531. — Platinchlorid 531. — Pyrogallussäure zu Orsats Apparat 532. — Quecksilberkaliumjodidlösung 532. — Rohrzucker, chemisch reiner 532. — Rosolsäurelösung 532. — Salpetersäure 532. — Salzsäure 532. — Schwefelkaliumlösung 533. — Schwefelsäure, konzentrierte 533. — Schwefelsäure, verdünnte 533. — Schwefelwasserstoffwasser 533. — Silbernitratlösung 533. — Soldainis Kupferlösung 534. — Stärkelösung 534. — Tonerdehydrat 534. — Überchlorsäure 534. — Wasser, destilliertes 534. — Zinkstaub 534. — Zinnchlorür 535. — 2. Normalflüssigkeiten und titrierte Lösungen 535. — Calciumnitratlösung 535. — Chlorammoniumlösung 535. — Chlorbaryumlösung 535. — Indigolösung 535. — Kaliumbichromatlösung 535. — Kaliumnitratlösung 535. — Kaliumpermanganatlösung 536. — Natriumnitratlösung 536. — Natriumthiosulfatlösung 536. — Natronlauge 536. — Oxalsäurelösung 536. — Quecksilberlösung nach Sachsse 537. — Salzsäure 537. — Schwefelsäure 538. — Seifenlösung 538. — Silbernitratlösung 539.	
III. Tafeln	540
Tafel des metrischen Maß- und Gewichtssystems 540. — Tafel der Dichte des Wassers bei verschiedenen Temperaturen 542. — Tafel der Dichte der atmosphärischen Luft 542. — Tafel der Elemente und Atomgewichte 543. — Tafel der Äquivalentgewichte 544. — Tafel der Indikatoren zur Maßanalyse 545. — Tafel zur Berechnung gesuchter Stoffe aus den gefundenen 546. —	
Alphabetisches Sachregister	554

I.

Zucker und zuckerhaltige Stoffe.

Allgemeines.

Die mit dem gemeinsamen Namen „Zucker“ bezeichneten organischen Substanzen gehören nach ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften zu den sogenannten Kohlenhydraten, einer sehr wichtigen Gruppe von Körpern, welche, in vielen Beziehungen einander ähnlich, meistens im Pflanzenreich vorkommen, hier häufig den größeren Teil der Trockensubstanz ausmachen und, wie die Zellulose, das eigentliche Baumaterial der Pflanze bilden. In geringerer Menge finden sich Kohlenhydrate auch im tierischen Körper.

Die Kohlenhydrate enthalten nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, letztere beiden Elemente im Atomverhältnis 2:1, wie das Wasser, was die Benennung Kohlenhydrat auszudrücken versucht. Nur einige erst in neuerer Zeit dargestellte Abkömmlinge der eigentlichen Kohlenhydrate weisen ein etwas anderes Atomverhältnis auf.

Die in früherer Zeit bekannten Kohlenhydrate enthielten im Molekül immer sechs Kohlenstoffatome oder ein Vielfaches hiervon; die in den letzten Jahrzehnten außerordentlich ausgedehnten Untersuchungen dieser Körperklasse haben jedoch auch andere Substanzen kennen gelehrt, welche weniger oder mehr als sechs Kohlenstoffatome enthalten und trotzdem ihren sonstigen Eigenschaften nach zweifellos zu jenen gehören, andererseits sind wieder Körper bekannt, welche eine gleiche oder ähnliche Zusammensetzung besitzen, ohne daß sie zu jenen gerechnet werden dürfen, so daß für die Bestimmung des Begriffs Kohlenhydrat jetzt noch andere Rücksichten als nur die atomistische Zusammensetzung, nämlich allgemeine charakteristische Eigenschaften nötig sind.

Man teilt die Kohlenhydrate in die Monosaccharide, die Di-, Tri-, Tetra- und Polysaccharide ein. Die ersteren sind einfache Kohlenhydrate, welche nicht weiter zerlegt werden können, ohne daß die Spaltungsprodukte den Charakter eines Kohlenhydrats

einbüßen; die anderen sind zusammengesetzte, und zwar, wie der Name andeutet, aus zwei, drei, vier oder vielen Molekülen einfacher Kohlenhydrate, in welche sie auch durch geeignete chemische Reaktionen gespalten werden können. Je nach der Anzahl der im Molekül enthaltenen Kohlenstoffatome unterscheidet man unter den Monosacchariden die Bi- oder Diosen, Triosen, Tetrosen, Pentosen, Hexosen, Heptosen usw., je nach der Natur die Aldosen und Ketosen, d. h. der Klasse der Aldehyde oder Ketone zugehörig. So haben wir beispielsweise Aldo- und Ketopentosen, Aldo- und Ketoheptosen usw.

Nur die Monosaccharide mit 6 Kohlenstoffatomen und demgemäß auch die aus diesen aufgebauten Glieder der übrigen Klassen mit 12, 18 und 24 Kohlenstoffatomen werden gewöhnlich als eigentliche Zucker bezeichnet.

Übersicht über die wichtigsten Kohlenhydrate.

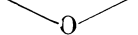
Monosaccharide	Disaccharide, $C_{12}H_{22}O_{11}$	Trisaccharide, $C_{18}H_{32}O_{16}$	Polysaccharide, $(C_6H_{10}O_5)_n$
Pentosen, $C_5H_{10}O_5$	Saccharose	Raffinose	Stärke
Arabinose	Maltose		Dextrin
Hexosen, $C_6H_{12}O_6$	Laktose		Inulin
Aldohexosen:	Melibiose		Zellulose
Glykose			
Mannose			
Galaktose			
Ketohexosen:			
Fruktose			
Glutose			

Im nachfolgenden sind nur die Zuckerarten der ersten drei Klassen, ausgenommen die Arabinose, berücksichtigt¹⁾. Eine Besprechung der Polysaccharide würde den Rahmen dieser Anleitung überschreiten.

Glykose.

(Glukose, Dextrose, Traubenzucker, Stärkezucker.)

Die Glykose gehört zu der Klasse der Aldohexosen von der Formel $C_6H_{12}O_6 = CH_2OH.(CHOH)_4CHO$. Einigen chemischen Eigenschaften entspricht aber besser die Tollenssche Oxydformel $CH_2.(CHOH)_4CHOH$ oder eine ähnliche. Sie ist im Pflanzenreich



¹⁾ Ausführliches s. Tollens, Kurzes Handbuch der Kohlenhydrate, II. Aufl., Breslau 1898, und v. Lippmann, Die Chemie der Zuckerarten, 3. Aufl., Braunschweig 1904.

außerordentlich weit verbreitet, findet sich aber wohl niemals allein, sondern zugleich mit Fruktose oder Rohrzucker; so in den süßen Früchten, den Weintrauben, in der Zuckerhirse, im Birkensaft, oder mit anderen Stoffen vereinigt in den sogenannten Glykosiden, esterartigen Verbindungen der Glykose, so im Solanin in den Kartoffelkeimen, Salicin in Weiden und Pappeln, Saponin in der Quillajarinde, Amygdalin in den bitteren Mandeln, Coniferin in den Coniferen und vielen anderen, welche durch Einwirkung von Säuren und Fermenten in ihre näheren Bestandteile gespalten werden können.

So spaltet sich das Amygdalin unter Wasseraufnahme in Glykose, Cyanwasserstoff und Benzaldehyd nach der Formel



Im Tierreich findet sich Glykose im Blute und Muskelsaft, aber nur in sehr geringer, im Harn bei der sogenannten Zuckerkrankheit (Diabetes) auch in größerer Menge.

Durch Einwirkung von Säuren und Fermenten entsteht Glykose auch aus vielen anderen zusammengesetzten Zuckerarten, aus Zellose, Stärke und anderen Stoffen. Die Stärke verwandelt sich unter dem Einfluß verdünnter Mineralsäuren bei höherer Temperatur in Glykose (Stärkezucker), daneben entstehen aber auch andere Substanzen, die Dextrine, welche als Übergangs- bzw. Reversionsprodukte der Umwandlung der Stärke in Glykose angesehen werden müssen. Man benutzt diese Reaktion in der Technik zur Darstellung des Stärkezuckers, indem man Stärke mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure, meistens in geschlossenen Gefäßen unter Druck, erhitzt, bis Jodlösung in dem Produkt keine Färbung und Alkohol keine Fällung (Dextrin) mehr gibt. Die freie Säure wird sodann neutralisiert, die Schwefelsäure durch Kreide, die Salzsäure durch Soda; das unlösliche schwefelsaure Calcium wird durch Filtration entfernt und dadurch die Schwefelsäure aus dem Reaktionsprodukt beseitigt, während das Chlornatrium ihm verbleibt. Die Zuckerlösung wird sodann durch Knochenkohle entfärbt, im Vakuum eingedampft und in warmen Räumen zur Kristallisation gebracht. Die erhaltene Kristallmasse wird zentrifugiert und durch Umkristallisieren gereinigt.

Um nicht festen Stärkezucker, sondern Stärkezuckersirup (Bonbonsirup, Kapillärsirup) zu erhalten, unterbricht man die Einwirkung der Säure, wenn Jodlösung nicht mehr Bläuung (Jodstärke), sondern nur noch rote Färbung (Erythrodextrin) hervorruft, und verdampft den neutralisierten und durch Knochenkohle gereinigten Saft auf etwa 82 bis 84° Balling. Außer Säuren verwandeln auch besondere Enzyme (ungeformte Fermente), welche in verschiedenen Pflanzen vorgefunden werden, die Stärke in Glykose; diese Reaktion wird ebenfalls in der Technik zur Darstellung von sehr reiner Glykose benutzt.

Solche erhält man auch durch Erhitzen von Rohrzucker in mit etwas Salzsäure versetztem, starkem Alkohol; nach mehreren Tagen

scheiden sich aus der Lösung Glykosekristalle ab, deren Menge allmählich zunimmt, und die aus der Lösung durch Filtration, Absaugen und Waschen mit Alkohol leicht gewonnen werden können.

Die Glykose kommt wie alle Zuckerarten in drei optisch verschiedenen Modifikationen vor; zwei von diesen drehen die Ebene des polarisierten Lichtes gleich stark, aber entgegengesetzt; man bezeichnet sie mit *d* und *l*, die dritte Modifikation ist optisch inaktiv und wird mit *i* bezeichnet. Diese letztere kann durch Mischung gleicher Anteile der ersten beiden entstehen oder ist durch Eigentümlichkeit des molekularen Baues zu erklären. Man hat demgemäß eine *d*-Glykose, *l*-Glykose und *i*-Glykose. Die Bezeichnung *d* und *l* hat aber nicht immer die Bedeutung der rechts- bzw. linksdrehenden Form. So dreht z. B. die *d*-Glykose zwar rechts und die *l*-Glykose links, aber die *d*-Fruktose links und die *l*-Fruktose rechts.

Nur die *d*-Glykose hat hier Bedeutung und auf sie allein bezieht sich das hier Angeführte. Die *l*-Glykose ist bislang nur künstlich dargestellt worden.

Aber auch die *d*-Glykose existiert wie einige andere Zuckerarten in mehreren Modifikationen, welche sich wesentlich durch die Stärke ihres Rechtsdrehungsvermögens unterscheiden und leicht in die Hauptform übergehen.

Aus einer heiß gesättigten Lösung in absolutem Äthylalkohol kristallisiert die Glykose wasserfrei in harten, sehr feinen und nicht hygroskopischen Nadeln vom Schmelzpunkt 146 bis 147° C; aus Methylalkohol dagegen nach längerer Zeit in dicken, harten, zu Krusten vereinigten, tafelförmigen, aus wässrigem, hochkonzentriertem Sirup in der Wärme in säulenförmigen, zu harten Massen verwachsenen Kristallen.

Das Hydrat $C_6H_{12}O_6 + H_2O$ kristallisiert aus kalter wässriger Lösung in blumenkohlähnlichen Warzen, aus warmer Lösung in großen, durchsichtigen, säulenförmigen Kristallen, aus verdünntem Alkohol in glänzenden sechsseitigen Tafeln. Einen konstanten Schmelzpunkt besitzt das Hydrat nicht; es verliert beim Erwärmen auf etwa 80° langsam sein Wasser und geht in Anhydrid über, welches sich in dem abgeschiedenen Wasser löst.

Das spezifische Gewicht des Anhydrids ist 1,386, das des Hydrats 1,571.

Der Traubenzucker ist wenig süß, sehr leicht löslich in Wasser, in Alkohol um so mehr, je schwächer und heißer dieser ist. 100 Tle. Wasser von 15° C lösen 81,68 Tle. Glykoseanhydrid. Der gewöhnliche Traubenzucker ist rechtsdrehend, sein spezifisches Drehungsvermögen ist abhängig von der Konzentration der Lösung, bei Steigerung der letzteren etwas zunehmend. Ist *p* die Gewichtsmenge Glykose in 100 Gewichtsteilen der Lösung (Gewichtsprozent), so ist nach Tollens das spezifische Drehungsvermögen bei 17° C

des Glykoseanhydrids $[\alpha]_D = 52,50 + 0,018\,796\,p + 0,000\,516\,8\,p^2$,
 des Glykosehydrats $[\alpha]_D = 47,73 + 0,015\,534\,p + 0,000\,388\,3\,p^2$,
 also beim Hydrat für

$p = 5$	$[\alpha]_D = 52,61$		$p = 35$	$[\alpha]_D = 53,79$
$p = 10$	$[\alpha]_D = 52,74$		$p = 40$	$[\alpha]_D = 54,08$
$p = 15$	$[\alpha]_D = 52,90$		$p = 45$	$[\alpha]_D = 54,39$
$p = 20$	$[\alpha]_D = 53,08$		$p = 50$	$[\alpha]_D = 54,73$
$p = 25$	$[\alpha]_D = 53,29$		$p = 55$	$[\alpha]_D = 55,10$
$p = 30$	$[\alpha]_D = 53,53$		$p = 60$	$[\alpha]_D = 55,49$

Unter dem spezifischen Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{20}$ ¹⁾ einer optisch aktiven Substanz versteht man den in Kreisgraden ausgedrückten Betrag α derjenigen Ablenkung des polarisierten Lichtes, welcher sich ergibt, wenn 1 g der betreffenden Substanz zu 1 cm gelöst, in einem 0,1 m langen Rohr bei Anwendung von Natriumlicht (Linie *D* des Spektrums) bei 20° C im Polarimeter beobachtet würde.

Löst man in einem bei 20° C 100 wahre Kubikzentimeter fassenden Maßkolben *c* Gramme der aktiven Substanz in Wasser zur Marke auf und beobachtet man in einem Rohr von *l* Decimetern Länge bei Natriumlicht einen nach rechts oder links gerichteten Drehungswinkel α in Graden des 360teiligen Kreises, so ist das spezifische Drehungsvermögen ausgedrückt durch die Formel

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{100\alpha}{l \cdot c} \text{ } ^2).$$

Löst man dagegen eine gewogene Menge einer aktiven Substanz, bestimmt man die Dichte *d* der Lösung und berechnet hieraus die Gewichtsprocente *p* jener, so ist, da $c = p d$,

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{100\alpha}{l \cdot p \cdot d} \text{ } ^3).$$

¹⁾ Landolt, Das optische Drehungsvermögen, 2. Aufl., Braunschweig 1898.

²⁾ Ist die Beobachtung des Ablenkungswinkels α in einem Apparat mit Ventzkescher Zuckerskala gemacht, so ist der Betrag zur Umrechnung auf Kreisgrade mit 0,347 zu multiplizieren. Hat beispielsweise eine Lösung von 10 g einer aktiven Substanz in 100 ccm in einer Röhre von 200 mm Länge im Polarimeter mit Ventzkescher Skala eine Drehung von + 30,4° ergeben, so berechnet sich das spezifische Drehungsvermögen zu

$$\frac{100 \cdot 30,4}{2 \cdot 10} \cdot 0,347 = 52,74.$$

³⁾ Sind beispielsweise 10 g einer aktiven Substanz zu 100 ccm gelöst, beträgt die Dichte dieser Lösung 1,0380 und die Drehung in einem 200-mm-Rohr im Saccharimeter mit Ventzkescher Skala 30,4°⁰, so ist, da

$$p = \frac{10}{1,0380} = 9,634,$$

die spezifische Drehung

$$\frac{100 \cdot 30,4}{2 \cdot 9,634 \cdot 1,038} \cdot 0,347 = 52,74.$$

Da das Drehungsvermögen der Glykose nach S. 4 von der Konzentration abhängig ist, so läßt sich das Normalgewicht für sie nicht genau feststellen. Unter Normalgewicht versteht man für alle Zuckerarten dasjenige Gewicht, welches, zu 100 wahren Kubikzentimetern bei 20° C gelöst, in einem 2-dm-Rohr im Zuckerpolarimeter 100° Drehung ergibt.

Für die Apparate mit Ventzkescher Skala ist nach dem Konstruktionsprinzip das Normalgewicht für Rohrzucker 26,0 g, bei Anwendung eines 2-dm-Rohres, wahrer Kubikzentimeter und einer Temperatur von 20° C. Durch Multiplizierung mit dem Verhältnis der spezifischen Drehungen des Rohrzuckers (s. Saccharose) und eines anderen erhält man das Normalgewicht für den letzteren. So ergibt sich das Normalgewicht des Glykoseanhydrids, unter Berücksichtigung der angegebenen Formel von Tollens (S. 5),

$$\begin{array}{l} \text{bei 5proz. Lösungen zu } 26 \cdot \frac{66,53}{52,61} = 32,88 \text{ g,} \\ \text{,, 10proz. ,, ,, } 26 \cdot \frac{66,53}{52,74} = 32,79 \text{ g,} \\ \text{,, 20proz. ,, ,, } 26 \cdot \frac{66,49}{53,08} = 32,57 \text{ g,} \\ \text{,, 30proz. ,, ,, } 26 \cdot \frac{66,39}{53,53} = 32,24 \text{ g.} \end{array}$$

Aus diesem Grunde ist also schon bei der Abwägung der zu untersuchenden Substanz auf die größere oder geringere vorhandene Glykosemenge Rücksicht zu nehmen. Im allgemeinen kann man für technische Untersuchungen bei Lösungen bis etwa 15 Proz. Glykose 32,8 g, für solche bis 20 Proz. 32,6 als Normalgewicht gelten lassen.

Bei der Polarisation glykosehaltiger Lösungen entspricht dann, bei Anwendung eines 2-dm-Rohres, 1° Ventzke einem Gehalt

$$\begin{array}{l} \text{von 0,3288 g Glykose bei Lösungen bis 5 Proz.,} \\ \text{,, 0,3279 g ,, ,, ,, 10 ,, usw.} \end{array}$$

und ein Teil Glykose einer Drehung von

$$\begin{array}{l} \frac{100}{32,88} = 3,041^{\circ} \text{ Drehung bei 5proz. Lösung,} \\ \frac{100}{32,79} = 3,05^{\circ} \quad \text{,, ,, 10 ,, ,,} \\ \frac{100}{32,57} = 3,07^{\circ} \quad \text{,, ,, 20 ,, ,,} \\ \frac{100}{32,24} = 3,101^{\circ} \quad \text{,, ,, 30 ,, ,, usw.} \end{array}$$

In Mischungen von Glykoseanhydrid mit Rohrzucker, bei denen das Normalgewicht für den letzteren = 26 g zur Anwendung kommt, dreht 1 Tl. Glykose in Lösungen bis 5 Proz. daran $\frac{26,0}{32,88} = 0,791^{\circ}$, von 5 bis 10 Proz. $0,793^{\circ}$, bei 20 Proz. $0,798^{\circ}$, so daß man für alle Fälle mit $0,8^{\circ}$ rechnen kann.

Frisch und auf kaltem Wege hergestellte Glykoselösungen zeigen die Erscheinung der Multirotation, sie geben bei der Polarisation unmittelbar nach der Auflösung einen etwa um das Doppelte größeren Betrag (Birotaion) als den normalen. Diese Multirotation geht beim Kochen sehr schnell, beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur nur allmählich auf die normale Höhe zurück. Ein Zusatz von Säuren beschleunigt diesen Rückgang, Zusatz von Alkohol verzögert ihn. Ein Zusatz von nur 0,1 Proz. Ammoniak hebt die Birotaion sofort auf, ein größerer vermindert die Drehung erheblich durch chemische Einwirkung.

Die Multirotation, oder richtiger und allgemeiner Mutarotation, der Zuckerarten ist ihrem Wesen nach noch nicht genau bekannt. Während nach einigen Forschern in solchen Lösungen höhere aktive Molekülaggregate allmählich in die normalen niederen zerfallen sollen, nehmen die meisten einen Übergang eines Anhydrids in ein Hydrat oder besonders das Vorhandensein verschiedener stereoisomerer Modifikationen an¹⁾.

Das Drehungsvermögen der Glykose wird durch Alkalien und alkalisch reagierende Stoffe, wie basisches Bleiacetat (Bleieisig), stark vermindert, wahrscheinlich durch chemische Umsetzungen; einige neutrale Salze und Säuren erniedrigen, andere erhöhen es um etwas, Chlorcalcium sogar recht bedeutend. Neutrales Bleiacetat, Natriumsulfat und Natriumphosphat zeigen kaum merklichen Einfluß.

Wird Traubenzucker über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so erleidet er Zersetzung; zunächst entweicht bei 170° C viel Wasser und es entsteht Glykosan, $C_6H_{10}O_5$, eine nicht süße, zerfließliche, rechtsdrehende, aber nicht gärungsfähige Substanz, welche beim Kochen mit Wasser und verdünnten Säuren wieder in Glykose übergeht. Bei höherer Temperatur entweicht wiederum Wasser und unter Aufschäumen und Bräunung tritt Zersetzung ein, deren Produkte Ameisensäure, Essigsäure, Aldehyd, Aceton, Furfuran, Furfurol, Kohlensäure, Kohlenoxyd und andere Stoffe sind, die flüchtig entweichen, während eine braune Masse, Karamel, zurückbleibt. Bei weiterem Erhitzen verkohlt auch diese und verbrennt, bei Luftzutritt, völlig.

¹⁾ Großmann und Bloch, Rotationsdispersion und Mutarotation der Zuckerarten. Zeitschr. d. Vereins d. deutschen Zuckerindustrie 1912, II, S. 37; im nachstehenden stets unter der Bezeichnung „Zeitschrift“ angeführt.

Durch naszierenden Wasserstoff aus Natriumamalgame und verdünnter Säure wird d-Glykose in den Alkohol d-Sorbit $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_4\text{CH}_2\text{OH}$ verwandelt. Oxydationsmittel greifen Glykose energisch an, es entstehen je nach den Umständen d-Glykonsäure $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_4\text{COOH}$, d-Zuckersäure $\text{COOH}(\text{CHOH})_4\text{COOH}$,

Oxalsäure $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$, d-Weinsäure $\begin{array}{c} \text{CH(OH) \cdot COOH} \\ | \\ \text{CH(OH) \cdot COOH} \end{array}$ u. a. Sind die

Oxydationsmittel Salze der Schwermetalle, so erfolgt eine mehr oder minder energische Reduktion derselben zu Metall oder niederen Oxydationsstufen dieser. So wird aus Gold-, Silber-, Platin- und Quecksilbersalzen das entsprechende Metall, aus Kupfersulfat in neutraler Lösung metallisches Kupfer, aus Kupferacetat in neutraler und aus Kupfersulfat in alkalischer Lösung Kupferoxydul, aus alkalischer Wismutnitratlösung Wismut gefällt. Die Glykose wird hierbei zu Glykonsäure, Ameisensäure, HCOOH , Kohlensäure, Oxalsäure, Milchsäure $\text{CH}_3\text{CH(OH)COOH}$ u. a. oxydiert.

Wie auf anorganische, wirkt Glykose auch auf verschiedene organische Stoffe in alkalischer Lösung reduzierend ein, aus Indigblau entsteht unter Entfärbung Indigweiß, aus der gelben Pikrinsäure blutrote Pikraminsäure, aus Orthonitrophenylpropionsäure Indigblau, aus rotem Ferricyankalium gelbes Ferrocyankalium.

Wird wasserfreie Glykose mit festem Ätzkali erhitzt, so erhält man ein Destillat, in welchem Acetylcarbinol (Brenztraubenalkohol, Acetol), $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{OH}$, eine farblose, süßlich riechende Flüssigkeit, enthalten ist. Wässrige Traubenzuckerlösung bildet beim Stehen mit Kali- oder Natronlauge, bei gewöhnlicher Temperatur, unter Sauerstoffaufnahme Milchsäure; daher entsteht letztere bei der Fabrikation des Kolonialzuckers, da der Zucker aus Rohr Glykose enthält, wenn durch Kalkzusatz die Alkalien in Freiheit gesetzt werden. Beim Stehen mit Kalkhydrat wird Glyeinsäure und Saccharin, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$, das Lakton der Saccharinsäure,



gebildet, welches nicht süß und nicht gärunsfähig ist, auch Metallsalze nicht reduziert; beim Stehen mit Barytwasser wird viel Milchsäure gebildet.

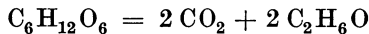
Durch geringe Mengen Alkalien und alkalisch reagierende Stoffe wird d-Glykose zu einem kleinen Teil in d-Fruktose und d-Mannose verwandelt; bei Einwirkung von Bleioxydhydrat oder Bleiessig entsteht nur wenig oder gar keine Fruktose, dagegen viel Glutose.

In eiskalter konzentrierter Schwefelsäure löst sich Glykose ohne Schwärzung auf; es entstehen hierbei unter Wasserabspaltung dextrinartige Kondensationsprodukte und leicht lösliche Sulfosäuren. Bei höherer Temperatur tritt Bräunung, Schwärzung und Zersetzung ein. Salzsäure zersetzt sie bei höherer Temperatur und liefert dabei

Furfurol (Brenzschleimsäurealdehyd), $\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH} \\ | \qquad \diagup \\ \text{CH}=\text{C} \quad \text{O} \\ \qquad \qquad \diagdown \\ \qquad \qquad \text{CHO} \end{array}$, Lävulin-

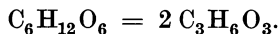
säure, $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (β -Acetylpropionsäure), Ameisensäure, Humusstoffe. Salpetersäure oxydiert neben Oxalsäure und Weinsäure hauptsächlich zu d-Zuckersäure; letztere erhält man auch direkt aus Stärke und Salpetersäure. Mit Kali, Natron, Kalk, Baryt und anderen Metalloxyden liefert Glykose in alkoholischer Lösung meist amorphe, in Wasser lösliche Verbindungen, Glykosate, z. B. mit Kalk $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, CaO ; Bleiessig gibt in alkalischer und größere Mengen Salze enthaltender Lösung ein unlösliches Glykosat, was bei der Klärung glykosehaltiger Substanzen behufs Polarisation zu berücksichtigen ist. Mit einigen Salzen liefert Glykose Doppelverbindungen, so mit Chlorkalium, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, KCl , mit Chlor-natrium, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, NaCl , usw.

Traubenzuckerlösungen unterliegen unter geeigneten Bedingungen der alkoholischen Gärung¹⁾, das ist dem Zerfall, wesentlich in Alkohol und Kohlensäure nach der Gleichung

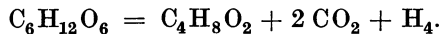


unter dem Einfluß einer Anzahl verschiedener Pilze, von denen die eigentlichen Hefepilze oder Saccharomyceten die wichtigsten sind. Der Träger ihrer Wirkung ist ein bestimmter Gärungserreger, ein Enzym, die sogenannte Zymase, welche auch für sich ohne Anwesenheit der lebenden Hefezellen Gärung erregen kann. Als Nebenprodukte entstehen geringe Mengen von Glycerin, Bernsteinsäure und höhere Alkohole, sogenannte Fuselöle.

Durch ein in saurer Milch, altem Käse usw. enthaltenes Ferment und einige besondere Bakterienarten wird in Lösungen von Traubenzucker Milchsäuregärung hervorgerufen, wobei jener glatt in Gärungsmilchsäure gespalten wird:



Bei der unter dem Einfluß besonderer Spaltpilze bzw. Fermente erfolgenden Buttersäuregärung zerfällt Glykose bei 30 bis 40° C wesentlich in Buttersäure, Kohlendioxyd und Wasserstoff:



Unter der sogenannten schleimigen Gärung versteht man eine noch nicht genau charakterisierte Gärung, bei welcher Glykose-

¹⁾ Über das Wesen und den Verlauf der alkoholischen Gärung gehen die Ansichten der Forscher noch weit auseinander. Ehrlich, Die chemischen Vorgänge bei der Hefegärung. Zeitschrift 1906, S. 1145. Buchner und Meisenheimer, Die chemischen Vorgänge bei der alkoholischen Gärung. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1910, S. 1773; im Auszuge Österreich-Ungarische Zeitschr. f. Zuckerindustrie u. Landwirtschaft 1911, S. 809.

lösungen einen gallertartigen Schleim absondern; man hat diesen auch als Froschlaichsubstanz bezeichnet, welche bisweilen, besonders bei der Verarbeitung unreifer Rüben, in großer Menge auftreten kann. Dieser Schleim soll Dextran, $C_6H_{10}O_5$, enthalten, weshalb diese Gärung auch als Dextransgärung bezeichnet wird.

Durch besondere, im Pflanzen- und Tierreich verbreitete oxydierende Fermente (Oxydasen) wird Glykose in Essigsäure und andere Säuren umgesetzt.

Eine große Anzahl organischer und anorganischer Stoffe wirkt gärungshemmend oder -hindernd, so die freien Fettsäuren: Ameisensäure, Buttersäure, Valeriansäure u. a., ferner Formaldehyd (Formalin), Chloroform, Petroleum, Campher, Schwefelkohlenstoff, schweflige und salpetrige Säure, eine Anzahl Metallverbindungen, vor allem die Salze des Quecksilbers (Quecksilberchlorid oder Sublimat), die Alkalien und Erdalkalien und deren Salze.

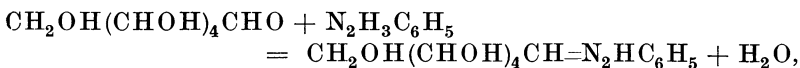
Zum qualitativen Nachweis der Glykose kann man sich einer Reihe von Reaktionen bedienen, welche aber allgemein für die meisten Zuckerarten gültig und daher nur in den Fällen brauchbar sind, wo es sich überhaupt nur um die Ab- oder Anwesenheit solcher oder von vornherein um eine ganz bestimmte Zuckerart handelt.

Hierher gehören die bereits erwähnten Reaktionen gegen Indigolösung, Pikrinsäure, Orthonitrophenylpropionsäure. Mit Pikrinsäure sollen sich noch 0,004 Proz. Glykose erkennen lassen, wenn man 5 ccm der zu untersuchenden Lösung mit 5 ccm kalt gesättigter Sodalösung und 2 ccm kalt gesättigter Pikrinsäurelösung aufkocht, wobei die Färbung aus Gelb durch Orange und Rubinrot nach Dunkelrot übergeht. Es entsteht Pikraminsäure.

Diphenylamin in eisessig-salzsaurer Lösung gibt beim Erhitzen in kochendem Wasserbade schön tiefblaue Färbung.

Außerordentlich empfindlich ist die Reaktion mit α -Naphthol, welches in frisch bereiteter alkoholischer Lösung mit wenig Glykose-lösung und 1 bis 2 ccm konzentrierter Schwefelsäure eine intensiv violette Färbung gibt. Sehr scharf ist die Reaktion mit Benzoylchlorid, welches, selbst mit sehr geringen Mengen Glykose enthaltender Lösung und Natronlauge geschüttelt, einen flockigen Niederschlag von Glykose-tetra-benzoat liefert.

Durch Einwirkung von Phenylhydrazin (1 Vol. desselben, 1 Vol. Essigsäure von 50 Proz., 3 Vol. Wasser oder einer Mischung von salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat) auf Glykose in der Kälte entsteht kristallinisches Glykosephenylhydrazon,



welches durch Waschen mit Äther, Lösen in wenig heißem Alkohol und Wiederausfällen mit Äther in farblosen, feinen Nadeln oder Tafeln vom Schmelzpunkt 144^0 bis 146^0 rein gewonnen werden kann.

Mannose.

Ihr Vorkommen als solche in der Natur ist ein sehr beschränktes, dagegen sind anhydridartige Kondensationsprodukte, die Mannane, weit verbreitet, welche beim Kochen mit verdünnten Säuren Mannose liefern. In den Kolonialmelassen findet sie sich häufig, sie ist aber kein Naturprodukt, da das Zuckerrohr keine Mannose enthält, sondern durch Einwirkung von Alkalien auf die im Saft enthaltene Glykose und Fruktose infolge molekularer Umlagerung entstanden (S. 8).

Man erhält sie durch Oxydation des Mannits mit Salpetersäure, besser durch Kochen von Steinnuß- oder Johannisbrotsamen u. a. mit Salzsäure.

Die Mannose kristallisiert in kleinen Kristallen, schmeckt angenehm süß, ist leicht löslich in Wasser und verdünntem Alkohol. Ihre wässrige Lösung besitzt anfangs eine starke Multirotation, und zwar zunächst eine starke Linksdrehung, welche allmählich in die Rechtsdrehung $[\alpha]_D^{20} = +14,36$ übergeht.

Durch Natriumamalgam wird sie zu Mannit reduziert; durch Hefe völlig vergärt. Mit Phenylhydrazinacetat liefert sie schon in der Kälte nach kurzer Zeit das in Wasser schwer lösliche, bei 186 bis 188° schmelzende Mannose-Phenylhydrazon, wodurch sie neben anderen Zuckerarten erkannt werden kann. Mit überschüssigem Phenylhydrazin in der Wärme liefert sie dasselbe Osazon wie die Glykose. Mannose reduziert Metallsalzlösungen.

Galaktose.

Ihr Vorkommen als solche in der Natur ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt, dagegen findet sie sich als Glykosid im Digitonin u. a. Sie entsteht bei der Hydrolyse des Milchzuckers neben Glykose, und der Raffinose neben Invertzucker.

Als anhydridartige Körper, welche beim Erhitzen mit Säuren Galaktose allein oder neben anderen Zuckerarten liefern, sind die in der Natur verbreiteten Galaktane anzusehen.

Zur Darstellung dient der Milchzucker (s. d.). Die Galaktose kristallisiert aus Wasser als Hydrat, $C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$, aus starkem Alkohol wasserfrei; ersteres schmilzt bei 118 bis 120°, das Anhydrid bei 168°. Die Galaktose ist wenig süß, leicht löslich in Wasser, reduziert Metallsalze, ist rechtsdrehend und zeigt Multirotation; ihr spezifisches Drehungsvermögen ist abhängig von der Konzentration und Temperatur und beträgt innerhalb der Grenzen $p = 5$ bis 35 und $t = 4$ bis 40:

$$[\alpha]_D = +83,883 + 0,0785 p - 0,209 t,$$

so daß sich für $t = 20^\circ$

$$\begin{array}{ll} \text{und } p = 10: & p = 20: \\ [\alpha]_D^{20} = +80,49 & = +81,27 \end{array}$$

berechnet

Naszierender Wasserstoff reduziert sie zu Dulcit, $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_4\text{CH}_2\text{OH}$, Oxydationsmittel wie die Halogene oxydieren zu Galaktonsäure, $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_4\text{COOH}$, Salpetersäure wesentlich zu Schleimsäure, $\text{COOH}(\text{CHOH})_4\text{COOH}$. Galaktose ist gärfähig und liefert mit Phenylhydrazin in der Kälte ein Hydrazon vom Schmelzpunkt 158° , mit Phenylhydrazin im Überschuß in der Wärme ein Osazon vom Schmelzpunkt 193° .

Fruktose.

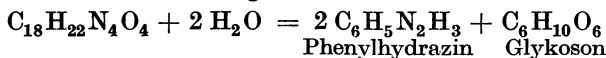
(Fruchtzucker, Lävulose.)

Die Fruktose, $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_3\text{COCH}_2\text{OH}$, ist das wichtigste Glied der Klasse der Ketosen und ist wie jede andere Zuckerart in drei optisch verschiedenen Formen bekannt, als d-, l- und i-Fruktose, von denen aber nur die erstere in der Natur vorkommt und größere Wichtigkeit besitzt.

Die d-Fruktose ist im Pflanzenreich sehr verbreitet, kommt aber nur selten für sich allein vor, sondern meistens gemengt mit Glykose oder Rohrzucker. Sie findet sich in fast allen süßen Früchten und Pflanzensäften, im Honig; im jungen Zuckerrohr soll das Verhältnis von Fruktose : Glykose : Saccharose wie 1 : 1 : 1 sein, in älterem Rohr wie 1 : 2 : 3, in fast reifem Rohr wie 1 : 3 : 82,5. Sie entsteht durch Hydrolyse mancher Pflanzenstoffe, so des Inulins, des Reservestoffs in den Wurzeln bzw. Knollen der Dahlien (Georginen), Helianthusarten, der Zichorie und anderen mehr.

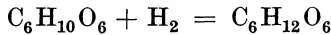
Zur Darstellung werden zerschnittene Dahlienknollen oder Zichorienwurzeln unter Zusatz von Kalkmilch gedämpft und in hydraulischen Pressen abgepreßt, worauf der geklärte Saft in Kühlmachines zum Erstarren gebracht wird. Die schneeartige Masse wird aufgetaut und daraus das Inulin in Zentrifugen abgeschleudert; nach dem Waschen wird es in heißem Wasser gelöst und mit verdünnten Säuren invertiert. Die erhaltene Lösung der Fruktose wird in Vakuumpfannen eingedickt. Oder man invertiert Rohrzuckerlösung mit verdünnter Säure, versetzt die etwa 10proz. Lösung unter starker Abkühlung mit Kalk, filtriert nach kurzer Zeit und läßt in der Kälte das Fruktosat auskristallisieren, schleudert es ab und zerlegt es mit Oxalsäure oder Kohlensäure.

Aus Mannit entsteht d-Fruktose durch Oxydationsgärung, wie sie von einigen Bakterienarten hervorgerufen wird. Sehr bemerkenswert ist die Entstehung von d-Fruktose aus einem Derivat der d-Glykose und der dadurch vermittelte Übergang der beiden Klassen der Hexosen. Das Glykosephenylhydrazon (S. 10) wird durch starke Salzsäure nach der Gleichung

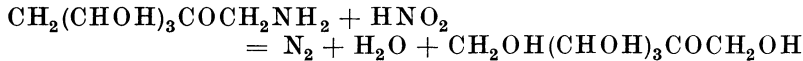


in Phenylhydrazin und Glykosen gespalten, das nach E. Fischer als Aldehyd der d-Fruktose $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_3\text{COCHO}$ anzusehen

ist. Dieses Glykosen geht durch Reduktion mittels Zinkstaubs und Essigsäure gemäß der Gleichung

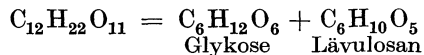


in Fruktose über. Aus dem Glykosephenylosazon entsteht ferner durch Reduktion das Isoglykosamin (Fruktosamin), $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{NH}_2$, aus welchem durch Behandlung mit salpetriger Säure nach der Gleichung



d-Fruktose hervorgeht.

Erhitzt man Rohrzucker rasch auf 160° , so zerfällt er nach der Gleichung



in d-Glykose und Lävulosan, einen anhydridartigen Abkömmling der Fruktose; aus diesem Gemisch läßt sich durch Vergärung die Glykose entfernen, das zurückbleibende unvergärbare Lävulosan ist eine amorphe, farb- und geschmacklose, rechtsdrehende Substanz, welche beim Kochen mit verdünnten Säuren unter Wasseraufnahme reine Fruktose liefert.

Fruktose kristallisiert aus konzentrierten wässerigen oder aus alkoholischen Lösungen in kugeligen Massen oder seideglänzenden Nadeln wasserfrei als Anhydrid vom Schmelzpunkt 95 bis 105° , oder in dichten Warzen und Krusten durchsichtiger Prismen vom spez. Gew. 1,6691, oder in wasserhellen, großen, harten, nicht hygroskopischen Kristallen. Das Hydrat $(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)_2 + \text{H}_2\text{O}$ kristallisiert gleichfalls gut.

Fruchtzucker ist sehr angenehm süß, noch süßer als Rohrzucker, leicht löslich in Wasser und verdünntem Alkohol, fast unlöslich in kaltem, absolutem Äthylalkohol, reichlich löslich in heißem Äthyl- und Methylalkohol, auch, abweichend von fast allen übrigen Zuckerarten, in erheblicher Menge in einem Gemisch aus Äther und Alkohol. Auch siedendes Aceton, welches Glykose nur wenig löst, nimmt Fruktose sehr reichlich auf; sind beide Zuckerarten zugleich vorhanden, so löst sich auf 2 Tle. Fruktose ungefähr 1 Tl. Glykose. Fruchtzucker löst sich ferner leicht in mit Ammoniak gesättigtem Methylalkohol und, abweichend von fast allen übrigen Zuckerarten, ziemlich leicht in mit Ammoniak gesättigtem Äthylalkohol.

Die d-Fruktose ist linksdrehend, das Drehungsvermögen ist aber sehr von Konzentration und Temperatur abhängig und wird von verschiedenen Beobachtern sehr verschieden angegeben. Für einen Temperaturunterschied von je 1°C berechnen Hönlig und Jesser einen Drehungsunterschied von $0,681^\circ$; unter Berücksichtigung der Konzentration geben die Genannten die Formel

$$[\alpha]_D^{20} = -113,9635 + 0,25831 (100 - p)$$

an, welche, wenn $p = 100$, also trockenes Fruktoseanhydrid gedacht wird, $[\alpha]_D = -113,96^0$ ergibt. Die von denselben angegebene, Temperatur und Konzentration gleichzeitig berücksichtigende Formel lautet für $p = 4$ bis 40 und $t = 12$ bis 45:

$$[\alpha]_D^t = -88,13 - 0,2583 p + 0,6714 (t - 20^0),$$

woraus sich für $t = 20^0$

und $p = 5$	$p = 10$	$p = 20$	$p = 30$	$p = 40$
$[\alpha]_D = -88,75$	$-90,04$	$-92,62$	$-95,20$	$-97,79$

berechnet.

Nach Ost ist bei $t = 20^0$ und $p = 1$ bis 30:

$$[\alpha]_D = -(91,90 + 0,111 p),$$

was für

$p = 5$	$p = 10$	$p = 20$	$p = 30$
$[\alpha]_D = -92,45$	$-93,0$	$-94,12$	$-95,23$

ergibt. Parcus und Tollens fanden für $p = 10$ und $t = 20^0$:

$$[\alpha]_D = -92 \text{ bis } 95,5,$$

Rimbach und Weber für $c = 7$:

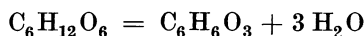
$$[\alpha]_D^{20} = -91,78 \text{ bis } -91,97.$$

Für $c = 13,6845$ und $t = 20^0$ berechnet sich aus den Konstanten des Invertzuckers (s. diesen) die Drehung für Fruktose zu $-94,48$.

Frische, in kaltem Wasser hergestellte Lösungen zeigen Biration, welche beim Erwärmen rasch, nach Zusatz von wenig Ammoniak sofort verschwindet. Durch längeres Erwärmen und unter dem Einfluß von Säuren und anderen Stoffen erleidet die Drehung beträchtliche dauernde Veränderung; Alkohol, Kalk u. a. vermindern sie. Alkalische Bleiacetatlösung erhöht nach Grossmann die spezifische Drehung bei 17^0 C bis auf $+66,7$, Bleinitrat bis auf $+70,5$.

Völlig trockene Fruktose kann ohne Zersetzung bis zum Schmelzpunkt erhitzt werden, feuchte zersetzt sich schon gegen 60^0 unter Abspaltung von Wasser und Kohlensäure. Reine Lösungen vertragen ein Eindampfen auf dem Wasserbade, längeres Erhitzen vertragen auch sie nicht, sie färben sich bald gelb und braun und zeigen dann saure Reaktion; Reduktions- und Drehungsvermögen nehmen ab.

Werden konzentrierte Fruktoselösungen für sich oder in Gegenwart starker Säuren auf höhere Temperatur und besonders unter hohem Druck erhitzt, so entsteht neben anderen Zersetzungsprodukten unter Wasserabspaltung nach der Gleichung

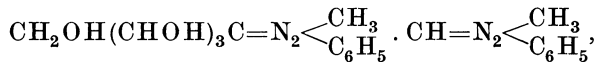


Oxymethylfurfurol.

Wasserstoff aus Natriumamalgam in saurer Lösung reduziert zu d-Mannit und d-Sorbit, verdünnte Salpetersäure oxydiert zu Ameisensäure, Oxalsäure, Glykolsäure CH_2OHCOOH , u. a., aber nicht Zuckersäure; Chlor und Silberoxyd oxydieren wesentlich zu Glykolsäure. Alkalien sowie Ammoniak, Kalk, Baryt wirken schon in der Kälte, rasch und tiefgreifend beim Erwärmen auf Fruktose ein, es entstehen l-Milchsäure, Saccharin u. a. Durch den Einfluß kleiner Mengen von Alkali wird unter Bildung von organischen Säuren die Fruktose in d-Glykose, Mannose und einige andere Aldosen umgewandelt. Durch Bleioxydhydrat oder Bleiessig erfolgt eine Umlagerung in Glucose. Kleine Mengen von Mineralsäuren bewirken beim Erwärmen keine Zerstörung, wohl aber eine Abnahme der Drehung durch Bildung von dextrinartigen Kondensationsprodukten, von denen das Lävulosin isoliert wurde, welches durch Hydrolyse mittels verdünnter Säuren wieder in Fruktose verwandelt werden kann.

Mineralsäuren in konzentriertem Zustande wirken rasch zerstörend unter Bildung von Humusstoffen, in verdünnterem Zustande und in der Wärme unter Bildung von Ameisensäure, Furfurol, wenig Kohlensäure, Lävulinsäure.

Mit Phenylhydrazin gibt d-Fruktose in der Kälte ein Hydrazon, $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_3\text{C}(\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{OH}$, das mit dem Reagens im Überschuß schon bei geringer Temperaturerhöhung in dasselbe Osazon verwandelt wird, welches aus d-Glykose entsteht. Für die d-Fruktose höchst charakteristisch ist das aus ihr und Methylphenylhydrazin entstehende Fruktose-Methylphenylosazon,



das aus heißem Alkohol in gelbroten Nadeln vom Schmelzpunkt 158° kristallisiert.

Dieses Osazon kann sich aus Glykose nicht bilden, da die sekundären aromatischen Hydrazine nicht imstande sind, die Gruppe $-\text{CHOH}.\text{COH}$ der Aldosen zur Glykosongruppe $-\text{COCO}$ zu oxydieren, was sie bei der Gruppe $-\text{COCH}_2\text{OH}$ der Ketosen leicht vermögen.

Beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Fruktose und Ätzkali oder Ätznatron fallen weiße, flockige Niederschläge von Kalium- bzw. Natriumfruktosat, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{KO}_6$ oder $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NaO}_6$, aus.

Ein Gemisch mehrerer Kalkfruktosate erhält man beim Eintragen von Kalkhydrat in verdünnte Fruktoselösung unter starker Kühlung in kristallinischer Form; Baryumfruktosat fällt aus einer Lösung von Fruktose und Barythydrat durch Zusatz von Alkohol aus.

Bleiessig fällt aus Fruktoselösungen bei Gegenwart von Salzen Bleifruktosat, nicht aber neutrales Bleiacetat in neutraler Lösung. Ganz besonders hat die Fruktose die Neigung, aus neutralen oder alkalischen Lösungen durch Bleiessig bei Gegenwart von Salzen solcher Säuren mit in den Niederschlag einzugehen, welche unlösliche

Bleisalze geben. Da Bleicarbonat bei Gegenwart von wenig Fruktose in Natriumcarbonat löslich ist, so läßt sich aus einer mit Bleiessig behufs Klärung zur Polarisierung versetzten Fruktoselösung (und daher auch Invertzuckerlösung) der Überschuß des Bleisalzes nicht durch Natriumcarbonat, auch nicht durch Natriumsulfat, sondern nur durch Dinatriumphosphat (gewöhnliches phosphorsaures Natron) entfernen.

Fruchtzucker vergärt sehr leicht und rasch, mit gewöhnlicher Bier- und Weinhefe aber angeblich langsamer als Glykose. Die Produkte der alkoholischen Gärung sind dieselben wie bei dieser.

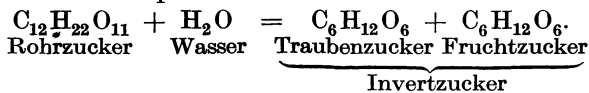
Zur qualitativen Erkennung der Fruktose dienen dieselben Reaktionen, wie bei der Glykose angegeben. Handelt es sich um Feststellung der ersteren neben dieser, so ist mit Vorteil der Versuch der Darstellung des charakteristischen Methylphenylosazons anzustellen. Die Fruktose (und auch andere Ketosen) gibt mit Resorcin und starker Salzsäure beim Erwärmen eine schön eosinrote Färbung; beim Erkalten entsteht ein roter, amorpher, in Alkohol mit intensiv roter Farbe löslicher Farbstoff; zur Ausführung der Reaktion versetzt man die verdünnte zu prüfende Lösung mit 1 Vol. rauchender Salzsäure, fügt dazu eine geringe Menge einer Lösung von 0,5 g Resorcin in 30 ccm Wasser und 30 ccm konzentrierter Salzsäure, und erwärmt das Gemisch vorsichtig. Mit rauchender Salzsäure und dem doppelten Volum Sesamöl geschüttelt und schwach erwärmt oder der Ruhe überlassen, färben sehr geringe Mengen Fruktose die Mischung rosa. Diese Farbreaktionen sind auf die Abspaltung von Furfurol zurückzuführen.

Fruktose gibt eine schöne Blaufärbung, wenn man zu 5 ccm der Zuckerlösung, die wenigstens 0,03 und höchstens 1 g Zucker enthalten soll, 5 bis 10 ccm einer kalt gesättigten Lösung von Ammonmolybdat hinzufügt und 15 Minuten im Wasserbade auf 40° C erwärmt. (Gegensatz zu Glykose.)

Für die quantitative Bestimmung kommt nur das Reduktionsvermögen gegen Metallsalzlösungen in Betracht, wobei zu berücksichtigen ist, daß reine Fruktoselösungen wohl niemals zur Untersuchung gelangen; die Polarisierung allein kann der dabei vorhandenen vielen Fehlerquellen wegen keinen Aufschluß geben.

Invertzucker.

Ein Gemenge aus gleichen Teilen (Molekülen) Traubenzucker und Fruchtzucker heißt Invertzucker. Er entsteht aus Rohrzucker, indem sich dieser durch Einwirkung von Fermenten oder verdünnten Säuren unter gleichzeitiger Aufnahme der Elemente eines Moleküls Wasser (Hydrolyse oder Inversion) in jene beiden Bestandteile spaltet:



Er findet sich teils allein, teils mit Rohrzucker zusammen fertig gebildet in einer großen Anzahl von Früchten und anderen Pflanzenteilen, im Honig u. a. Künstlich stellt man ihn leicht durch Inversion von Rohrzucker dar (daher die Bezeichnung „Invertzucker“), indem man dessen Lösung mit verdünnten Säuren erwärmt.

Obiger Gleichung entsprechend nehmen 342,176 Gew.-Tle. Rohrzucker 18,016 Gew.-Tle. Wasser auf und geben 360,192 Gew.-Tle. Invertzucker. Es gibt also 1 Tl. Rohrzucker 1,052 65 Tle. Invertzucker, und 1 Tl. Invertzucker entsteht aus 0,95 Tln. Rohrzucker.

Die Inversion vollzieht sich um so vollständiger und glatter, je niedriger die Erwärmung gehalten und je kleiner die Menge der angewandten Säure bemessen wird. Die untere Grenze für diese Menge ist bei den verschiedenen Säuren wechselnd, doch genügen in fast allen Fällen zehntel und hundertstel Prozente vom Betrage des zu invertierenden Zuckers. Eine 80proz. Rohrzuckerlösung wird bei 80 bis 95° C innerhalb 30 bis 60 Minuten völlig invertiert durch 0,01 bis 0,02 Proz. Salzsäure, 0,03 bis 0,05 Proz. Schwefelsäure, 0,15 bis 0,25 Proz. Phosphorsäure, 0,2 bis 0,4 Proz. schwefeliger Säure.

Der Invertzucker bildet in reinem Zustande einen angenehm süß schmeckenden, farblosen, im Dunkeln lange unverändert bleibenden Sirup, aus welchem nach einiger Zeit, wenn er dem Lichte ausgesetzt wird, Traubenzucker kristallinisch sich ausscheidet.

Er ist leicht löslich in Wasser und verdünntem, schwer löslich in absolutem Alkohol und zeigt in chemischer Beziehung alle Eigenschaften seiner beiden Bestandteile, des Fruchtzuckers und des Traubenzuckers, im besonderen ihr Verhalten gegen Alkalien und Kalk, sowie die Fähigkeit, reduzierend auf alkalische Kupferoxydlösung einzuwirken.

Was das optische Verhalten des Invertzuckers anbelangt, so hebt die starke Linksdrehung der einen Hälfte, der Fruktose, die ihr entgegenwirkende schwächere Rechtsdrehung der anderen Hälfte, der Glykose, nicht nur vollständig auf, sondern bleibt derart überwiegend, daß dem Gemisch, dem Invertzucker, die Eigenschaft zukommt, die Polarisationsebene nach links zu drehen.

Den diesbezüglichen Eigenschaften der Fruktose entsprechend, ist auch das Drehungsvermögen des Invertzuckers ebenfalls nicht konstant, sondern nimmt mit der Konzentration der Lösungen zu und mit steigender Temperatur in regelmäßiger Weise ab, bis bei 87 bis 88° C das Drehungsvermögen gleich Null wird und bei noch stärkerer Erhitzung in Rechtsdrehung übergeht.

Das spezifische Drehungsvermögen ist beim Prozentgehalt p zwischen 9 und 68 und der Temperatur 20° nach Gubbe:

$$[\alpha]_D^{20} = -19,447 - 0,06068 p + 0,000221 p^2,$$

oder auf die Konzentration c bezogen (c bis 35):

$$[\alpha]_D^{20} = -19,657 - 0,0361 c,$$

nach Hammerschmidt für $c = 1$ bis 14:

$$[\alpha]_D^{20} = -20,07 - 0,041 c,$$

nach Bornträger

für $p = 5$	$[\alpha]_D^{20} = -19,75$	für $p = 30$	$[\alpha]_D^{20} = -21,08$
„ $p = 10$	$[\alpha]_D^{20} = -20,04$	„ $p = 40$	$[\alpha]_D^{20} = -21,53$
„ $p = 15$	$[\alpha]_D^{20} = -20,32$	„ $p = 50$	$[\alpha]_D^{20} = -21,94$
„ $p = 20$	$[\alpha]_D^{20} = -20,58$	„ $p = 60$	$[\alpha]_D^{20} = -22,30$
„ $p = 25$	$[\alpha]_D^{20} = -20,84$		

Aus den Inversionskonstanten einer Normal-Rohrzuckerlösung (s. w. u.) berechnet sich für $t = 20^0$ und $c = 27,369$:

$$[\alpha]_D^{20} = -20,704^1).$$

Salzsäure und neutrale Salze erhöhen das Drehungsvermögen entsprechend ihrer Menge, Kalk und Alkohol vermindern es. Bleiessig fällt aus invertzuckerhaltigen Lösungen mehr Fruktose als Glykose²⁾, so daß die Linksdrehung vermindert, unter Umständen sogar in eine Rechtsdrehung verwandelt wird. Bleiessig und Bleinitrat erhöhen nach Grossmann die spezifische Drehung bis auf + 162,5. Bei der Polarisation ist hierauf Rücksicht zu nehmen und der Bleiessig durch neutrales Bleiacetat zu ersetzen.

Eine wässrige Rohrzuckerlösung von 100⁰ Rechtsdrehung, unter ganz bestimmten, genau einzuhaltenden, später zu erwähnenden Verhältnissen invertiert, zeigt eine Linksdrehung von - 42,66⁰ bei 0⁰ C, welche bei Temperaturerhöhung für je 1⁰ C um 0,5⁰ abnimmt, bei 20⁰ C mithin - 32,66⁰ beträgt. Es sind diese Zahlenwerte von besonderer Bedeutung für die polarimetrische Bestimmung des Invertzuckers sowie auch des Rohrzuckers. Da 26 g Rohrzucker nach der eingangs angegebenen Inversionsgleichung 27,369 g Invertzucker geben, so entsprechen einer Linksdrehung von - 1⁰ Ventzke bei 20⁰ C $\frac{27,369}{32,66} = 0,838$ g Invertzucker und 1 g Invertzucker einer Drehung von $\frac{-32,66}{27,369} = -1,193^0$, aber bei Anwendung des Normalgewichts für Rohrzucker (26 g), z. B. bei der Polarisation invertzuckerhaltiger Rohrzuckerprodukte, 1 Proz. Invertzucker einer Linksdrehung von

$$\frac{-32,66 \cdot 0,26}{27,369} = -0,31^0 \text{ Ventzke}$$

bei 20⁰ C.

¹⁾ Nämlich = $\frac{-32,66 \cdot 100}{2 \cdot 27,369} \cdot 0,347$ für Ventzkesche Skala.

²⁾ Wiley, Zeitschrift 1909, S. 922.

Es ist darauf zu achten, daß alle Inversionspolarisationen bei derselben Konzentration ausgeführt werden, bei welcher die Inversion erfolgt ist, da bei einer Verdünnung vor der Polarisation diese anfangs zu niedrige Werte gibt, welche nur langsam, zuweilen erst nach Tagen, die normale Höhe erreichen.

Invertzucker vergärt mit Bierhefe leicht; 100 Tle. geben rund 48 Tle. Alkohol und 46 Tle. Kohlensäure; die frühere Behauptung, zuerst vergäre fast ausschließlich die Glykose bis etwa zur Hälfte ihres Betrages, worauf erst die Fruktose angegriffen würde, ist dahin richtigzustellen, daß die verschiedenen Hefenarten, sowohl ihrer Natur wie den Versuchsbedingungen nach, auf beide Zuckerarten verschieden zu wirken vermögen; es kann danach tatsächlich bald die eine, bald die andere bevorzugt werden.

Zum qualitativen Nachweis des Invertzuckers bedient man sich fast ausschließlich der Metallreduktionen und vorwiegend der alkalischen Kupferoxydlösungen nach Fehling, oder nach Ost, das ist Kupfersulfat in Kalium-Carbonatlösung und -Bicarbonatlösung, oder nach Soldaini, das ist Kupfercarbonat (oder Kupfersulfat) in Kaliumbicarbonatlösung. Die gleichen Lösungen werden auch zur quantitativen Bestimmung benutzt, daneben zuweilen die Sachsse'sche Quecksilberlösung. Polarimetrisch läßt sich ein Vorhandensein von Invertzucker nur unter gewissen Bedingungen, seine Menge mit Sicherheit überhaupt nicht feststellen, da man über die Größe der nach den verschiedenen Umständen wechselnden Drehung niemals volle Gewißheit besitzt. In Gemischen mit Rohrzucker, wie oft erforderlich, ist eine genaue gewichtsanalytische Bestimmung nur bei sorgfältigem Einhalten bestimmter Mengenverhältnisse und gewisser Versuchsbedingungen und Vorsichtsmaßregeln möglich. Genaue Vorschriften hierüber sind im praktischen Teil angegeben.

Glutose.

Sie entsteht durch molekulare Umwandlung aus d-Glykose, d-Mannose und d-Fruktose durch verdünnte Alkalien oder Bleioxydhydrat. Aus diesem Grunde findet sie sich in Mengen von 1 bis 5 Proz. in manchen Kolonialmelassen, in welchen sie, da sie nicht gärungsfähig ist, im Gärrückstande nachgewiesen werden kann.

Sie ist amorph, leicht in Wasser löslich, von kaum merklichem Drehungsvermögen. Ihr Phenylosazon kristallisiert in Nadeln vom Schmelzpunkt 165°. Ihr Reduktionsvermögen gegen Fehlingsche Lösung ist etwa halb so groß wie das der Glykose.

Saccharose.

(Rohrzucker.)

Sie gehört zur Klasse der Disaccharide der Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ und ist zusammengetreten unter Wasserabspaltung aus den beiden

Hexosen d-Glykose und d-Fruktose, in welche sie auch wieder durch Wasseraufnahme zerlegt werden kann. Während die letztere Reaktion leicht und völlig auf künstlichem Wege durch Erhitzen mit verdünnten Säuren ausgeführt werden kann, ist es noch nicht gelungen, die erstere auf dieselbe Weise zu bewerkstelligen; es ist ein Vorgang, der nur in den Pflanzen auf einem uns bislang unbekanntem Wege, vermutlich durch Wirkung gewisser Enzyme, vonstatten geht.

Da über die Art der Anhydridbildung aus den beiden oben genannten Hexosen noch Zweifel bestehen, so sind die Ansichten über die Strukturformel des Rohrzuckers, wie überhaupt aller Disaccharide, noch ungeklärt.

Der Rohrzucker findet sich in einer großen Anzahl von Familien des Pflanzenreiches. So enthält das Zuckerrohr (*Saccharum officinarum*) im Zustande der Reife 14 bis 26 Proz. Zucker, die reife Zuckerhirse (*Sorghum saccharatum*) 10 bis 18 Proz., die Zuckerrübe (*Beta cycla*) und ihre Abarten 10 bis 20 und mehr Prozent; der Ahorn, die Birke, der Mais, manche Palmenarten und eine ganze Reihe der verschiedenartigsten Früchte enthalten ihn und zum Teil in reichlichen Mengen. Er findet sich stets als ein Bestandteil des Saftes in diesem aufgelöst, und zwar in fast allen Pflanzenteilen, in der Wurzel, im Stamme, in den Blättern, Blüten und Früchten.

Die Verteilung des Zuckers in den Pflanzen ist keine gleichmäßige; im Mark des Zuckerrohrs findet er sich in größerer Menge als in den Knoten, und in diesen in größerer als in der Rinde; in der Zuckerrübe ist er in der Mitte reichlicher vorhanden als im Kopf und Schwanz.

Der Rohrzucker entsteht in der Pflanze zur Zeit der Reife wohl wesentlich aus der Stärke, kann aber auch umgekehrt in letztere übergehen. In den Blättern des Zuckerrohrs soll zuerst Rohrzucker auftreten, aus dem durch Inversion Glykose und Fruktose entstehen, welche in den Stengel abwandern, wo sie zur Zeit der Reife sich wieder in Rohrzucker umsetzen. Auch in der Zuckerrübe nahm man früher das Blatt als das den Rohrzucker bildende Organ an, aus dem er in die Rübe wandern sollte. Nach Forschungen Strakoschs¹⁾ bildet sich zuerst Glykose in den Blättern, dann vielleicht durch enzymatische Reaktion Fruktose, die beide sich dann, ebenfalls unter dem Einfluß von Enzymen, zu Rohrzucker vereinigen. Eine Bildung von Stärke tritt erst später ein; der Rohrzucker wandert dann aus dem Blatte in die Wurzel, nicht aber die Monosaccharide.

Ähnliche Ansichten äußerten Briem und Strohmer²⁾. Diese Bildung von Rohrzucker in den Blättern bestreitet Gutzeit³⁾, der den Übertritt des in den Blättern gebildeten Invertzuckers in

¹⁾ Zeitschrift 1907, II, S. 1057.

²⁾ Österr.-Ungar. Zeitschr. f. Zuckerindustrie 1906, Heft 1.

³⁾ Zeitschrift 1912, II, S. 293

die Wurzel annimmt, wo er sich zu Rohrzucker umwandelte. Ähnliche Ansichten vertritt auch Ruhland¹⁾.

Für die Gewinnung im großen, also für die eigentliche Fabrikation von Zucker, finden nur das Zuckerrohr und die Zuckerrübe allgemeine Verwendung. Dem am längsten bekannten Vorkommen im Zuckerrohr verdankt das daraus erzeugte Produkt den Namen „Rohrzucker“.

Der Rohrzucker kristallisiert in Kristallen des monoklinen Systems und bildet glänzende, im reinen Zustande vollkommen durchsichtige, kurze, schiefe Säulen mit wechselnden und mannigfachen Abstumpfungen der Ecken und Kanten. Fig. 1 zeigt die Grundform, Fig. 2 eine der häufiger auftretenden Kombinationen.

Fig. 1.

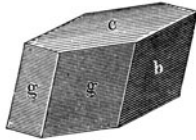
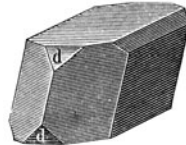


Fig. 2.



Ein Vorhandensein mancher Nichtzuckerstoffe vermag die Form der sich bildenden Zuckerkristalle gelegentlich zu beeinflussen; so tritt bei Gegenwart von Raffinose, welche unter gewissen Umständen mit dem Rohrzucker gemeinschaftlich kristallisiert, sehr häufig eine besonders starke Ausbildung der einzelnen Kristalle in der Längsrichtung, eine nadelförmige oder spießige Kristallisation auf; eine Erscheinung, welche vorzugsweise bei den aus Melasse gewonnenen Zuckern beobachtet wird, da infolge der sonstigen Eigenschaften der Raffinose diese in den Melassen sich anzuhäufen pflegt.

Die Kristalle des Rohrzuckers sind luftbeständig, enthalten kein Kristallwasser und haben die Eigenschaft, beim Zerbrechen im Dunkeln elektrisch zu leuchten.

Der Rohrzucker besitzt einen rein süßen Geschmack; er ist leicht löslich in Wasser, und das Lösungsvermögen desselben wächst mit steigender Temperatur (vgl. hierzu die nachfolgende Tafel 1).

Bei der Auflösung findet, wie bei fast allen Substanzen, eine regelmäßige, wenn auch geringe Zusammenziehung des Volums statt, deren Höchstbetrag nach Plato²⁾ auf 1 kg bezogen bei 57,3 Proz., auf 1 Liter bezogen bei 62,0 Proz. liegt.

In absolutem Alkohol (Äthylalkohol) sowie in wasserfreiem Methylalkohol ist der Rohrzucker fast unlöslich. In verdünnten Alkoholen — Gemischen also aus Wasser und absolutem Alkohol — wächst die Löslichkeit des Zuckers mit der Menge des vorhandenen Wassers.

¹⁾ Zeitschrift 1912, II, S. 1.

²⁾ Zeitschrift 1909, S. 1102.

Tafel I.

Löslichkeit des Rohrzuckers in Wasser (Herzfeld).
(Gesättigte Lösungen.)

Temperatur- grade C	100 T. Lösung enthalten Zucker: Gew.-Proz.	100 T. Wasser lösen Zucker: Gew.-Proz.	1 T. Zucker bedarf zur Lösung Wasser Gew.-Proz.	Spezifisches Gewicht der Zuckerlösung bei 17,5° C
0	64,18	179,2	0,5580	1,314 90
5	64,87	184,7	0,5414	1,319 20
10	65,58	190,5	0,5249	1,323 53
15	66,30	197,0	0,5076	1,328 04
20	67,09	203,9	0,4904	1,332 72
25	67,89	211,4	0,4730	1,337 68
30	68,70	219,5	0,4556	1,342 73
35	69,55	228,4	0,4378	1,348 03
40	70,42	238,1	0,4200	1,353 53
45	71,32	248,7	0,4021	1,359 23
50	72,25	260,4	0,3840	1,365 15
55	73,20	273,1	0,3662	1,371 24
60	74,18	287,3	0,3481	1,377 55
65	75,18	302,9	0,3301	1,384 04
70	76,22	320,5	0,3120	1,390 83
75	77,27	339,9	0,2942	1,397 72
80	78,36	362,1	0,2762	1,404 93
85	79,46	386,8	0,2585	1,412 25
90	80,61	415,7	0,2406	1,419 96
95	81,77	448,6	0,2229	1,467 78
100	82,97	487,2	0,2050	1,435 94

Tafel II.

Löslichkeit von Zucker in Gemischen von Wasser und
Alkohol (Schrefeld).

A. = Gewichtsproz. Alkohol, Z. = Proz. Zucker, M. = Gramm Zucker,
welche je 100 g des Wasser-Alkoholgemisches lösen. Temp. 14° C.

A.	Z.	M.	A.	Z.	M.
0	66,20	195,8	55	32,80	48,40
5	64,25	179,7	60	26,70	36,40
10	62,20	164,6	65	19,50	24,20
15	60,40	152,5	70	12,25	13,90
20	58,55	141,2	75	7,20	7,70
25	56,20	128,3	80	4,05	4,20
30	54,05	117,8	85	2,10	2,10
35	51,25	105,3	90	0,95	0,09
40	47,75	91,3	95	0,15	0,01
45	43,50	76,6	100	0,00	0,00
50	38,55	62,7			

Beim Erkalten einer heiß gesättigten Lösung oder beim Verdunsten und Einkochen einer zuckerhaltigen Flüssigkeit scheidet sich der Zucker in Kristallen aus. Je reiner die Lösung, um so leichter

erfolgt die Kristallisation; die Gegenwart von verändertem Zucker (Invertzucker), von Salzen und organischen Nichtzuckerstoffen erschwert oder verhindert sie.

Besonders scheint die Bildung leicht löslicher Doppelsalze des Zuckers mit den Alkalisalzen und organischen Salzen die Entstehung nicht kristallisierbarer Lösungen (Melassebildung) zu begünstigen.

Das spezifische Gewicht des reinen, kristallisierten Zuckers beträgt, auf die Dichte des Wassers von 4° C bezogen, 1,5879, von 15° C 1,5892. Das spezifische Gewicht wässriger Lösungen ist in der Tafel I bei 17,5° C und in der Tafel V bei 20° C im analytischen Teil angegeben.

Tafel III.

Siedepunkte reiner Zuckerlösungen (Claassen).

Eine reine Lösung von

10 Proz. Rohrzucker	siedet bei	100,1 ° C
20 „ „	„ „	100,3 „
30 „ „	„ „	100,6 „
40 „ „	„ „	101,05 „
50 „ „	„ „	101,8 „
60 „ „	„ „	103,0 „
70 „ „	„ „	105,7 „
75 „ „	„ „	107,0 „
80 „ „	„ „	109,4 „
85 „ „	„ „	113,0 „
90 „ „	„ „	119,6 „

Der Rohrzucker besitzt in kristallisiertem Zustande keinerlei Einwirkung auf den polarisierten Lichtstrahl, seine Lösung hingegen dreht die Polarisationssebene nach rechts. Das spezifische Drehungsvermögen, auf wasserfreien Zucker berechnet, beträgt bei 20° C + 66,5 (Landolt), es ist jedoch nicht ganz konstant, sondern, wenn auch in sehr engen Grenzen, abhängig von der Temperatur und dem Prozentgehalt der bei der Beobachtung angewandten Lösung, und nimmt mit steigender Temperatur um einen geringen Betrag ab¹⁾, mit steigender Verdünnung etwas zu.

Nach Schmitz ist für die Normaltemperatur 20° C und für den Prozentgehalt $p = 5$ bis 65:

$$[\alpha]_D^{20} = + 66,51 + 0,004\ 508\ p - 0,000\ 280\ 52\ p^2.$$

Daraus berechnet sich

für $p = 5$	$p = 10$	$p = 20$	$p = 30$	$p = 40$	$p = 50$
$[\alpha]_D^{20} = + 66,53$	66,53	66,49	66,39	66,24	66,03

Benutzt man ein Glasrohr (mit dem Ausdehnungskoeffizienten 0,000 008) zur Polarisation, so ist, wenn t die beobachtete Temperatur, nach Schönrock

$$[\alpha]_D^{20} = \alpha_D^t + \alpha_D^t\ 0,000\ 461\ (t - 20).$$

¹⁾ Schönrock, Zeitschrift 1900, S. 413; 1901, S. 106; 1903, S. 650. Die Abnahme beträgt bei der Normallösung für je 1° C 0,022° Ventzke.

Das Normalgewicht für die Polarisationsapparate mit Ventzkescher Skala beträgt 26,0 g für die Normaltemperatur von 20° C und wahre Kubikzentimeter.

Dann polarisieren also 26,0 g reiner Zucker in 100 ccm gelöst + 100°; 1° Drehung entspricht demnach 0,26 g Zucker und 1 g Zucker polarisiert $\frac{100}{26} = + 3,846^\circ$.

Die Gegenwart von Alkohol im Lösungsmittel bedingt eine Veränderung der Drehung nicht. Dagegen bewirkt die Anwesenheit von Alkalisalzen, namentlich der Kohlensäure, der Essigsäure und der Schwefelsäure, von Chloralkalien und freien Alkalien sowie von Kalk, Baryt, Strontian u. a. eine Verminderung der Drehung. Die Lösung von basisch essigsaurem Blei, der sogenannte Bleiessig, beeinflusst selbst bei Zusatz des gleichen Volums die Drehung wässriger Zuckerlösungen nicht; alkoholische Lösungen zeigen, infolge der Bildung in Alkohol löslicher Blei-Saccharate, eine gewisse Abnahme der Drehung, die namentlich in konzentrierten und alkoholreichen Lösungen bemerkbar wird.

Trocken auf 100 bis 110° C erhitzt, bleibt der Zucker zunächst unverändert, bei fernerer langsamer Wärmesteigerung schmilzt er bei etwa 160° C, anfangs unzersetzt, zu einer klaren Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer nicht kristallisierten oder amorphen, glasartigen Masse erstarrt, die nach einiger Zeit wieder ein kristallinisches Gefüge annimmt und dadurch undurchsichtig wird.

Erhält man den geschmolzenen Zucker eine Zeitlang auf der Schmelztemperatur von 160°, so zerfällt er ohne Gewichtsverlust in d-Glykose und Lävulosan (S. 14). Erhitzt man Rohrzucker mit wenig Wasser langsam auf 150°, so entsteht eine glasartige Masse; hält man die Temperatur nun längere Zeit auf 160°, so verschwindet allmählich die Rotation und man erhält schließlich einen farblosen, optisch inaktiven Zucker, der bis zu 50 Proz. der angewendeten Zuckermenge beträgt und Fehlingsche Lösung stark reduziert. Vermutlich wird hierbei vom Rohrzucker 1 Mol. Wasser aufgenommen, so daß also Invertzucker entstände; die Fruktose gibt dann bei der hohen Temperatur Lävulosin, einen dextrinartigen Stoff, der beim Erhitzen mit verdünnten Säuren Fruktose liefert. Erhitzt man Rohrzucker in einem Glaskolben unter Luftleere im Ölbad auf etwa 200° und zieht die schwarzbraune Masse mit heißem Methylalkohol aus, so hinterbleibt eine in Wasser lösliche, sehr stark färbende, nicht vergärbare, durch Bleiessig nicht fällbare, geschmacklose Substanz, Saccharan, welche einheitlich zu sein scheint und durch Abspaltung von 2 Mol. Wasser aus 1 Mol. Rohrzucker entstanden ist:



Durch längeres Erhitzen mit verdünnten Säuren wird das Wasser wieder aufgenommen, es entsteht dabei aber natürlich nicht

Rohrzucker, sondern Invertzucker, dessen Bestandteil Fruktose durch die Einwirkung der Säure aber zum größten Teil zerstört wird, so daß wesentlich nur Glykose verbleibt.

Durch eine weitere Steigerung der Temperatur über den Schmelzpunkt hinaus tritt bei 200 bis 210° C völlige Zersetzung des Zuckers ein; unter lebhafter Gasentwicklung bilden sich dunkelbraun gefärbte, bitter schmeckende Produkte, die man Karamel, karamelierten Zucker¹⁾ nennt; bei noch stärkerem Erhitzen wird die sich heftig aufblähende und spritzende Masse schwarz, stößt reichliche Mengen unangenehm riechender, zum Teil brennbarer Gase aus (Kohlenoxyd, Kohlensäure, Aldehyd, Akrolein u. a.) und hinterläßt schließlich eine blasige, glänzende, äußerst harte und sehr schwer verbrennbare Kohle.

Beim Erwärmen neutraler, wässriger Zuckerlösungen findet bis etwa 100° C keine bemerkenswerte Zersetzung statt, darüber hinaus indessen und bei länger andauerndem Erhitzen beginnt ein allmählicher Zerfall unter Bildung von Säure und dunkel gefärbter Produkte. Ein Zusatz von Alkalien wirkt schützend, solange er vorhält.

Beim Erwärmen mit Kalk und mit den verdünnten Lösungen der Alkalien oder kohlensauren Alkalien wird die wässrige Lösung des Rohrzuckers nicht verändert, im besonderen nicht gelb gefärbt oder gebräunt; auch findet beim Erhitzen einer solchen Lösung mit alkalischer Kupferoxydlösung keine Reduktion der letzteren, also keine Ausscheidung von rotem Kupferoxydul statt.

Starke Oxydationsmittel zersetzen den Zucker vollständig. Mit Kaliumpermanganat entstehen Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure; in alkalischer Lösung wird der Zucker dadurch quantitativ zu Kohlensäure und Oxalsäure oxydiert. Beim Erwärmen mit mäßig konzentrierter Salpetersäure ändert sich unter heftiger Reaktion der Rohrzucker in Zuckersäure um, beim Kochen mit Salpetersäure entsteht unter lebhaftem Entweichen roter Dämpfe neben anderen Verbindungen Oxalsäure.

Konzentrierte Schwefelsäure verkohlt den Zucker unter starker Erhitzung und heftiger Entwicklung von schwefliger Säure, Ameisensäure, Kohlensäure und Kohlenoxyd. In ähnlicher Weise zersetzend wirken konzentrierte Salzsäure und Phosphorsäure.

Verdünnte Säuren, auch organische, selbst Kohlensäure invertieren in der Wärme den Rohrzucker (s. Invertzucker, S. 17) rasch²⁾. Die verschiedenen Säuren besitzen aber verschiedene Inversionskraft, sie invertieren bei gleichen Verhältnissen in der-

¹⁾ Die zum Färben von Zucker und anderen Stoffen häufig benutzte sogenannte „Zuckercouleur“ besteht im wesentlichen aus Karamel. Vgl. Ehrlich, Zeitschrift 1909, II, S. 206. Eine Vorschrift zur Herstellung gab Herzfeld, Zeitschrift 1910, II, S. 1017.

²⁾ Vgl. hierzu Schenck, Zeitschrift 1911, II, S. 483.

selben Zeit verschiedene Mengen. Diese letzteren sind bei derselben Molekularkonzentration, d. h. das Molekulargewicht in Grammen ausgedrückt zu 1 Liter gelöst, konstante Zahlen.

Die Inversionskonstanten für 25° C, diejenige der Salzsäure = 100 gesetzt, sind für

Bromwasserstoff . . = 111,40	Zitronensäure . . = 1,72
Salpetersäure . . = 100,00	Armeisensäure . . = 1,53
Schwefelsäure . . = 53,60	Äpfelsäure . . . = 1,27
Oxalsäure = 18,57	Milchsäure . . . = 1,07
Schweflige Säure . = 15,16	Essigsäure . . . = 0,40
Phosphorsäure . . = 6,21	

Auch die Gegenwart der neutralen Salze ist von besonderem Einfluß. Bei starken Säuren, z. B. der Salzsäure, bewirkt ein Zusatz äquivalenter Mengen von Chloriden usw. eine Erhöhung, bei schwächeren Säuren eine Erniedrigung der Inversionsgeschwindigkeit. Zu den schwächeren Säuren in diesem Sinne, d. h. schwach dissoziierten, gehören u. a. die Schwefelsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Essigsäure. Aber nicht alle Neutralsalze verhalten sich gleich; während z. B. neutrales Natriumsulfat die Inversionsgeschwindigkeit der Essigsäure und der Milchsäure stark herabsetzt, wird diese durch Chlornatrium stark erhöht; erhöhend auf die Inversionsgeschwindigkeit der schwefligen Säure wirkt Chlorkalium, aber Kaliumacetat, -tartrat und -zitrat setzen sie sehr stark herab, machen sie in größerer Menge sogar fast gleich Null. Weit energischer als auf verdünnte Lösungen wirken Salze auf hochkonzentrierte oder auf geschmolzenen Zucker¹⁾. So ist z. B. bei Zusatz von 0,4 Proz. Chlorcalcium bei einer Temperatur von 140° C nach 10 Minuten über die Hälfte des Zuckers invertiert, bei Zusatz von 0,2 Proz. sauren Calciumphosphats und der Temperatur 120° sofort bei Erreichung der Temperatur 71 Proz.; ein gleichzeitiger Zusatz von je 0,2 Proz. dieses Phosphats und Chlorcalcium gibt bei 120° sofort 98 Proz. Invertzucker.

Mit den Halogenalkalien bildet der Rohrzucker leicht lösliche Doppelverbindungen, z. B. $C_{12}H_{22}O_{11}$, $NaCl + 2 H_2O$; $2 C_{12}H_{22}O_{11}$, $3 NaCl + 4 H_2O$; $C_{12}H_{22}O_{11}$, $KCl + 2 H_2O$; mit Kalium und Natrium beim Vermischen alkoholischer Zuckerlösungen mit konzentrierter Kali- oder Natronlauge entstehen gelatinöse, nicht süße, in Wasser sehr lösliche und durch Kohlensäure zerlegbare Saccharate $C_{12}H_{21}O_{11}K$ und $C_{12}H_{21}O_{11}Na$. Durch Kochen einer Zuckerlösung mit Barytwasser entsteht ein in barythaltigem Wasser fast unlösliches Baryumsaccharat, $C_{12}H_{22}O_{11}$, BaO . Läßt man eine mit siedend heiß gesättigter Strontianhydratlösung versetzte Zuckerlösung unter zeitweiligem Rühren langsam erkalten, so scheidet sich ein Monostrontiumsaccharat, $C_{12}H_{22}O_{11}$, $SrO + 5 H_2O$, ab; ein Distrontiumsaccharat, $C_{12}H_{22}O_{11}$, $2 SrO$ entsteht, wenn in kochende

¹⁾ Rössing, Chemiker-Zeitung 1905, S. 867.

Zuckerlösung auf 1 Mol. Zucker mehr als 2 Mol. Strontiumhydrat eingetragen werden; dieses Saccharat bildet kristallinische Massen, die in siedendem Wasser schwer löslich, in alkalischen Flüssigkeiten fast unlöslich, in Zuckerlösung leicht löslich sind. Man benutzt die Bildung dieses Saccharats zur Entzuckerung der Melassen. Die Saccharate des Calciums hatten früher zu gleichem Zweck hohe Bedeutung; durch Einrühren von gebranntem Kalk in Zuckerlösungen und Ausfällen mit Alkohol entsteht das Monocalciumsaccharat, $C_{12}H_{22}O_{11}$, CaO, das in Wasser sehr löslich ist; die wässrige Lösung trübt sich beim Erwärmen und zerfällt beim Kochen nach der Gleichung



in unlösliches Tricalciumsaccharat und freien Zucker. Unter geeigneten Bedingungen kann man auch ein anderthalb-basisches Saccharat der Formel $(C_{12}H_{22}O_{11})_2, 3 CaO$ sowie ein Dicalciumsaccharat, $C_{12}H_{22}O_{11}, 2 CaO$, und andere erhalten.

Das Tricalciumsaccharat erhält man auch beim Einrühren von so viel gebranntem Kalk in kalt gehaltene Zuckerlösung von mittlerer Konzentration (6 bis 12 Proz.), daß auf 1 Mol. Zucker etwas mehr als 3 Mol. Kalk kommen. Es ist körnig kristallinisch, läßt sich leicht auslaugen und auswaschen, löst sich in 200 Tln. kalten Wassers, leicht in Zuckerwasser und wird durch dieses allmählich in Monosaccharat und Calciumhydroxyd zerlegt. Bei höherer Temperatur erfolgt ebenfalls Zersetzung, und zwar werden sehr verdünnte Lösungen bei mittleren Wärmegraden langsamer, und erst bei höherer Temperatur ebenso vollständig zersetzt wie konzentrierte. Alle diese Saccharate werden durch Säuren, schon durch die schwache Kohlensäure, in freien Zucker und Metallcarbonate zerlegt. Auch mit anderen Metalloxyden bildet der Rohrzucker Saccharate, so mit Magnesia, Eisenoxyd, Kupferoxyd, Bleioxyd u. a. m.

Die Saccharose ist nicht direkt gärungsfähig, sondern muß erst durch Säuren oder Fermente in Invertzucker verwandelt werden. Bei der alkoholischen Gärung übernimmt das in der Hefe enthaltene Enzym Invertin die Rolle des den Rohrzucker hydrolysierenden Körpers.

Rohrzucker wirkt auf Metallsalze nicht direkt reduzierend, sondern erst nach erfolgter Inversion; auch gibt er mit Phenylhydrazin keine Verbindung. Sein qualitativer Nachweis gelingt durch Farbenreaktionen¹⁾ wie bei der Glykose angegeben, wenn die Anwesenheit anderer Zuckerarten von vornherein ausgeschlossen ist, sonst nur durch Abscheidung in Substanz und die Bestimmung

¹⁾ Rothenfusser, Über den Nachweis von Saccharose in Milch, Wein, Weißbier usw. Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1909, II, S. 135; 1910, I, S. 261; 1912, II, S. 93 u. 558. Man verwendet dazu Diphenylamin in Eisessig-Salzsäurelösung nach besonderen, daselbst angegebenen Vorschriften.

der physikalischen und chemischen Eigenschaften. Die bei der Glykose und Fruktose erwähnten Farbenreaktionen gelten auch für den Rohrzucker. Die quantitative Bestimmung ist durch Polarisation, das spezifische Gewicht oder durch Umwandlung in Invertzucker und Bestimmung des letzteren zu erreichen. Die Vorschriften hierfür sind eine Hauptaufgabe der vorliegenden Anleitung.

Maltose.

(Malzzucker, Maltobiose, Ptyalose, Cerealose.)

Sie scheint im Pflanzenreich ziemlich weit verbreitet zu sein, ist aber bisher nur in wenigen Fällen als Substanz abgeschieden und mit Bestimmtheit nachgewiesen worden. Daß sie im käuflichen, mit starken Mineralsäuren hergestellten Stärkezucker und Stärkesirup vorkomme, ist von manchen Chemikern behauptet, von anderen aber bezweifelt oder verneint; es ist dies eines der umstrittensten Kapitel der Chemie der Kohlehydrate und von grundlegender Bedeutung für die Analyse der Stärkesirupe¹⁾.

Die Maltose ist ein Umwandlungsprodukt des Stärkemehls und entsteht, wenn man dieses in mit Wasser verkleistertem Zustande bei einer Temperatur von etwa 50° C mit einem wässrigen Auszuge von Malz behandelt. Dabei geht das Stärkemehl zunächst in Dextrin, dann erst dieses in Maltose über. Die Ursache der Umwandlung ist ein Enzym, die Diastase, welche beim Malzen (Keimen) des Getreidekornes aus dessen stickstoffhaltigen Bestandteilen sich bildet und, in Wasser löslich, in den wässrigen Auszug übergeht. In ähnlicher Weise wirken auch einige andere Fermente, so das Enzym des Speichels, das Ptyalin, woher die Bezeichnung Ptyalose für Maltose. Schwache organische Säuren, z. B. Oxalsäure, hydrolysieren die Stärke zu einem Gemisch von Glykose und Maltose²⁾.

Die Maltose besitzt die Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ und kristallisiert aus konzentrierten Lösungen als Hydrat, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$, in feinen, weißen, kugelig zusammenschießenden Nadeln von süßem Geschmack und dem spez. Gew. 1,620. Sie ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Methylalkohol.

Beim Erwärmen an der Luft entweicht das Kristallwasser bei 100 bis 110° C, doch tritt schon bei dieser Temperatur Bräunung und Zerfall des Zuckers ein. Das Anhydrid ist amorph und so hygroskopisch wie Chlorcalcium.

Mit Ammoniak und Alkalien zusammengebracht, färben sich, namentlich beim Erwärmen, Maltoselösungen gelb bis braun und

¹⁾ Vgl. hierzu die Literatur in Lippmann, Chemie der Zuckerarten, 3. Aufl., S. 1461, sowie v. Raumer, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.-u. Genußm. 1905, 1, 725, und Rössing, Chem.-Ztg. 1905, S. 867.

²⁾ Ost, Zeitschr. f. angew. Chem. 1904, S. 1663.

zersetzen sich dann unter Bildung saurer Produkte (Milchsäure); mit verdünnten Mineralsäuren erwärmt, werden sie invertiert, aber schwerer als Rohrzucker, und geben nur Glykose, bei langdauerndem Erhitzen braune Huminstoffe.

Bei Oxydation durch Salpetersäure entsteht Zuckersäure.

Alkalische weinsteinsäure Kupferoxydlösung wird durch eine wässrige Lösung von Maltose beim Erwärmen unter Ausscheidung von rotem Kupferoxydul reduziert, eine neutrale Lösung von essigsaurem Kupferoxyd (Barfoëdsches Reagens) hingegen bleibt unzersetzt. Durch das letztere Verhalten unterscheidet sich Maltose vom Traubenzucker, welcher auch aus dieser essigsauren Kupferoxydlösung unter Reduktion des Kupfersalzes Kupferoxydul ausscheidet.

Leicht und vollständig vergärbbar, liefert die Maltose bei der geistigen und sauren Gärung dieselben Produkte wie Traubenzucker.

Maltose dreht die Polarisationssebene stark nach rechts; die spezifische Drehung beträgt nach Herzfeld bei $20^{\circ}\text{C} = +138,29$ und wird durch Konzentration und Temperatur in geringem Maße beeinflusst; für eine Abnahme von je 10°C vermindert sich die spezifische Drehung um etwa $1,5^{\circ}$.

Das Normalgewicht beträgt für das Polarimeter mit Ventzkescher Skala 12,507. Frisch bereitete Lösungen zeigen eine wesentlich geringere Drehung (Halbrotation), welche allmählich (im Laufe von etwa 24 Stunden) auf den normalen Zustand sich einstellt und dann nicht weiter ändert. Ein Erhitzen wässriger Lösungen oder ein Ammoniakzusatz hebt die Halbrotation sofort auf.

Das Phenylhydrazon ist leicht löslich in absolutem Alkohol; das Osazon scheidet sich erst beim Erkalten seiner Lösung ab und kristallisiert in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 206° . Andere Methoden zum qualitativen Nachweis der Maltose sind nicht bekannt. Die quantitative Bestimmung erfolgt mittels Fehlingscher Lösung.

Laktose.

(Milchzucker, Laktobiose.)

Sie findet sich in der Milch der Säugetiere, in der Kuhmilch zu 4 bis 5 Proz., und wird daraus gewonnen, indem man das Casein durch Lab ausfällt, die davon getrennte Flüssigkeit, die Molke, eindampft und den ausgeschiedenen Zucker aus Wasser umkristallisiert. Der Milchzucker kommt in mehreren Modifikationen vor, nach älteren Angaben in fünf, nach neueren nur in drei. Die α -Form $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O}$ wird in großen, doppelt brechenden Kristallen erhalten, welche schwach süß schmecken, deren spezifisches Gewicht verschieden zu 1,525 bis 1,5384 angegeben ist. Durch Zusatz von Alkohol zu einer heißen wässrigen Milchzuckerlösung erhält man das Hydrat $5\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + 2\text{H}_2\text{O}$ als kristallinisches Pulver. Das kristallisierte Hydrat löst sich in 5,87 Tln. Wasser von 10° , in 2,5 Tln. Wasser von 100° . Salze erhöhen die Löslichkeit, auch die in Alkohol,

und umgekehrt erhöht Milchzucker die Löslichkeit der Salze. Auch die Gerinnung des Eiweißes in der Hitze wird durch reichliche Mengen von Milchzucker verhindert.

Milchzucker ist rechtsdrehend, sein spezifisches Drehungsvermögen ist + 52,53, das Normalgewicht für Apparate mit Ventzkescher Skala und die Normaltemperatur von 20° C = 32,916 g, so daß 1° also 0,32916 g Milchzuckerhydrat anzeigt. Frisch dargestellte Lösungen zeigen Multirotation, die durch Erhitzen oder Zufügung von wenig Ammoniak in die normale übergeht. Alkalien und Bleiessig vermindern die Drehung.

Die β -Form ist wasserfrei und entsteht als weiße hygroskopische Masse beim Erhitzen des α -Hydrats auf 130°. Das Drehungsvermögen dieser Form ist dasselbe wie das der ersterwähnten.

Die γ -Form erhält man durch Eindampfen von Milchzuckerhydratlösung zur Trockne als kleinkristallinische, nicht hygroskopische Masse. Eine frisch bereitete Lösung dieser Form zeigt aber Halbrotaion, welche allmählich in die normale übergeht; die Lösung enthält dann die α -Form.

Milchzucker schmilzt bei 202 bis 203°. Durch Wasserstoff aus Natriumamalgam wird er in Mannit und Dulcit übergeführt, Brom oxydiert bei mäßiger Einwirkung zu Laktobionsäure, welche durch verdünnte Säuren in d-Glykose und d-Glykonsäure gespalten wird. Bei stärkerer Einwirkung des Broms entsteht d-Galaktonsäure, verdünnte Salpetersäure oxydiert zu Kohlensäure, Oxalsäure, Weinsäure, Traubensäure, Zuckersäure und Schleimsäure. Alkalien und Ammoniak wirken zersetzend unter Bildung von viel Milchsäure, Essigsäure, etwas Ameisensäure und Kohlensäure; erhitzt man mit Kalilauge, so entstehen hauptsächlich Kohlensäure und Oxalsäure, mit Natronlauge dagegen Milchsäure und Ameisensäure.

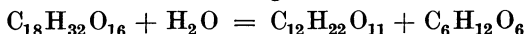
Bei längerer Einwirkung sehr verdünnter Alkalien erleidet Milchzucker ähnliche Umwandlungen wie die Hexosen. Mit Kalkhydrat behandelt, liefert er Metasaccharinsäure und Isosaccharinsäure.

Mit verdünnten Säuren erhitzt, liefert Milchzucker als Produkte der langsam verlaufenden Hydrolyse d-Glykose und d-Galaktose. Metallsalzlösungen werden von ihm direkt reduziert. Einer alkoholischen Gärung durch Alkoholhefen unterliegt er nicht, wohl aber unter der Mitwirkung der sogenannten Milchzuckerhefen und des Kefirs.

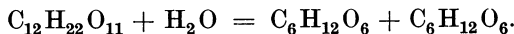
Das Phenylhydrazon bildet einen in Wasser und Alkohol, nicht aber in Äther löslichen Sirup. Das Phenyllosazon bildet mikroskopische Aggregate vom Schmelzpunkt 200°.

Melibiose.

Diese entsteht neben Fruktose durch schwache Hydrolyse der Raffinose mittels verdünnter Essigsäure:



und bei der teilweisen Vergärung der Raffinose durch gewisse Hefen. Bei stärkerer Hydrolyse durch Mineralsäuren zerfällt sie in d-Glykose und d-Galaktose:



Der Vorgang ist also hier der gleiche wie beim Milchzucker, doch ist der letztere leichter hydrolysierbar.

Die Melibiose kristallisiert als Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11} + 2 H_2O$.

Das spezifische Drehungsvermögen bei 20^0 ist für das Hydrat zu + 129,38 bis 129,64 bestimmt, woraus sich für das Anhydrid + 142,99 bis 143,27 berechnet.

Das Phenylhydrazon kristallisiert aus Alkohol in hellgelben mikroskopischen Nadeln vom Schmelzpunkt 145^0 und ist leicht in Wasser löslich. Das Phenylosazon fällt beim Erkalten der Lösung in gelben Flocken aus, die beim Trocknen in eine gelbbraune spröde Masse übergehen; aus heißem Wasser oder Alkohol umkristallisiert, bildet es Mengen freier, gelber, leicht gekrümmter Nadeln vom Schmelzpunkt 178 bis 179^0 .

Melibiose wirkt direkt reduzierend.

Raffinose.

(Melitose, Melitriose, Baumwollzucker, Gossypose.)

Raffinose, zuerst 1876 von Loiseau bei Raffination (daher die Benennung dieses Körpers) von Rübenmelassen abgeschieden, später namentlich von Tollens, v. Lippmann und Herzfeld genauer studiert, hat sich im Laufe weiterer Forschung als Bestandteil verschiedenartiger Pflanzen nachweisen lassen. In größerer Menge in den Samen der Baumwollenpflanze¹⁾ enthalten und daraus gewinnbar, ist die Raffinose auch in der Zuckerrübe in geringer Menge erkannt worden²⁾ und findet sich infolgedessen nicht nur in den oben erwähnten Melassen, sondern auch in den übrigen Produkten der Zuckerrübenfabrikation, je nach deren Beschaffenheit in größerer oder geringerer Menge. Sie entsteht nicht, wie früher von einigen angenommen wurde, im Fabrikbetriebe aus dem Rübenzucker unter dem Einfluß heißer Alkalien oder des Kalks, sondern nach Beobachtungen Herzfelds bei kalter Witterung in den ersten Wachstumsperioden der Rüben oder bei Frost vor der Ernte, vielleicht aus den Pektinstoffen, welche durch besondere Enzyme in Galaktose verwandelt werden, die dann mit dem Rohrzucker unter Wirkung eines Enzyms zu Raffinose zusammentritt. Sie kommt ferner in der Manna verschiedener Eukalyptusarten vor, auch in Gerste und Weizen, vielleicht auch in den Sojabohnen.

In heißem Wasser viel leichter löslich als der Rohrzucker und durch die üblichen Reinigungsverfahren der Rübensäfte nicht ab-

¹⁾ Gossypium, daher der Name Gossypose.

²⁾ v. Lippmann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 18, 3087.

scheidbar, verbleibt die Raffinose infolge dieser Eigenschaften im Laufe des Fabrikationsbetriebes zum allergrößten Teile den Abläufen und Sirupen und häuft sich demzufolge in den Restprodukten, also namentlich in den Melassen, allmählich an.

Während somit die kristallisierten Produkte der Rohrzuckerfabrikation meist keine oder nur Spuren von Raffinose enthalten, gelangt sie bei der Melasseentzuckerung mit dem Rohrzucker gemeinschaftlich zur teilweisen Ausscheidung in fester Form und kann dann Anlaß geben zu der schon oben erwähnten Umformung der Rohrzuckerkristalle, zu jener „spitzigen“ Beschaffenheit, durch welche raffinosehaltige Zucker nicht selten sich erkennbar machen. Diese Beschaffenheit läßt aber nicht unter allen Umständen die Anwesenheit von Raffinose erkennen, sondern kann auch durch andere Umstände, Störungen in der normalen Ausbildung der Zuckerkristalle, veranlaßt sein.

Die bis zu 16 Proz. Raffinose enthaltenden Restabläufe der mit Strontian arbeitenden Melasseentzuckerungsanstalten sind zurzeit das geeignetste Material zur Gewinnung reiner Raffinose¹⁾.

Die wasserfreie Raffinose besitzt die Formel $C_{18}H_{32}O_{16}$ und kristallisiert aus reinen wässrigen Lösungen als Hydrat $C_{18}H_{32}O_{16} + 5 H_2O$ mit 5 Mol. Wasser in feinen, weißen, 15,1 Proz. Kristallwasser einschließenden Nadeln.

Bei sehr langsamer Erwärmung auf 100 bis 105° C werden die Kristalle wasserfrei, bei schnellem Erhitzen schmelzen sie dagegen schon unter 100° C in ihrem Kristallwasser, dessen gänzliche Entfernung alsdann schwierig und erst bei gleichzeitig beginnender, weitergehender Zersetzung (bei 130° C) erfolgt. Noch stärkere Erhitzung bewirkt Verkohlung. Das langsam entwässerte Anhydrid $C_{18}H_{32}O_{16}$ nimmt beim Stehen an feuchter Luft das gesamte Kristallwasser allmählich wieder auf.

Raffinose ist in kaltem Wasser schwerer, in heißem leichter löslich als Rohrzucker; sie löst sich leicht (1:10) in absolutem Methylalkohol, welche Eigenschaft zur Trennung von Rohrzucker benutzt wird. Sie ist unlöslich in absolutem Alkohol, in verdünntem um so löslicher, je höher sein Wassergehalt und die Temperatur. Süßen Geschmack besitzen die Lösungen nicht.

Die Lösungen der Raffinose drehen die Polarisationssebene stark nach rechts. Tollens bestimmte in 10proz. Lösung für das Hydrat die spezifische Drehung $[\alpha]_D = +104,5^{\circ}$ und fand sie von Temperatur und Konzentration der Lösungen nur unwesentlich beeinflußt und gleich groß in alkoholischer wie wässriger Lösung.

Löst man 26,0 g Raffinosehydrat oder entsprechend 22,06 g Anhydrid in Wasser von 20° C zu 100 (wahren) cem Flüssigkeit — 26 g Rohrzucker würden in solchem Falle +100° Drehung anzeigen —, so erhält man eine Lösung von +157,15° Drehung.

¹⁾ v. Lippmann, Chemie der Zuckerarten, 3. Aufl., S. 1628 u. f.
Frühling, Anleitung. 8. Aufl.

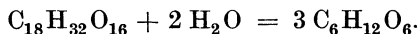
Danach ist das Drehungsvermögen des Raffinosehydrats 1,5715mal, des Raffinoseanhydrids 1,852mal stärker als das des Rohrzuckers. Es erhellt daraus der Grund, weshalb die einfache Polarisation raffinosehaltiger Zuckerprodukte, wie sie im Handel sich zeigen, nicht maßgebend sein kann für deren Gehalt an Rohrzucker.

Bleiessig, in größerer Menge zur Klärung beigegeben, setzt die Drehung bedeutend herab. Während er reine wässrige Raffinoselösungen in keiner Weise beeinflusst, scheidet er aus stark salzhaltigen oder in Gegenwart von Ammoniak aus stark alkoholischen oder methylalkoholischen Lösungen die Raffinose in Form einer saccharatähnlich zusammengesetzten, in Wasser und Alkohol unlöslichen Bleiverbindung $C_{18}H_{32}O_{16}$, 3 PbO aus.

Alkalilaugen und Kalk bleiben beim Kochen ohne wesentliche Einwirkung auf Raffinose, verdünnte Mineralsäuren invertieren, Oxydationsmittel zersetzen sie wie den Rohrzucker.

Bei Behandlung mit starker Salpetersäure bildet sich neben Oxalsäure und Zuckersäure auch Schleimsäure.

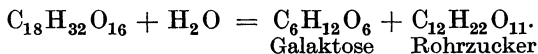
Schwache Säuren invertieren die Raffinose zunächst zu Fruktose und Melibiose (S. 31), bei stärkerer Inversion entstehen Fruktose, d-Glykose und d-Galaktose:



Der invertierten Flüssigkeit verbleibt, infolge der starken Rechtsdrehung der Galaktose, eine wenn auch stark verminderte Rechtsdrehung, so zwar, daß eine Lösung von 16,545 g Raffinosehydrat zu 100 (wahren) ccm Flüssigkeit, welche vor der Inversion + 100⁰ Drehung anzeigt, nach der Inversion noch 51,24⁰ Rechtsdrehung besitzt.

Das Drehungsvermögen geht bei dieser Behandlung somit auf etwa die Hälfte hinunter, ohne noch weiter zu sinken; erhitzt man aber längere Zeit mit etwas stärkerer Säure, so sinkt die Drehung auf ein Fünftel des ursprünglichen Wertes infolge der Zersetzung des Invertzuckers.

Nach Neuberg¹⁾ wird die Raffinose durch Emulsin, das Ferment der bitteren Mandeln, anders als durch Säuren gespalten, nämlich in Rohrzucker und Galaktose:



Abgesehen von der Möglichkeit, hierdurch die großen, für die Industrie wertlosen Mengen an Raffinose durch Umwandlung in Rohrzucker zu verwerten, ist diese Reaktion die erste und bislang einzige zur qualitativen Erkennung der Raffinose in Gemischen mit Rohrzucker, unter der Voraussetzung, daß andere reduzierende Zuckerarten nicht vorhanden sind. Zu dem Zweck löst man 10 g

¹⁾ Zeitschrift 1907, S. 440.

des zu untersuchenden Zuckers in 100 ccm Wasser, fügt eine Messerspitze käufliches Emulsin und einen Tropfen Toluol hinzu und überläßt die Mischung 24 Stunden bei einer Temperatur von etwa 38° der Ruhe; bei alkalischer Reaktion des Zuckers ist diese möglichst zu neutralisieren. Die Mischung fängt bei Anwesenheit von Raffinose schon nach wenigen Stunden infolge der Entstehung der reduzierenden Galaktose an, Fehlingsche Lösung zu reduzieren. Das Emulsin muß vorher daraufhin geprüft werden, ob seine wässrige Lösung nicht schon allein reduzierend wirkt.

Polarimetrisch läßt sich die Einwirkung des Emulsins auf die Raffinose nicht verfolgen, da aus den Proteinsubstanzen des angewendeten Emulsinpräparates stets erhebliche Mengen linksdrehender Stoffe in Lösung gehen.

Beim Erwärmen mit alkalischer Kupferoxydlösung tritt keine Ausscheidung von Kupferoxydul, also keine Reduktion ein.

Die Raffinose ist gärungsfähig, wenn auch, je nach der verwendeten Hefeart, in verschiedenem Grade.

Die quantitative Bestimmung in Gemischen mit Rohrzucker erfolgt auf polarimetrischem Wege, setzt aber die Abwesenheit anderer optisch aktiver Zucker außer der des ersteren voraus. Bei Gegenwart solcher ist eine aus Polarisations- und gewichtsanalytischer Gesamtzuckerbestimmung nach erfolgter Inversion vereinigt Verfahren zuweilen anwendbar. Das Nähere hierüber im analytischen Teile.

Die analytischen Bestimmungsverfahren.

Bei der quantitativen Bestimmung des Gehalts an Zucker in zuckerhaltigen Stoffen kommt, sowohl bei der Betriebsüberwachung innerhalb der Fabriken, wie im Handelsverkehr an erster Stelle die Bestimmung des Rohrzuckers in Frage, daneben häufig die des Invertzuckers und in gewissen Fällen die der Raffinose, zweier Körper, deren Anwesenheit den Handelswert rohrzuckerhaltiger Stoffe nicht unerheblich, und zwar meist ungünstig zu beeinflussen imstande ist.

Es treten indessen auch andere Erzeugnisse, Invertzuckersirupe, Stärke- oder Glykosezucker in fester und flüssiger Form, mehr und mehr im Handel auf und verlangen angemessene Berücksichtigung.

Es handelt sich bei der Bestimmung der verschiedenen Zucker im wesentlichen um drei analytische Verfahren, welche man unter dem Namen Saccharimetrie (saccharimetrische Methoden) zusammenfaßt. Wo nicht von vornherein Flüssigkeiten zur Untersuchung vorliegen, erfordern sie sämtlich die Herstellung geeigneter Zuckerlösungen.

Das am häufigsten angewendete Verfahren ist das Polarisationsverfahren. Es beruht auf der physikalischen Eigenschaft der Zuckerlösungen, eine Drehung der Schwingungsebene des polarisierten Lichtstrahles zu bewirken, und aus dieser Drehung selbst und ihrem größeren oder kleineren Betrage schließt man auf Art und Menge des Zuckergehaltes der untersuchten Lösung, welche zu diesem Zwecke in bestimmter Weise hergestellt wird. Die Ermittlung der Ablenkung und ihrer Größe geschieht in besonders dazu konstruierten Apparaten, die man Polarisationsapparate oder Polarimeter nennt.

Die zweite Bestimmungsart ist das aräometrische oder spezifische Gewichtsverfahren. Es gründet sich auf die Feststellung des spezifischen Gewichtes von Zuckerlösungen. Dieses wird um so größer, je höher der prozentische Gehalt der Lösungen an festem Zucker steigt. Die Bestimmung wird um so richtiger, je reiner die Lösung ist, und um so unzuverlässiger, je mehr fremde Stoffe die Lösung neben Zucker gelöst enthält, da diese das spezifische Gewicht ebenfalls beeinflussen.

Das dritte, das Inversionsverfahren, erfordert beim Rohrzucker zunächst seine Umwandlung (Inversion) in sogenannten reduzierenden Zucker, in Invertzucker. Man erwärmt zu diesem Zwecke, und zwar nach ganz bestimmten Vorschriften, die betreffende Zuckerlösung mit einer verdünnten Säure, man „invertiert“ den gelösten Zucker und findet entweder aus dem vor und nach der Inversion ermittelten Drehungsbeträge dieser Flüssigkeit den gesuchten Zuckergehalt durch Rechnung (optisches Inversionsverfahren), oder man ermittelt die nach Zusatz einer alkalischen Kupferlösung beim Kochen sich ausscheidende Menge Kupferoxydul¹⁾, welche bei Einhaltung bestimmter Bedingungen der vorhanden gewesenen Zuckermenge gleichwertig ist, mittels Wägung (gewichtsanalytisches Inversionsverfahren), oder endlich, man mißt, wieviel von der invertierten Zuckerlösung erforderlich ist, um eine gewisse Menge einer alkalischen Kupferlösung von bestimmtem, vorher festgestelltem Wirkungswert vollständig zu zersetzen (maßanalytisches Inversions- oder Titrierverfahren).

Die alkalische Kupferlösung dient auch, und zwar unter Anwendung sowohl des gewichtsanalytischen, wie des maßanalytischen Verfahrens — selbstverständlich dann ohne vorherige Behandlung der betreffenden Zuckerlösungen mit Säuren — zur quantitativen Bestimmung von Invertzucker.

Polarisationsverfahren.

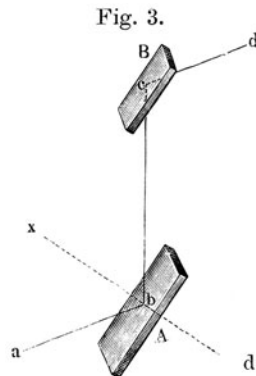
Polarisation nennt man ursprünglich die besondere, eigentümliche Veränderung, welche ein gewöhnlicher Lichtstrahl erleidet, der, wie Fig. 3 zeigt, in der Richtung ab im Winkel von 57° zum Einfallslot xy auftreffend, von einem ebenen, rückseitig geschwärzten Glasspiegel A reflektiert wird.

Durch die so erfolgende Reflexion wird der Lichtstrahl polarisiert, er erhält gewisse Eigenschaften, welche ein in anderer Weise reflektierter Lichtstrahl nicht besitzt.

Die Ebene, welche man in der Richtung des auffallenden und des reflektierten — polarisierten — Lichtstrahles gelegt denkt, nennt man die Reflexions- oder die Polarisationsebene jenes reflektierten Strahles.

In Fig. 3 ist der Lichtstrahl ab in der Richtung bc reflektiert und dadurch polarisiert; die durch abc gelegte Ebene ist seine Polarisationsebene.

Fängt man die polarisierten Strahlen in einem zweiten, behufs Abhaltung anderer Strahlen ebenfalls rückseitig geschwärzten



¹⁾ Richtiger die aus dem zunächst erhaltenen Oxydul durch Reduktion mit Wasserstoffgas erzeugte Menge metallischen Kupfers.

Spiegel *B* auf, welcher — wie Fig. 3 zeigt — dem unteren Spiegel parallel steht, so werden jene Strahlen, den oberen Spiegel *B* auch wieder unter dem Einfallswinkel von 57° treffend, von *c* nach *d* vollständig-reflektiert, sie lassen den Spiegel unter diesen Umständen erleuchtet erscheinen und es fallen naturgemäß die beiden Reflexions- oder Polarisations Ebenen *abc* und *bcd* zusammen.

Dreht man nun den oberen Spiegel derart, daß seine Neigung gegen die Horizontale unverändert bleibt, während die Richtung des polarisierten Strahles *bc* die Umdrehungsachse bildet, so zeigt sich die eigentümliche, nur bei Verwendung polarisierter Lichtstrahlen auftretende Erscheinung, daß bei jenem Drehen der obere Spiegel sich allmählich verdunkelt, die Reflexion der Strahlen also abnimmt, bis bei erreichter Viertelkreisdrehung, bei 90° , der Spiegel völlig dunkel erscheint und gar nicht mehr reflektiert. Gewöhnliche, in einem anderen Winkel auffallende, also nicht polarisierte Lichtstrahlen würden auch bei dieser Spiegelstellung reflektiert werden und den oberen Spiegel beleuchtet und hell erscheinen lassen.

Mit dem oberen Spiegel ist natürlich auch seine Polarisations-ebene *dcb* um 90° gedreht worden und bildet nunmehr mit der des unteren Spiegels einen rechten Winkel.

Beim weiteren Drehen des oberen Spiegels wird dieser wieder allmählich heller und reflektiert bei 180° der Kreisteilung, in welcher Stellung die Polarisations Ebenen beider Spiegel zum zweiten Male zusammenfallen, die Strahlen wieder vollständig.

Dieselben Erscheinungen wiederholen sich auf der anderen Hälfte der Kreisteilung; beim Drehen nimmt die Helligkeit des Spiegels ab, bis er bei 270° völlig dunkel erscheint, um von da ab an Helligkeit wieder zuzunehmen, bis bei 360° die Anfangsstellung und damit abermals vollständige Reflexion wieder erreicht ist.

Bringt man in einem geeigneten Apparate zwischen die beiden Spiegel eine senkrecht auf die Kristallachse geschnittene Platte von durchsichtigem Quarz oder Bergkristall, so zeigt sich, vermittelt des die Platte durchdringenden, polarisierten Lichtstrahles, das Bild im oberen Spiegel, wie dieser auch gedreht wird, nie farblos, hell oder dunkel, sondern lebhaft gefärbt. Es wechseln die Farben dieses Bildes mit der Drehung des Spiegels, und zwar derartig, daß beim Drehen die Farbenfolge des Sonnenspektrums oder des Regenbogens beobachtet wird, daß also Rot, Gelb, Grün, Blau und Violett einander folgen und das Rot dabei die kleinste, der Übergang von Blau in Rot, das Violett, die größte Drehung erfordert.

Man nennt die beschriebene Erscheinung die Zirkular- oder Kreispolarisierung. Sie wird in diesem Falle hervorgerufen durch die Eigenschaft des Quarzes, die Polarisations Ebenen der gefärbten Strahlen, welche den gewöhnlichen weißen Lichtstrahl zusammensetzen, verschieden stark abzulenken oder zu drehen.

Man nennt solche Stoffe, welche die Eigenschaft besitzen, die Polarisations Ebene eines durchgeleiteten polarisierten Lichtstrahles

um einen gewissen Winkel gegen die ursprüngliche Lage zu drehen, optisch aktive oder zirkular polarisierende Körper, und die Eigenschaft selbst das optische Drehungs- oder Rotationsvermögen.

Die Drehung des oberen Spiegels ist, wie schon bemerkt, gleichbedeutend mit der Drehung der Polarisationsebene der ihn treffenden Strahlen. Der an einer Kreisteilung abzulesende Winkel, um welchen der obere Spiegel von seiner ursprünglichen Stellung gedreht werden mußte, bis eine bestimmte Farbe des Bildes, z. B. Violett, sich einstellt, heißt der Drehungswinkel. Er ist das Maß für die Größe der stattgefundenen Ablenkung der Polarisationsebene.

Der Quarz besitzt diese merkwürdige Eigenschaft, die Polarisationsebene zu drehen, in sehr hohem Grade, und zwar findet man Quarzkristalle, bei denen der Spiegel des Polarisationsinstrumentes nach rechts gedreht werden muß, um die obenerwähnte Farbensolge hervorzurufen, andere, bei denen man diese Erscheinung nur durch Linksdrehen erzielen kann. Man sagt dementsprechend, die Quarzplatte dreht die Polarisationsebene nach rechts oder links, sie „polarisiert“ — oder kurz, sie „dreht“ rechts oder links.

Der Betrag der Drehung, in Graden der Kreisteilung ausgedrückt, also der Drehungswinkel, wächst mit der Dicke der Quarzplatte.

Einer Rechtsdrehung gibt man das Zeichen +, einer Linksdrehung das Zeichen —.

Neben einer ganzen Reihe anderer, hier nicht weiter zu erwähnender Stoffe, besitzen, jedoch in bedeutend schwächerem Grade als der Quarz, auch die Lösungen der Zuckerarten ein Drehungsvermögen der Polarisationsebene, und zwar drehen, wie bereits bei der Beschreibung der einzelnen Zuckerarten hervorgehoben wurde, die Lösungen des Rohrzuckers, der Glykose, der Maltose und der Raffinose die Polarisationsebene nach rechts, die der Fruktose und des Invertzuckers nach links.

Die Größe des Drehungsbetrages der aus diesen Stoffen hergestellten Lösungen ist, der spezifischen Drehung (S. 5) der Zuckerarten entsprechend, unter sich sehr verschieden, übereinstimmend bei allen ist sie in größerem oder geringerem Grade abhängig von der Temperatur, von der Art der Lichtstrahlen, welche durch die Flüssigkeiten hindurchgeleitet werden, und von der Natur des Lösungsmittels, wesentlich aber von der Länge der durchstrahlten Schicht (wie beim Quarz) und der Menge des in der Lösung enthaltenen Zuckers. Mit der Vergrößerung dieser beiden Verhältnisse wächst in ganz regelmäßiger Weise auch der Drehungsbetrag, so daß z. B. unter sonst gleichen Umständen eine Flüssigkeitsschicht von 100 mm Länge oder auch eine 10proz. Lösung nur halb so stark „dreht“ wie eine solche von 200 mm Länge oder von 20 Proz. Zuckergehalt.

Diese Eigenschaften sind es, welche die Zuckerbestimmung auf optischem Wege ermöglichen; wenn man dementsprechend bei

Zuckeruntersuchungen stets gleiche Gewichtsmengen der zuckerhaltigen Stoffe zu einem stets gleich großen Volumen Flüssigkeit in einem Lösungsmittel derselben Art auflöst (oder verdünnt) und mittels besonderer Röhren immer gleich lange Flüssigkeitsschichten bei gleicher Temperatur, gleichartiger Lichtquelle und in gleichartigen Apparaten zur Beobachtung bringt, so muß ein etwaiger Unterschied in der Größe des Drehungsbetrages verschiedener Lösungen nur allein noch, da somit alle anderen Umstände gleich sind, durch eine Verschiedenheit der Lösungen im Gehalt an optisch aktiver Substanz, also hier an reinem Zucker hervorgerufen worden sein.

Von den zu diesen Zwecken dienenden Polarisationsapparaten sind zurzeit nur zwei Konstruktionen von Bedeutung¹⁾: der deutsche Halbschattenapparat mit Keilkompensation und der französische Halbschattenapparat von Laurent.

Der erstgenannte wird, mit Ausnahme Frankreichs, auf dem europäischen Festlande fast ausschließlich benutzt, ebenso in England, in Nordamerika und in den zuckererzeugenden tropischen Ländern; der Apparat von Laurent ist in Frankreich und seinen Kolonien üblich.

Der ältere deutsche, früher sehr verbreitete, sogenannte Farbenapparat mit Keilkompensation von Soleil-Ventzke ist durch den Halbschattenapparat vollständig verdrängt. War er wegen der bei ihm auftretenden und zu beobachtenden Farbenercheinungen bei Untersuchung stark gefärbter Flüssigkeiten und für Personen mit mangelhaftem Farbensinn schon immer von beschränktem Wert, so stand er schließlich an Empfindlichkeit und Schärfe der Einstellung gegen den neueren, vielfach verbesserten Halbschattenapparat, bei welchem Farbenercheinungen ganz vermieden sind, weit zurück. Nachdem mit Rücksicht hierauf die dritte Versammlung der internationalen Kommission für einheitliche Methoden der Zuckeruntersuchungen zu Paris laut Protokoll vom 24. Juli 1900 dann auch bestimmte, daß für die Rohzuckeranalysen „nur Halbschattenapparate bei der Polarisation zu verwenden sind“²⁾, hat der Gebrauch des Farbenapparates aufgehört. Seine Beschreibung kann somit an dieser Stelle unterbleiben.

Dasselbe gilt auch von dem Wildschen Polaristrobometer, welches, wenn auch als Polarisationsapparat für wissenschaftliche Zwecke sehr geschätzt, für den Gebrauch in der Technik gar keine Verwendung gefunden hat.

¹⁾ Die eingehendste Belehrung über die physikalischen Grundlagen und Gesetze, auf denen die Polarisationsmethode und die Konstruktionen der dazu ersonnenen Apparate sich aufbauen, findet man in dem vortrefflichen Werke von Dr. H. Landolt, „Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen und dessen praktische Anwendungen“. 2. Aufl., Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn.

²⁾ Zeitschrift 1900, S. 361.

Bei allen diesen Instrumenten wird die Umwandlung der eingeführten Lichtstrahlen in den polarisierten Zustand nicht mittels der obenerwähnten ebenen Spiegel, sondern durch in bestimmter Weise geschliffene und zusammengesetzte Prismen aus kristallisiertem kohlensaurem Kalk, sogenanntem Kalkspat, bewirkt. Ein Lichtstrahl vermag nämlich, wie durch Spiegelreflexion, so auch, aber viel vollkommener, durch Strahlenbrechung in gewissen Kristallen polarisiert zu werden, und namentlich besitzt der eben erwähnte Kalkspat, der in vorzüglich ausgebildeten, völlig farblosen und durchsichtigen Kristallen als „isländischer Doppelspat“ sich findet, diese Eigenschaft in hervorragendem Grade.

Man nennt diese besonders zugerichteten und geschliffenen Kalkspatprismen nach ihrem Erfinder Nicolsche Prismen. Jeder Polarisationsapparat besitzt deren zwei; das eine, der Lichtquelle zugekehrte, welches dem unteren Spiegel der Fig. 3 auf S. 37 entspricht, ist fest gelagert und bewirkt durch die ihm gegebene Zu- richtung, Form und Stellung eine Doppelbrechung des eintretenden Lichtbündels, dessen einer Teil seitwärts abgelenkt und für das Auge unwirksam gemacht wird, während der andere Teil parallel mit der Einfallrichtung sich fortpflanzt und nunmehr „polarisiert“ aus dem Nicol austritt. Dies Prisma heißt deshalb das polarisierende Nicol oder der Polarisator. Das andere, dem Auge des Beob- achtters zugewandte, den oberen Spiegel der Fig. 3, ersetzende Prisma ist bei gewissen Apparaten um seine Längsachse drehbar, es nimmt den polarisierten Lichtstrahl auf und läßt ihn bei einer be- stimmten Stellung, die man den „Nullpunkt“ des Apparates nennt, — wenn nämlich die Hauptschnitte oder die Polarisations- ebenen beider Prismen miteinander parallel stehen — ohne Schwä- chung oder Zerlegung hindurchgehen. Bei der geringsten Drehung des Prismas aber aus dieser Nullpunktstellung heraus wird, genau wie bei der oben betrachteten Spiegelvorrichtung, das Licht, dem Betrage der Drehung entsprechend, mehr oder weniger abgelenkt, geschwächt, oder auch schließlich bei einer bestimmten Stellung, nämlich nach einer Drehung um 90° , ganz ausgelöscht. Dieses zweite Prisma heißt das analysierende Nicol oder der Analysator. Wird nun zwischen beide Prismen ein optisch aktiver Stoff, z. B. eine Zuckerlösung, eingeschlossen in eine Röhre, welche vermöge ihrer Einrichtung den ungehinderten Durchgang der Lichtstrahlen in der Längsrichtung gestattet, zwischen die beiden Kalkspatprismen eingefügt, so bewirken die optischen Eigenschaften der gelösten Zuckerart beim Durchgange der polarisierten Lichtstrahlen eine der Länge der Flüssigkeitsschicht (oder der Röhre) und dem Gehalt der Lösung an Zucker genau entsprechende Ablenkung der Lichtstrahlen, eine Drehung der Polarisationsebene um einen gewissen Winkel α , und es wird dadurch eine bestimmte, dem Auge leicht wahrnehmbare Veränderung der im Apparat bis dahin beobachteten Lichterscheinung hervorgerufen

Um diese Veränderung wieder aufzuheben und den ursprünglichen Zustand wieder herzustellen, ist es erforderlich, den Analysator seiner Längsachse nach um denselben Winkel a zu drehen, und vermittelt einer mechanischen Verbindung der den Analysator fest umschließenden Fassung mit einer Scheibe, welche eine Kreisteilung trägt, läßt sich dann unter Zuhilfenahme einer vor der Scheibe befindlichen Zeigervorrichtung die Größe des Winkels a leicht ersichtlich machen und in Kreisgraden ablesen. Damit ist aber auch zugleich das Maß für die Größe des Drehungsbetrages gegeben, welche der eingeschaltete optisch aktive Stoff, hier die Zuckerlösung, ausübte.

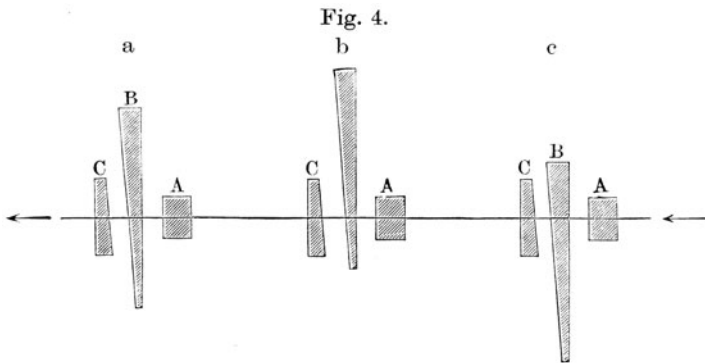
In der Konstruktion und Anordnung jener Nicolschen Prismen, in der Art und Weise, die Größe des Drehungswinkels bzw. die Menge des diese Drehung bewirkenden Zuckers genau messen und feststellen zu können, und in der Beschaffenheit der für die Beobachtung erforderlichen Lichtquellen beruht im wesentlichen der Unterschied der beiden obengenannten Polarisationsapparate, von denen hier nur

der deutsche Halbschattenapparat mit Keilkompensation

beschrieben werden soll.

Während bei den rein wissenschaftlichen Zwecken dienenden Polarisationsapparaten und dem französischen Instrumente von Laurent die vorbeschriebene Einrichtung des drehbaren Analysators beibehalten worden ist, und die Ergebnisse, wenigstens bei den ersteren, auch in Kreisgraden ausgedrückt werden, hat man bei den deutschen Apparaten auch den Analysator festgelagert und mißt anstatt der Größe des Winkels, um welchen die Polarisations-ebene durch eine Zuckerlösung gedreht wird, die Dicke einer Quarzplatte, deren optisches Drehungsvermögen mit dem der zu prüfenden Zuckerlösung von gleicher Größe ist. Die dazu erforderliche Vorrichtung besteht aus drei einzelnen, in bestimmter Weise geschliffenen und zusammengestellten Quarzplatten, welche senkrecht auf ihre Kristallachse geschnitten worden sind. Ihre Wirkung beruht darauf, daß die Rotationsdispersion des Quarzes, d. h. seine physikalische Eigenschaft, das gewöhnliche weiße Licht in seine farbigen Bestandteile zu zerlegen, mit der des Rohrzuckers sehr annähernd übereinstimmt, daß mit der Dicke einer Quarzplatte, wie schon oben bemerkt, ihr Drehungs- oder Rotationsvermögen regelmäßig zunimmt, daß es Quarzkristalle gibt, welche die Polarisations-ebene nach rechts, und solche, welche sie nach links drehen und endlich, daß beim Hindurchgehen eines polarisierten Lichtstrahles durch mehrere optisch aktive Schichten von einander entgegengesetzter Drehungsrichtung die Wirkungen dieser Rotation je nach der Dicke der einzelnen Schichten sich ganz oder teilweise auf-

heben, ausgleichen oder „kompensieren“. Diese Vorrichtung heißt deshalb der „Rotationskompensator“. Seine Konstruktion veranschaulicht Fig. 4. Die von dem Polarisator kommenden Lichtstrahlen treffen zunächst eine Quarzplatte *A* von beliebig gewählter Dicke und Drehungsrichtung — einerlei, ob rechts- oder linksdrehend — und hinter dieser ein zusammengehöriges Plattenpaar, *BC*, von unter sich gleicher, aber der Platte *A* entgegengesetzter Drehung. Ist *A* rechtsdrehend, so muß *BC* linksdrehend sein und umgekehrt. Dieses Plattenpaar *BC* ist derart zusammengestellt, daß eine Verminderung oder Vergrößerung seiner Gesamtdicke ermöglicht werden kann, und zwar erreicht man dies durch die in der Fig. 4 angegebene keilförmige Gestalt der beiden Platten — daher die Bezeichnung „Keilkompensation“ — und durch die mechanische Verschiebbarkeit des Keiles *B* vor *C*, wobei die einander zugekehrten inneren,



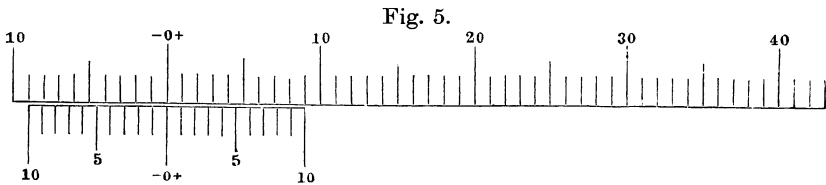
schrägen Flächen beider Keile stets einander parallel bleiben. Bei einer bestimmten Stellung, Fig. 4 a, ist die Gesamtdicke der beiden Quarzkeile *BC* genau gleich der Dicke von *A*, und in diesem Falle heben sich natürlich die beiderseitigen, sich entgegenstehenden Wirkungen bezüglich der Drehung der Polarisationssebene vollständig auf, *ABC* dreht bei dieser Stellung = 0. Bei Fig. 4 b ist die Gesamtdicke von *BC* geringer als *A*, bei Fig. 4 c größer. War *A* rechtsdrehend, so muß bei der Stellung b eine Rechtsdrehung, bei der Stellung c eine Linksdrehung auftreten.

Schaltet man nun eine aktive Substanz, also hier eine Zuckerlösung, zwischen Polarisator und Kompensator ein, während der letztere wie in Fig. 4 a steht, also für sich keinerlei Drehung auszuüben vermag, so wird das Drehungsvermögen der Zuckerlösung die optische Gleichgewichtslage von *ABC* aufheben und sich infolge der Ablenkung des Lichtes so lange durch eine Veränderung im Gesichtsfelde des Apparates geltend machen, bis durch Verschiebung von *B* die Gesamtdicke der Quarzkeile *BC* um so viel verstärkt worden ist, daß ihr gemeinschaftliches Rotationsvermögen dem der eingeschalteten Zuckerlösung gleichkommt.

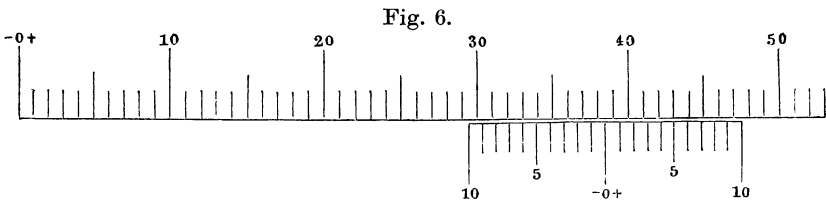
Dann ist die durch letztere hervorgerufene Ablenkung ausgeglichen und das Gesichtsfeld zeigt wieder das Bild, wie es der Apparat vor Einschaltung der Zuckerlösung darbot.

Der Betrag, um wieviel durch die Verschiebung von *B* vor *C* die Gesamtdicke der beiden Keile vermehrt wurde und welcher der Länge und dem Zuckergehalt der eingeschalteten Flüssigkeitsschicht somit genau entspricht, wird an einer mit den Quarzkeilen in direkter Verbindung stehenden Teilung abgelesen.

Zu diesem Zwecke befindet sich auf der Messingfassung des beweglichen Quarzkeiles *B* ein längeres, geradliniges, mit einer Teilung oder Skala versehenes Metallplättchen fest aufgeschraubt,



auf der Fassung oder dem Rahmen des feststehenden Keiles *A* und dicht an die Skala sich anlegend ein kürzeres Plättchen, welches einen zu der Skala gehörigen, mit „0“ bezeichneten Index, und zwar einen sogenannten Nonius, trägt, einen verjüngten Maßstab, dessen Einrichtung es ermöglicht, noch Zehntel derjenigen Teile, welche die Skala zeigt, direkt abzulesen. Auf einem solchen Nonius ist der Raum von neun Teilen der Skala in zehn gleiche Teile geteilt, jeder Teil des Nonius daher um ein Zehntel kleiner als ein Teil der Skala. Man liest mittels dessen derartig ab, daß der mit „0“ bezeichnete Teilstrich des Nonius die ganzen Skalenteile, und derjenige Teilstrich des Nonius, welcher mit einem Teil-



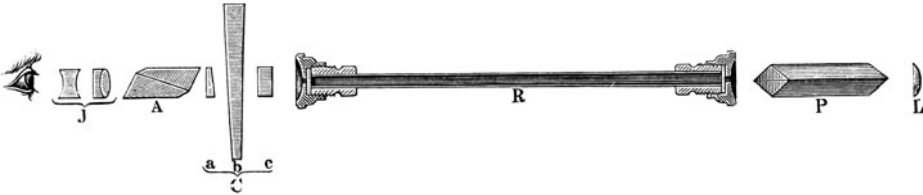
strich der Skala zusammenfällt oder eine gerade Linie bildet, die Zehntel eines Skalenteiles angibt. Die Fig. 5 zeigt diejenige Stellung der Skala und des darunter befindlichen Nonius, wie sie dem Nullpunkte des Apparates entspricht. Die mit „0“ bezeichneten Teilstriche der Skala wie des Nonius müssen genau zusammenfallen und eine einzige gerade Linie bilden.

Würde aber z. B. nach einer Verschiebung des beweglichen Keiles (und der damit fest verbundenen Skala) nach rechts der Nullpunkt des Nonius beim Ablesen, wie Fig. 6 zeigt, zwischen 38 und 39

der Skala gefunden werden und der fünfte Teilstrich des Nonius (nach rechts gezählt) mit einem Teilstrich der Skala eine gerade Linie bilden, so würde in diesem Falle 38,5 als Betrag einer Rechtsdrehung („+“) abzulesen sein. [Bei Linksdrehung („-“) werden die links vom Nullpunkte befindlichen Teilstriche des Nonius gezählt.]

Man gibt für rechtsdrehende Stoffe der Skala eine Einteilung bis 100 und etwa 10 Teilstriche darüber, für Untersuchungen linksdrehender Körper ist die Einteilung über den Nullpunkt hinaus nach der entgegengesetzten Seite etwa bis zu 30 Teilstrichen fortgesetzt. Die wissenschaftliche Grundlage für die Art und Weise dieser Teilung findet weiter unten ihre Erklärung.

Die Einrichtung des Halbschattenapparats in seiner einfachsten Form zeigt Fig. 7. Der Beobachter erblickt in dem beleuchteten Apparate ein rundes, durch einen feinen, senkrechten Strich in zwei gleiche Hälften geteiltes Gesichtsfeld, welches keine



Helligkeitsunterschiede zeigt, sondern bei gewissen Stellungen des analysierenden Nicols die eine Hälfte dunkel (beschattet), die andere hell (beleuchtet) erscheinen läßt. Steht der Apparat auf 0 bzw. auf dem Einstellungspunkte, so bilden, unter gleichzeitigem, fast gänzlichem Unsichtbarwerden des Trennungsstriches, beide Hälften eine hellgraugelbliche, ganz gleichmäßig schwach beschattete kreisrunde Fläche.

Man stellt also bei diesen Apparaten auf „gleichmäßige Beschattung“ oder, was dasselbe bedeutet, auf „gleichmäßige Helligkeit“ ein.

Der Lichtquelle zunächst ist eine gewöhnliche konvexe Beleuchtungslinse angebracht, dann folgt das lange, dem Apparate eigentümliche Halbschattenprisma *P*, ein aus zwei Kalkspatprismen zusammengesetztes sogenanntes Zwillingenicol. Dieses dient als Polarisator und bringt gleichzeitig vermöge seiner eigentümlichen Konstruktion, auf welche hier nicht näher eingegangen werden kann, die gleichmäßige Beschattung des Gesichtsfeldes hervor.

Eine an dem Prisma befindliche, senkrecht stehende Fuge, welche durch das Zusammentreten zweier Schnittflächen innerhalb des Prismas entsteht, erscheint als der obenerwähnte feine, das Gesichtsfeld teilende Strich.

Bei *R* befindet sich das Beobachtungsrohr, welches durch Schluß des Deckels jeder äußeren Belichtung entzogen werden kann.

Den Austritt der Lichtstrahlen aus P und ihren Eintritt in den vorderen Teil des Apparates vermitteln und begrenzen zwei sogenannte Diaphragmen, zwei aus geschwärztem Messing bestehende Blenden mit Kreisausschnitt, deren Umfang die Größe und die Helligkeit des Gesichtsfeldes bedingen. Unmittelbar hinter dem Analysatordiaphragma ist der Rotationskompensator C angebracht, von dessen gleichdrehenden Quarzkeilen der eine a und mit ihm der auf seiner Messingfassung befindliche Nonius feststeht, der andere b und mit ihm die Skala verschiebbar ist, während c die den Quarzkeilen entgegengesetzt drehende Quarzplatte vorstellt. Die Verschiebung selbst geschieht mittelst eines gezahnten Triebes, welcher in eine an dem Rahmen des beweglichen Keiles befindliche Zahnung eingreift und durch eine Griffscheibe bewegt wird.

Es folgt dann das analysierende Nicol A , dessen Lage unverrückbar ist, und schließlich das Fernrohr J mit einer etwa vier- bis sechsfachen Vergrößerung zur Beobachtung des Gesichtsfeldes.

Ein kleines, in der Figur nicht angegebenes, hinten mit einem schräg stehenden Spiegel versehenes Vergrößerungsglas dient zum Beobachten der Skala, die durch Licht von der Beobachtungslampe her erleuchtet wird.

Durch ein gelindes, drehendes Hineinschieben oder Herausziehen der beweglichen Hülsen der beiden Teile J und des Vergrößerungsglases gelingt es leicht, den Apparat der Sehweite jedes Beobachters anzupassen. Man verschiebt sie so lange, bis einerseits (oben) die Einteilung der Skala und des Nonius, andererseits (unten) der das Gesichtsfeld teilende senkrechte Strich (die Stoßfuge in dem polarisierenden Nicol) dem Auge vollständig klar und scharf erscheinen.

Stellt man den Nullpunkt des Nonius genau auf den Nullpunkt der Skala, „auf 0“, so müssen beim Hineinsehen in den beleuchteten Apparat beide Scheibenhälften vollkommen gleich beschattet oder gleich hell erscheinen. Ist eine solche vollkommene Übereinstimmung nicht vorhanden, so muß der Nullpunkt berichtigt werden.

Zu dem Ende stellt man ohne Berücksichtigung der Skala gleiche Helligkeit des ganzen Gesichtsfeldes ein, setzt den dem Apparate beigegebenen kleinen Schraubenschlüssel auf einen an der den Nonius tragenden Messingfassung befindlichen, vierkantigen Stift (auf der Abbildung nicht sichtbar) und verschiebt den Nonius durch sehr vorsichtiges und ganz geringes Drehen, bei gleichzeitiger Beobachtung der Skala, um so viel, daß nunmehr der Nullpunkt beider Einteilungen genau zusammenfällt oder „einsteht“¹⁾.

Anstatt des Nullpunktes kann man auch den Drohungsbetrag berichtigen. Hätte man z. B. gefunden, daß der Apparat bei völliger Gleichartigkeit des Gesichtsfeldes nicht 0, sondern $+0,2$ anzeigt, so würden demgemäß alle späteren Ablesungen um $0,2$ zu hoch aus-

¹⁾ Eine derartige Korrektur des Apparates sollte im Laboratorium so selten und so vorsichtig wie möglich gemacht werden.

fallen. Man müßte deshalb in solchem Falle bei den folgenden Zuckeruntersuchungen den gefundenen Drehungsbetrag um 0,2 vermindern; hätte man dagegen eine Abweichung beim Nullpunkte nach links also vielleicht $-0,2$ anstatt 0 festgestellt, so würden die später ermittelten Drehungsbeträge um zwei Zehntel zu niedrig ausfallen und dementsprechend um ebensoviel vergrößert werden müssen.

Auf richtiges Einstehen zu völliger Gleichartigkeit des Gesichtsfeldes bei „0“ ist der Apparat unausgesetzt unter Aufsicht zu halten und ebenso auf ungeänderte Lage des „100-Punktes“ der Skala, oder doch der ihm möglichst nahe liegenden Teile. Für ersteren Zweck beobachtet man bei geschlossenem Apparate und üblicher Beleuchtung ohne eingelegte Beobachtungsröhre, aber mit geschlossener Rohrhülse, zu letzterem Zwecke benutzt man Quarzplatten¹⁾ mit hohem Drehungsvermögen, welche mittels geeigneter Fassung in die Rohrhülse eingelegt werden können.

Das Drehungsvermögen einer solchen „Normalquarzplatte“ — man wählt sie mit einer Polarisation von 95 bis 100 — wird auf genauen Apparaten festgestellt und der Betrag auf der Messingfassung selbst vermerkt. Die Lage der Platte im Apparate soll immer die gleiche sein; eine augenfällig auf der Fassung angebrachte Marke ist zu diesem Zwecke stets nach vorn und oben zu legen; um jede Pressung der Platte in der Messingfassung, wodurch ihre optischen Eigenschaften leicht beeinflußt werden können, zu vermeiden, wird die Platte nicht festgekittet, sondern nur in geeigneter Weise in der Fassung unbeweglich gelagert. Unter diesen Umständen gewährt sie bei ihrer Unveränderlichkeit eine ebenso leicht und schnell ausführbare, wie stets sichere Kontrolle.

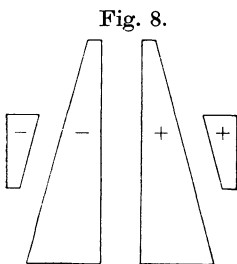
Ist beispielsweise das Drehungsvermögen einer solchen Quarzplatte gleich $+97,3$, so ist bei Kontrollierung des Apparates stets darauf zu halten, daß er, bei richtig einstehendem Nullpunkt, auch $+97,3$ ablesen läßt, wenn die Quarzplatte in die Rohrhülse eingelegt worden ist.

Um zu erkennen, ob eine zu untersuchende aktive Substanz rechts- oder linksdrehend ist, hat man bei dem betreffenden Apparat ein für allemal zu ermitteln, welche Lage die beschattete Hälfte des Gesichtsfeldes einnimmt, wenn ein Körper von bekannter Drehungsrichtung, z. B. eine Rohrzuckerlösung oder eine rechtsdrehende Quarz-Kontrollplatte, in den Apparat eingeschaltet wird. Zeigt die fragliche aktive Substanz die gleiche Anordnung der Beschattung, so ist sie ebenfalls rechtsdrehend, findet sich die Lage der Beschattung dagegen vertauscht, so ist sie linksdrehend.

Die doppelte Keilkompensation. Kann man sich nun zwar auf die eben erläuterte Weise über die Richtigkeit der Quarzkeile

¹⁾ Laut Protokoll der dritten Versammlung der internationalen Kommission für einheitliche Methoden der Zuckeruntersuchungen. Paris, 24. Juni 1900, S. 357.

und der Skala bezüglich der Lage des Null- und des 100-Punktes vergewissern, so ist es doch nicht ausgeschlossen, daß in dem dazwischen liegenden Teile der Skala oder der Keile sich gewisse kleine Fehler vorfinden. Um auch hier, also über die ganze Ausdehnung der Skala, eine Aufsicht ausüben zu können, haben die Mechaniker Schmidt und Haensch dem Apparate eine äußerst sinnreiche Einrichtung, nämlich eine zweite Keilkomensation, hinzugefügt. Es wird nämlich bei den damit versehenen Instrumenten, welche man nun Apparate mit doppelter Keilkomensation nennt, an die Stelle der einfachen Quarzplatte c des Rotationskompensators C (Fig. 7, S. 45) ein zweites Paar von Quarzkeilen (Fig. 8) eingebaut, und zwar von genau gleichen Verhältnissen, aber entgegengesetztem Drehungsvermögen wie das erste Paar. Auch von diesem zweiten Keilpaare ist der



eine Keil kurz gehalten und unveränderlich festgestellt, der andere länger und beweglich, längs jenem verschiebbar. Jedes Keilpaar trägt für sich Skala und Nonius in der eben beschriebenen Weise, und zwei Griffscheiben mit Zahntrieb vermitteln, unabhängig voneinander, die Verschiebung der beiden beweglichen Keile.

Während die einfache Keilkomensation nur gestattet, bei einer einzigen bestimmten Lage des beweglichen Keiles die Drehung $= 0$, also gleichmäßige Beschattung des Gesichtsfeldes im Apparat, zu finden, kann man durch angemessene Verschiebungen bei der doppelten Keilkomensation für jede Lage des einen beweglichen Keiles immer eine bestimmte entsprechende Lage des anderen beweglichen Keiles finden, bei welcher die Rechtsdrehung des einen Keilpaares durch die Linksdrehung des anderen aufgehoben oder kompensiert, also die Gesamtdrehung $= 0$ wird.

Die Fig 9 zeigt die Anordnung dieser doppelten Keilkomensation; J sind die optischen Teile des verschiebbaren Fernrohres, A ist das analysierende Nicol, D das erste Keilpaar und E das an die Stelle der einfachen Quarzplatte c (Fig. 7, S. 45) eingeführte zweite Keilpaar; MM' bezeichnen den Bewegungsmechanismus, die Antriebsscheiben für je eine Skala. K ist das Fernrohr für die Beobachtung der Skalen, die Spiegel in B vermitteln die Skalenbeleuchtung von der Beobachtungslampe her, X ist das Auge des Beobachters. Die übrigen optischen Teile des Apparates sind ungeändert geblieben.

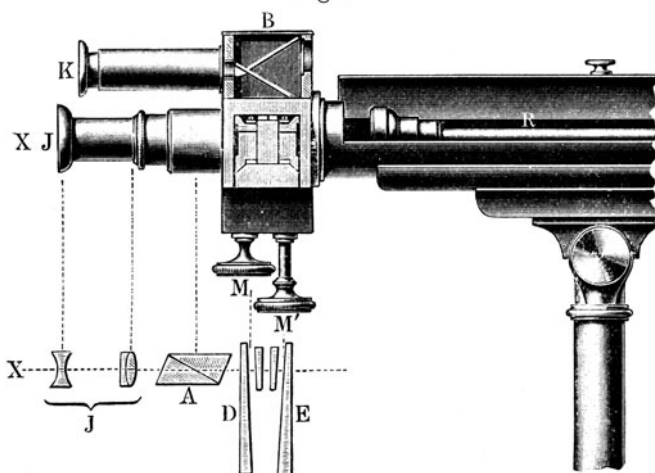
Durch das Fernrohr betrachtet, erscheinen beide Skalen übereinander stehend, die obere ist die „Arbeitsskala“, die untere für gewöhnlich unbenutzte „Kontrollskala“; um Verwechslungen zu vermeiden, sind die beiderseitigen Antriebsscheiben von verschiedener Länge und äußerer Ausstattung, und die Arbeitsskala trägt ge-

wöhnlich, durch das Fernrohr sichtbar, über dem Nullpunkte ein „A“, die Kontrollskala ebendort ein „K“.

Natürlich wird gleichartige Beschattung beider Hälften des Gesichtsfeldes im Apparat eintreten, sobald die Gesamtdicke des einen Keilpaares der des anderen genau gleich ist, und es müssen, falls diese auf allen Punkten richtig hergestellt sind, bei gleich großen Verschiebungen die beiderseitigen Skalenangaben überall gleichwertig sein.

Man prüft die Richtigkeit des Instrumentes, indem man mittels Verschiebung des Arbeitskeiles den Nullpunkt seines Nonius auf 10, 20, 30, 40 usw. der Skala einstellt und dann beobachtet, ob beim Verschieben des Kontrollkeiles Gleichartigkeit des Gesichtsfeldes an genau den nämlichen Teilstrichen der zweiten Skala eintritt.

Fig. 9.



Stehen beide Skalen auf 0 und ist nach Einschaltung einer Zuckerlösung eine Verschiebung des Arbeitskeiles auf $+90$ erforderlich, um wieder ein gleichartiges Gesichtsfeld zu erhalten, so muß, falls der Apparat und die Ablesung richtig, nach Entfernung der Zuckerlösung, dieselbe Gleichmäßigkeit im Gesichtsfelde wieder eintreten, wenn nach Verschiebung des Kontrollkeiles der Nonius seiner Skala ebenfalls $+90$ zeigt.

Es können auf diese Weise die beiden Skalen in ihrer ganzen Länge von Zehntel zu Zehntel auf ihre Richtigkeit kontrolliert werden.

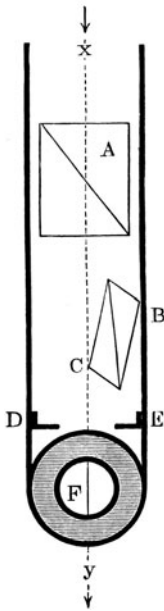
Die doppelte Keilkompensation ermöglicht auch eine Beobachtung von Linksdrehungen bis zu 100. Man hat in solchen Fällen nur nötig, die Arbeitsskala auf 0 einzustellen und dann mit der Kontrollskala zu arbeiten.

Bei dem praktischen Gebrauche des Halbschattenapparates hat sich als ein gewisser, indessen durch Übung und längeres Einarbeiten

wohl zu überwindender Übelstand herausgestellt, daß beim Einlegen farbloser oder sehr schwach gefärbter Zuckerlösungen die Gleichmäßigkeit der Beschattung des Gesichtsfeldes etwas gestört und eine verschiedenartige, wenn auch sehr schwache Färbung seiner beiden Hälften hervorgerufen wird; die eine Halbscheibe erscheint schwach gelblich, die andere schwach bläulich gefärbt.

Die Erscheinung erklärt sich aus einer geringen Verschiedenheit zwischen den optischen Eigenschaften von Zucker und Quarz (hier des Kompensators); sie kann vermieden werden, wenn man der Lichtquelle zunächst ein sogenanntes Strahlenfilter einschaltet, am einfachsten in Form eines kurzen, beiderseitig mit Deckelgläschen und Schraubenkopf versehenen Beobachtungsrohres, welches mit einer wässrigen Lösung von Kaliumbichromat gefüllt und in geeigneter Weise in den Apparat eingeschoben wird. Die

Fig. 10.



neueren Instrumente enthalten diese Vorrichtung immer. Die dadurch erzielte Färbung des Gesichtsfeldes hebt den angedeuteten Übelstand auf, da das Chromsäuresalz die grün, blau und violett gefärbten Strahlen absorbiert und nur gelbes Licht hindurchläßt.

Nach Schönrock ist eine Lösung von 6 Proz. des Chromsäuresalzes in einer 1,5 cm dicken Schicht in Anwendung zu bringen¹⁾.

Die in Fig. 7, S. 45, abgebildete ältere Konstruktion des Apparates hat im Laufe der Zeit mehrfache Änderungen und Verbesserungen erfahren, welche unter Beibehaltung der allgemeinen Grundbedingungen sich sowohl auf die innere, optische Einrichtung, wie auf die Mechanik, den äußeren Aufbau, die Beleuchtung, die Sicherung der empfindlichen Teile gegen schädigende Einflüsse und sonstige Einzelheiten erstrecken.

So wird an Stelle des Polarisators *P* vielfach ein anderer, von Lippich nach nebenstehender Zeichnung (Fig. 10) konstruierter Halbschattenpolarisator in Anwendung gebracht.

Vor dem größeren polarisierenden Nicol *A* befindet sich, dem Beobachter zugekehrt, ein zweites kleineres Nicolsches Prisma *B*, das die Hälfte des größeren dem Auge verdeckt und als Halbprisma bezeichnet wird. Seine Kante *C* wird genau senkrecht auf die Längsachse *xy* des Apparates justiert und teilt dann, als ein feiner Strich *F* (welcher bei guter Anfertigung des Prismas gegen Ende der Einstellung dem Auge des Beobachters

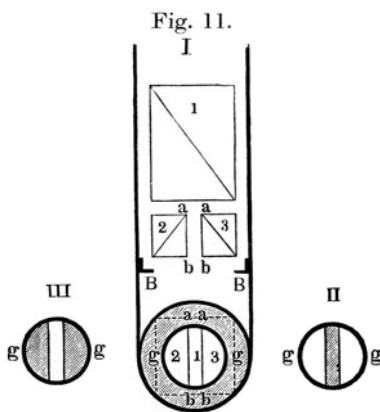
¹⁾ Zeitschrift 1904, S. 557. Bei den Apparaten von Schmidt & Haensch ist das Rohr für die Bichromatlösung 3 cm lang; dazu muß die Lösung 3prozentig sein.

fast ganz verschwinden soll), das durch die kreisrunde Blende *DE* gebildete Gesichtsfeld in zwei gleiche Hälften¹⁾.

Neben den Apparaten mit solchem zweiteiligen Gesichtsfelde werden unter Verwendung des Lippichschen Polarisators auch Apparate mit dreiteiligem Gesichtsfelde gebaut. Sie erhalten an Stelle des bei jenen Instrumenten vorhandenen, aus zwei Einzelprismen zusammengesetzten Halbschattenpolarisators einen solchen aus drei Einzelprismen 1, 2 und 3 bestehenden, bei welchem, wie aus Fig. 11 ersichtlich, 2 und 3 gleichmäßig vor 1 angeordnet sind.

Das durch die runde Blende *BB* begrenzte Gesichtsfeld *gg* des Apparates zeigt demgemäß eine durch zwei feine, senkrechte, den gleichbezeichneten Flächen der Prismen 2 und 3 entsprechende Linien *ab*, *ab* hervorgerufene Dreiteilung.

Steht der Apparat auf dem Nullpunkte, so besitzen alle drei Teile des Gesichtsfeldes gleichmäßige Helligkeit (*gg*, I), bei der geringsten Verschiebung der Skala nach rechts erscheinen das Mittelfeld (von dem Prisma 1 gebildet) beschattet, beide Seitenfelder (von den Prismen 2 und 3 gebildet) gleichmäßig hell (*gg*, II); bei Verschiebung nach links das Mittelfeld hell und die Seitenfelder gleichmäßig beschattet (*gg*, III). Die Einrichtung ermöglicht eine sehr scharfe und dem Auge angenehme Einstellung



Von Fric in Prag werden Skala und Nonius aus Glasplatten hergestellt, auf denen die Einteilung und die Zahlen eingätzt sind. Der Rahmen des langen beweglichen Keiles ist nach oben verlängert und trägt eine planparallele, senkrecht zur Längsachse des Apparates stehende Glasplatte mit der Skala. Dicht an diese Platte legt sich eine zweite, von der Fassung des beweglichen Keiles getragene, auf welcher der Nonius eingätzt ist. Die Vorrichtung ist durchsichtig, geschickt beleuchtet und zeigt die Teilung sehr deutlich²⁾.

Eine andere sinnreiche Änderung der Skalenanbringung hat Bruhns angegeben, indem er die Skala auf dem längeren beweglichen Quarzkeil selbst, den Nonius auf dem kurzen, feststehenden Keil aufätzt oder einritz. Eine etwaige Ver-

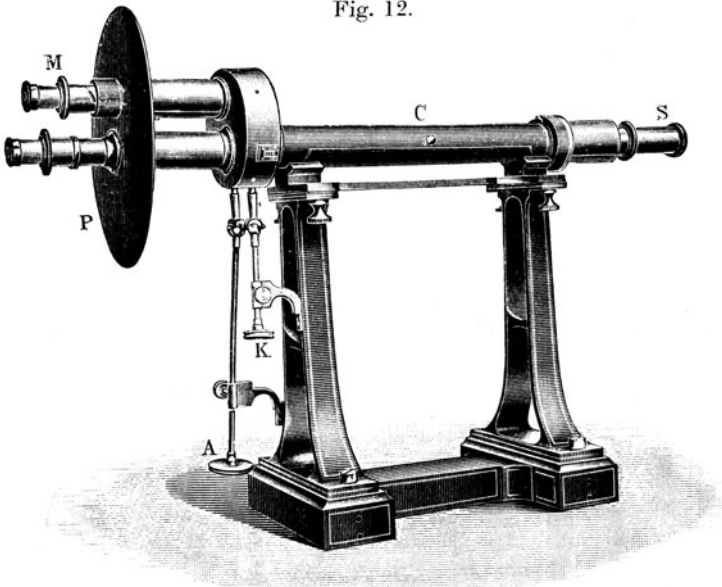
¹⁾ Landolt, Optisches Drehungsvermögen, 2. Aufl., S. 314 u. f. Nach ihm ist es die vollkommenste Halbschattenvorrichtung.

²⁾ Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerindustrie 1899, II.

änderlichkeit der Skalenteile den Keilen gegenüber ist damit ausgeschlossen. Bei der Beobachtung des Gesichtsfeldes sind die den durchsichtigen Quarzkeilen aufgeätzten Teilstriche für das Auge nicht sichtbar; für die Skalenablesung aber wird ein besonderes Vergrößerungsglas eingeschaltet, welches auf die Ebene der Skala eingestellt ist. Eine besondere Skalenbeleuchtung ist natürlich bei dieser Einrichtung nicht erforderlich¹⁾. Eine größere Verbreitung haben vorläufig weder die Vorrichtungen von Frič, noch die von Bruhns gefunden.

Dagegen findet sich an allen neueren Apparaten die sehr zweckmäßige Einschließung des Analysators und der dazugehörigen Teile in ein besonderes, ringsum geschlossenes Schutzgehäuse,

Fig. 12.



welches Staub, Feuchtigkeit, schädliche Dämpfe — namentlich auch unberufene Hände — von den Quarzkeilen, Skalen, Regulierungsschrauben u. dgl. fernhält. Die Antriebsgriffe treten aus dem Gehäuse, welches entweder rund oder viereckig ausgebildet wird, unten in Führungen heraus, die Beleuchtung der Skala vermittelt ein kleines, am Gehäuse befindliches, der Beobachtungslampe zugewandtes Glasfenster.

¹⁾ Zeitschrift 1899, S. 895. Nach Bruhns sind bei seinen Apparaten, nachdem für jeden einzelnen durch vergleichende Bestimmungen mit wissenschaftlich genauen Instrumenten eine „Korrekturtable“ bzw. etwaiger Skalenfehler aufgestellt worden ist, bei ihrer Benutzung alle übrigen Kontrollmaßregeln, wie Normalquarzplatten oder doppelte Keilpaare, überflüssig.

Einen derartig ausgestatteten Halbschattenapparat mit Doppelkeilkompensation, zugleich mit neuem Unterbau, zeigt Fig. 12.

Das bei den älteren Apparaten ausschließlich benutzte Säulenstativ mit Dreifuß ist hier durch ein standfestes Bockstativ ersetzt, welches die axiale Lagerung der einzelnen Apparatenteile sichert und vermöge seiner Schwere ein Umstoßen des Instrumentes fast unmöglich macht. Die Einstellungsgriffe sind so tief auf den Tisch geführt, daß beim Gebrauch die Hand kaum gehoben zu werden braucht. Der Griff *K* für den Kontrollkeil ist erheblich kürzer gehalten als derjenige des Arbeitskeiles *A*, so daß eine Verwechslung ausgeschlossen ist. Außerdem kann jeder Griff für sich durch eine kleine seitliche Schraube oder einen sogenannten Abschlußschieber in seiner Stellung festgehalten werden, um jeweilig den einen oder anderen Triebknopf zu benutzen. Der Apparat trägt bei *C* einen Klappdeckel. Bei *S* befindet sich das oben erwähnte, mit Kaliumchromatlösung gefüllte Strahlenfilter; das von der Beleuchtungslampe kommende Licht wird durch ein Glasfenster auf einen schrägen Spiegel und von diesem auf die vom Schutzgehäuse eingeschlossenen Skalen geworfen. *M* ist das vergrößernde Ablesefernrohr, die schwarze Pappscheibe *P* endlich schützt das Auge des Beobachters vor den Strahlen der Lichtquelle.

Der Apparat mit beschränkter Skala. Der im vorstehenden beschriebene Polarisationsapparat in der einen oder anderen Form und Ausstattung dient zur Untersuchung zuckerhaltiger Stoffe mit jedem beliebigen Prozentgehalt, und die Einteilung seiner Skala erstreckt sich dementsprechend, wie schon erwähnt, für rechtsdrehende Stoffe von 0 bis 100 und etwas darüber, während für Linksdrehung die Teilung in gleicher Weise vom Nullpunkte ab nach links bis etwa 30 oder 40 fortgesetzt worden ist.

Für gewisse Zwecke, nämlich da, wo es sich lediglich um Untersuchung von Stoffen handelt, deren Zuckergehalt sich stets innerhalb ganz bestimmter, enger Grenzen hält, ist die oben gedachte Ausdehnung der Skala und die dazu erforderliche Länge der immerhin schwierig herzustellenden und daher teuern Quarzkeile überflüssig, so daß beide eine angemessene Kürzung erfahren können.

Auf Vorschlag von Stammer werden derartige „Apparate mit beschränkter Skala“ einerseits für Untersuchung niedrig polarisierender Stoffe, im besonderen für Rübenuntersuchung, andererseits für Untersuchung hoch polarisierender Zucker gebaut.

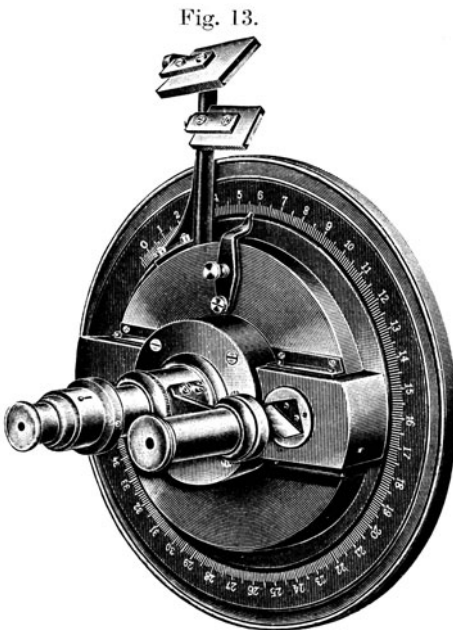
Die Skala des erstgenannten Apparates besitzt demgemäß eine Teilung nur von 0 bis etwa 30, die des letzteren nur von 80 bis 100.

Die Polarisation roher Rübensäfte ist eine Arbeit, welche sich in Zuckerfabriken und Rübensamenzuchtanstalten zu gewissen Zeiten außerordentlich häuft und damit den Beobachter in jeder Beziehung stark beansprucht.

Man hat deshalb bei diesen „Rübenapparaten“, einerseits um die Arbeit tunlichst zu beschleunigen, andererseits zur Schonung der Augen, welche durch die ständige Benutzung des Fernrohres bei Beobachtung der feinen Teilung der Skala und des Nonius leicht ermüden und unsicher werden, eine andere Ablesungsvorrichtung angebracht, die groß genug ist, um nach stattgehabter Einstellung der Drehung auch noch Zehntelprocente ohne Zuhilfenahme von Fernrohr und Nonius schnell und sicher mit bloßem Auge auf der Skala feststellen zu können.

Den Vorderteil eines solchen Apparates der Firma Schmidt & Haensch, Berlin, zeigt Fig. 13.

Dieser Apparat mit Vergrößerungsskala besitzt außer der üblichen linearen Skala in Ventzke-Graden einen Vertikalkreis,



welcher genau dieselbe Teilung wie die Längsskala, aber in 40facher Vergrößerung, trägt. Durch diese starke Vergrößerung ist es möglich, den bei vielen Untersuchungen das Auge ermüdenden Nonius fortzulassen; es ist der Kreis infolgedessen direkt in 0,1 Ventzkegrade eingeteilt und nur mit einem Zeiger versehen. Die vergrößernde Übertragung wird durch eine Schneckenführung bewirkt, welche mit dem in einem Schlitten gelagerten Quarzkeil verbunden ist. Die optische Einstellung auf Gleichheit der beiden Hälften des Gesichtsfeldes geschieht durch Drehen des Vertikalkreises, welcher zur

bequemen Handhabung am äußeren Rande grob gerändert ist. Am besten benutzt man bei der Einstellung beide Hände und stützt beide Ellenbogen auf den Tisch. Infolge des großen Umfangs des Kreises wird die optische Einstellung eine viel sicherere und schnellere als bei dem sonst üblichen kleinen Triebknopf der linearen Skala. Besonderer Wert ist darauf gelegt, die lineare Skala beizubehalten, um jederzeit eine Prüfung der Übereinstimmung beider Teilungen zu ermöglichen.

Dieser Apparat wird auf festem Bockstativ geliefert. Der Polarisator besteht aus einem Glanschen Prisma und einem bzw. zwei Lippichschen Halbprismen, um eine möglichst hohe Emp-

findlichkeit zu erzielen. Die am Teilkreise angebrachten beiden Reflexionsspiegel beleuchten mit dem von der Beobachtungslampe kommenden Lichte sowohl die lineare Skala wie die Kreisteilung und ermöglichen somit eine bequeme Ablesung im verdunkelten Raume.

Dieser „Rübenapparat“ wird für Beobachtungsröhren von 200, 400 und 600 mm Länge gebaut, die Ablesungen beim Gebrauch sind dementsprechend zu berücksichtigen.

Der Apparat für hoch polarisierende Zucker ist nur für Röhren von 400 mm Länge eingerichtet; da aber die einzelnen Skalenteile bei ihm doppelt so groß gemacht werden wie bei den Apparaten zu 200 mm Rohrlänge, so zeigt auch dieser Apparat bei Anwendung der Normallösung (26,0 g Zucker zu 100 ccm Flüssigkeit gelöst) ohne weiteres Prozente Zucker an¹⁾.

Die Einteilung der Skala und das Normalgewicht. Bei der Konstruktion der im Jahre 1848 durch Soleil und Dubosq in Paris zuerst gebauten Polarisationsapparate mit Keilkompensation für Zuckeruntersuchungen nahm man auf Grund der derzeitigen Ermittlungen als feststehend an, daß die Vermehrung der Gesamtdicke der beiden zusammengehörigen Quarzkeile um ein Millimeter die drehende Wirkung einer wässerigen Zuckerlösung aufhebe, welche bei 200 mm Länge 16,350 g reinen und trockenen Rohrzucker, zu 100,0 ccm Flüssigkeit von 17,5^o C aufgelöst, enthält.

Dieser Annahme entsprach die Teilung der Skala. Der Raum zwischen dem mit 0 bezeichneten Punkte der letzteren und demjenigen, bei welchem nach Einschaltung jener Zuckerlösung in 200 mm langer Schicht und nach stattgehabter Verschiebung der Quarzkeile das Gesichtsfeld wieder den Zustand zeigte, den es vor Einschaltung der Zuckerlösung besessen, wurde in 100 gleiche Teile geteilt. Jeder Teilstrich dieser französischen Skala entsprach also einem Gehalt von 0,1635 g chemisch reinem Zucker in 100 ccm Flüssigkeit oder einem Prozent der abgewogenen Menge.

Jene Lösung nannte man demnach die Normallösung und den Betrag von 16,350 g das Normalgewicht für den mit dieser Skala versehenen Apparat.

Ventzke, in dem Bestreben, den Gebrauch der damals in den Zuckerfabriken kaum gekannten chemischen Wage zu umgehen, änderte die Sachlage derart, daß er als Normallösung eine wässrige Auflösung von reinem Zucker nahm, welche, bei 17,5^o C mit einem

¹⁾ Die „Beschlüsse der im Dienste der Zuckerindustrie tätigen österr.-ungarischen öffentlichen Chemiker, festgestellt in der Versammlung zu Prag am 15. Juni 1908“ bezeichnen die Anwendung von „400-mm-Halbschattenapparaten mit beschränkter Skala“ für „wünschenswert“. (Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerindustrie u. Landwirtschaft 1908, S. 575.)

Aräometer gespindelt, ein spezifisches Gewicht von 1,1¹⁾ besaß, und setzte den Hundertpunkt der Skala an diejenige Stelle derselben, an welcher nach Einschaltung dieser Zuckerlösung in 200 mm langer Schicht und Verschiebung der Quarzkeile der Nullpunkt des Nonius stand, nachdem die Gleichartigkeit des Gesichtsfeldes wieder eingetreten war. Auch auf dieser Skala wurde der Abstand zwischen dem Nullpunkt und dem Hundertpunkt in 100 gleiche Teile geteilt, und unter diesen Umständen zeigte auch hier jeder Teilstrich der Skala 1 Proz. Zucker in der untersuchten Lösung an.

Wenn man dann die Polarisation eines beliebigen Zuckers oder Saftes bestimmen wollte, so mußte man von diesem unter Anwendung eines Aräometers eine Auflösung von obengedachtem spezifischen Gewicht herstellen und deren Drehung im Apparat beobachten. Die Anwesenheit gelöster Nichtzuckerstoffe, welche das spezifische Gewicht ebenfalls und in anderer Weise als der Zucker beeinflussen, ließ naturgemäß jede Genauigkeit solcher Bestimmung bei nicht ganz reinen Lösungen vermissen. Man kam deshalb sehr bald von dieser Methode wieder ab und griff, unter Beibehaltung der Ventzkeschen Skaleneinteilung, auf die Gewichtsbestimmung zurück. Man ermittelte, daß in 100 ccm der Ventzkeschen Normallösung [1,1 spez. Gew. bei 17,5⁰ C¹⁾] genau 26,048 g reiner und trockener Zucker aufgelöst enthalten waren, und danach wurde diese Gewichtsmenge = 26,048 g, in Luft mit Messinggewichten gewogen, das Normalgewicht für den Polarisationsapparat mit deutscher oder Ventzkescher Skala. Löste man 26,048 g reinen und trockenen Zucker mit Wasser zu 100 ccm Flüssigkeit von 17,5⁰ C auf und polarisierte diese Lösung in einem Rohre von 200 mm Länge, so erhielt man den 100-Punkt der Skala, jeder Teilstrich derselben zeigte somit 0,26048 g oder 1 Proz. der abgewogenen Menge Zucker an. Unter „Kubikzentimeter“ wurden, wenigstens in den letzten Jahrzehnten, allgemein die sogenannten Mohrschen Kubikzentimeter verstanden.

Nach den Beschlüssen der internationalen Chemikerkongresse zu Wien und Paris (1898 und 1900) sind nun aber bekanntlich für alle chemischen Arbeiten Meßgefäße nach dem metrischen System eingeführt worden, und demgemäß hat die „internationale Kommission für einheitliche Methoden der Zuckeruntersuchungen“ festgesetzt, daß auch die Meßkölbchen für die Polarisation nicht mehr, wie bis dahin, für Mohrsche Kubikzentimeter, sondern ausschließlich für wahre oder metrische Kubikzentimeter hergestellt und „markiert“ werden sollen. Gleichzeitig ist bestimmt worden, daß die Normaltemperatur bei chemischen und physikalischen Arbeiten — als welche teils + 15⁰, teils + 17,5⁰ C bezeichnet wurde — künftig überall + 20⁰ C betragen soll, und dementsprechend sollen auch die Justierungen der Polarisationsapparate bei dieser Tempe-

¹⁾ Genauer 1,110.

ratur erfolgen, die Untersuchungsräume und die Apparate bei ihrer Benutzung dieselbe besitzen und die zu untersuchenden Zuckerlösungen stets bei 20° C hergestellt und polarisiert werden¹⁾.

Den durch diese allgemein angenommenen Vorschriften veränderten Beziehungen zwischen der Einteilung der Ventzkeschen Skala und dem Betrage des bis dahin gültigen Normalgewichts ist in der Weise Rechnung getragen worden, daß unter Berücksichtigung aller in Betracht kommenden physikalischen Verhältnisse das Normalgewicht neu berechnet und auf 26,000 g festgesetzt worden ist²⁾,

1) Protokoll der dritten Versammlung der internationalen Kommission für einheitliche Methoden der Zuckeruntersuchungen. Paris, den 24. Juli 1900. Zeitschrift 1900, S. 357. Beschlußfassung derselben Kommission zu New York am 10. September 1912. Zeitschrift 1913, I, S. 29.

2) Nach dem metrischen Maß- und Gewichtssystem (s. Tafel im Anhang) ist bekanntlich 1,0 g das Gewicht von 1,0 ccm destillierten Wassers von + 4° C, dem Punkte seiner größten Dichtigkeit, im luftleeren Raume mit Messinggewichten gewogen. Angesichts der Unmöglichkeit, praktisch im luftleeren Raume und zu jeder Jahreszeit mit Wasser von + 4° C arbeiten zu können, hatte bereits Mohr (Mohr, Titrimethode, 2. Aufl., 1862, S. 32) bei Einführung der Maßgefäße eine Temperatur von 14° R (= 17,5° C) zugrunde gelegt, und es sind danach 100 Mohrsche Kubikzentimeter gleich dem Raume, welchen 100 g Wasser von 17,5° C, in Luft mit Messinggewichten gewogen, einnehmen. Da das Wasser sich bekanntlich mit steigender Temperatur ausdehnt und sein Volumen vergrößert, so müssen naturgemäß 100 g Wasser von + 17,5° C (= 100 Mohrsche Kubikzentimeter) einen größeren Raum einnehmen als 100 g Wasser von + 4° C (= 100 wahre Kubikzentimeter), und zwar berechnet sich nach Anbringung der erforderlichen Berichtigungen, daß 100 Mohrsche Kubikzentimeter, bei 760 mm Barometerstand und 17,5° C, = 100,235 wahre oder metrische Kubikzentimeter sind.

Will man nun unter Beibehaltung der Größe der wahren Kubikzentimeter das Wasser von + 4° C durch solches von der jetzt überall eingeführten Normaltemperatur von + 20° C ersetzen, so berechnet sich, daß ein Maßkolben, welcher bis zu seiner Marke 100 g Wasser von + 4° C, in Luft und mit Messinggewichten gewogen, faßt, unter diesen letztgenannten Bedingungen bis zu jener Marke nur 99,717 g Wasser von + 20° C zu fassen vermag. — Unter Berücksichtigung der weiteren dabei in Betracht kommenden physikalischen Verhältnisse, auf welche hier nicht näher eingegangen werden kann, die aber, wenn erforderlich, an der unten angegebenen Stelle eingesehen werden mögen, ist nun seitens der Physikalisch-technischen Reichsanstalt in Berlin-Charlottenburg ermittelt worden, daß bei Zugrundelegung einer Beobachtungstemperatur von + 20° C und wahrer Kubikzentimeter das Normalgewicht für die Polarisationsapparate mit deutscher (Ventzkescher) Skala anstatt wie bisher 26,048 g, nur 26,010 g Zucker beträgt. (Zuschrift der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt zu Charlottenburg an den Vorsitzenden der internationalen Kommission für einheitliche Methoden der Zuckeruntersuchung, Prof. Herzfeld-Berlin, vom 19. Dez. 1898, betreffend: „Umrechnung des Normalgewichts der Ventzkeschen Zuckerskala für die Benutzung einer Beobachtungstemperatur von 20° C und wahrer Kubikzentimeter“. Zeitschrift 1899, II, S. 95.)

In Anbetracht der für den praktischen Gebrauch geringfügigen und ohne Bedenken zu vernachlässigenden Abweichung des Betrages

da man aus praktischen Gründen von einer Änderung der vorhandenen Polarisationsapparate absehen mußte.

Die Vorschrift für Herstellung der Normalzuckerlösung lautet demnach wie folgt:

Man löst 26,000 g chemisch reinen, trockenen Zucker (in Luft mit Messinggewichten abgewogen) in Wasser von + 20° C in einem Kolben, welcher die Marke für 100 wahre Kubikzentimeter besitzt, und polarisiert die bis zur Marke aufgefüllte, gut durchgemischte und, wenn nötig, filtrierte Lösung unter Benutzung einer Röhre von 200 mm Länge in einem Apparate, dessen Temperatur + 20° C beträgt. Der Arbeitsraum soll ebenfalls eine Temperatur von + 20° C besitzen. Unter diesen Verhältnissen muß der Apparat genau 100,0 anzeigen, und jeder Grad der Skala entspricht einem Zuckergehalt der untersuchten Flüssigkeit von 0,260 g oder einem Prozent der abgewogenen Menge.

Wägt man also von einem beliebigen Zucker oder zuckerhaltigen Stoffe unter gleichen Verhältnissen, wie vorstehend, 26,000 g ab, löst oder verdünnt zu einem Volum von 100 wahren Kubikzentimetern Flüssigkeit von + 20° C und bestimmt mittels eines Rohres von 200 mm Länge deren Drehung, so bedeutet die gefundene Zahl, wie sie auf der Skala mit Zuhilfenahme des Nonius abgelesen wird, sofort und ohne weitere Rechnung den Gehalt der verwendeten Probe an chemisch reinem, trockenem Zucker in Gewichtsprozenten. Es ergibt sich dies aus folgender einfacher Betrachtung:

Hätte man im Apparate nach vorstehendem Verfahren z. B. bei einem Rohzucker + 90,5 an der Skala abgelesen, so würden, da ein Teilstrich = 0,26 g Zucker, mithin $90,5 = 90,5 \times 0,26 = 23,530$ g Zucker entsprechen.

Enthalten aber die verwendeten 26,0 g Rohzucker nur 23,530 g reinen Zucker, so enthalten 100 g:

$$\frac{100 \times 23,530}{26,00} = 90,5 \text{ Proz.},$$

eine Zahl, welche also mit der direkten Skalenablesung genau übereinstimmt.

Die Lichtquelle und die Beleuchtungslampen.

Der deutsche Halbschattenapparat hat infolge der Konstruktion seiner polarisierenden Prismen den Vorzug, daß man bei seinem Gebrauch nicht an die Anwendung einer bestimmten Lichtquelle

26,010 von dem einfachen Betrage 26,000 hat dann die gedachte Kommission beschlossen, daß „für metrische 100 cm bei + 20° C, an der Luft mit Messinggewichten bestimmt, künftighin das Normalgewicht zu 26,00 g angenommen werden soll“ (Protokoll d. Komm.-Sitzung v. 24. Juli 1900, Zeitschrift 1900, I, S. 357).

gebunden ist. Er ist ebenso brauchbar bei Beleuchtung mit dem gelben (homogenen) Licht der Natriumflamme wie mit dem gewöhnlichen weißen Licht der üblichen Beleuchtungskörper. Das letztere ist die Regel, man benutzt Petroleumlampen, Gasbrenner und Lampen für Spiritus- und elektrisches Glühlicht, welche sämtlich weißes Licht aussenden.

Den Polarisationsapparat selbst wie die dazugehörige Lampe befestigt man vorteilhaft derartig auf dem Arbeitstische, daß die gegenseitige Stellung zueinander unverrückbar ist, die Längsachse des Apparates soll rechtwinkelig gegen die Lichtquelle, diese selbst vermittelst Verstellbarkeit ihres Trägers so hoch sich befinden, daß ihr hellster Teil in den Apparat eingeführt wird.

Auf Helligkeit, namentlich aber auf gleichmäßige Verteilung der Helligkeit auf dem ganzen Gesichtsfelde, ist sorgfältig zu achten. Jede Änderung in letzterer Beziehung beeinträchtigt den Strahlengang und damit auch die Gleichmäßigkeit der Beobachtungsergebnisse.

Der Abstand zwischen Lampe und Apparat muß ein derartiger sein, daß durch die Beleuchtungslinse ein scharfes Bild der Lichtquelle auf dem Analysatordiaphragma des Apparates entworfen wird. Nach Anweisung von Landolt¹⁾ hält man, um diesen Abstand zu finden, an das Analysatordiaphragma ein Blättchen weißes Papier und dicht vor die Lichtquelle einen zugespitzten Draht; alsdann verschiebt man die Lichtquelle mit dem Draht so lange, bis ein scharfes Bild der Drahtspitze auf dem weißen Papier am Analysatordiaphragma hervorgerufen wird. Die so bestimmte Stellung der Lampe zum Apparat hält man dann ein für allemal fest; bei diesem Abstände, der je nach den Verhältnissen 20 bis 25 cm betragen kann, ist es zugleich ausgeschlossen, daß der Apparat durch die Lichtquelle in unzulässiger Weise erwärmt wird²⁾.

Beim Gebrauch sind die Lampen mit einer Vorrichtung zu versehen, welche das Auge des Beobachters vor den direkten Strahlen schützt und dieselben nur in den Apparat leitet.

¹⁾ Landolt, S. 289.

²⁾ Schmidt & Haensch bringen zu gleichem Zwecke bei neuen Apparaten ein „Blendrohr“ am hinteren Ende derselben an, welches mittels einer aus zwei Linsen bestehenden Vorrichtung, die sie „Kondensor“ nennen, gestatten soll, die Entfernung der Lichtquelle vom Apparat genau zu bemessen und zugleich deren richtige Stellung zur Lage der Längsachse des Apparates zu sichern.

Die Entfernung zwischen Lichtquelle und Kondensor soll danach genau 150 mm betragen. Die durch Einfügung eines Bichromatrohres als Strahlenfilter hervorgerufene Beeinträchtigung des Strahlenganges und der Helligkeit soll nach Angabe der Verfertiger durch den Kondensor aufgehoben werden, wenn derselbe in seiner Fassung um 8,9 mm herausgezogen und die Lichtquelle um denselben Betrag weiter abgerückt wird, so daß der Abstand wieder 150 mm beträgt.

Man benutzt dazu am zweckmäßigsten einen weiten Zylinder von Asbestpappe (Fig. 14), welcher den gewöhnlichen Glaszylinder umschließt, von unten reichlichen, die Hitze mäßigenden Luft-eintritt gestattet und eine seitliche, mit einer Glasplatte¹⁾ geschlossene Öffnung besitzt, die das Licht dem Apparat zuführt.

Bei Petroleumbeleuchtung sind Flachbrenner zu wählen, die Hinkssche Lampe (Fig. 15) besitzt deren zwei; die Gaslampe von Schmidt & Haensch hat drei einander parallel stehende

Fig. 14.

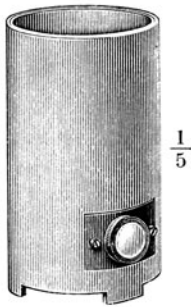
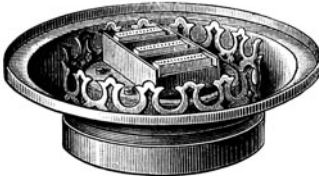


Fig. 15.



Fig. 16.



Flachbrenner (Fig. 16); beide Lampen sind natürlich so aufzustellen, daß die Längsachse des Apparates die Flammen rechtwinkelig schneidet.

Besonders anwendbar ihrer Helligkeit wegen sind die Lampen mit Auerschem Gasglühlicht von der äußeren Form, wie sie Fig. 17 zeigt. Auf dem Ansatz vor dem unteren Teile der Öffnung des äußeren Zylinders ist eine kleine mattgeschliffene Glasscheibe angebracht. Sie soll verhindern, daß die Maschen des Glühstrumpfes dem Auge des Beobachters in störender Weise im Gesichtsfelde er-

¹⁾ Die an Stelle solcher einfachen Glasplatte noch häufig verwendeten Glaslinsen sind zu vermeiden. Sie verstärken die Helligkeit der Beleuchtung keineswegs und beeinträchtigen die Richtigkeit des Strahlenganges (Landolt, S. 354).

scheinen¹⁾. Der nach oben sich fortsetzende Schlitz der Lichtöffnung in dem äußeren Asbestzylinder dient zur Beleuchtung der Spiegelvorrichtung für die Skala des Apparates.

Die Firma Schmidt & Haensch hat Strumpfglühlichtlampen mit einer außerhalb des Strumpfes angeordneten Aufhängevorrichtung, welche jede ungleichmäßige Beleuchtung des Gesichtsfeldes durch die sonst üblichen Strumpfhalter (Magnesia oder Stahlstift) vermeidet.

Fig. 17.

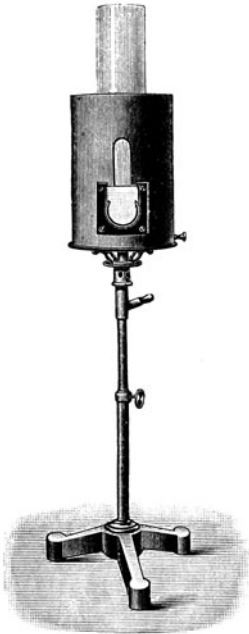
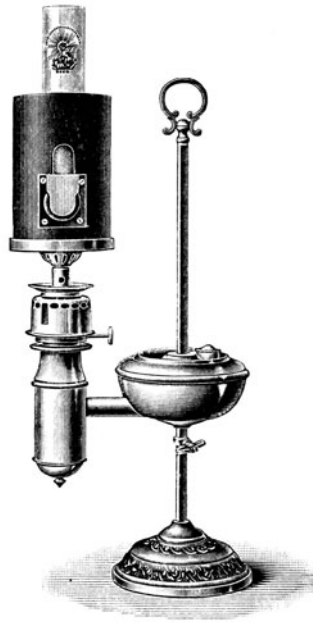


Fig. 18.



Lampen mit Spiritusglühlicht geben ebenfalls eine helle, sehr brauchbare Beleuchtung, der Umschlußzylinder ist derselbe wie beim Gasglühlicht.

Eine von der Centrale für Spiritusverwertung in Berlin für diese Zwecke hergestellte Lampe zeigt Fig. 18. Sie besitzt etwa 60 Kerzen Leuchtkraft²⁾ und ist sehr empfehlenswert.

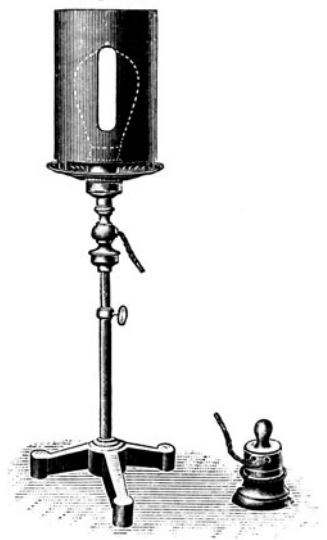
Die Beobachtungslampe für elektrisches Licht (Fig. 19) enthält eine Birne, die auf der Vorderseite matt geätzt ist, auf der

¹⁾ Bei richtigem Abstände der Lichtquellen vom Apparat tritt solche Störung auch ohne matte Scheibe nicht ein (Landolt, S. 355).

²⁾ Der Spiritusverbrauch beträgt ungefähr 125 ccm Brennspritus in der Stunde.

rückseitigen Innenfläche einen glänzenden Silberspiegel trägt und dabei eine starke Leuchtkraft besitzt. (Etwa 50 Kerzen bei 100 bis 110 Volt Spannung.) Auch die Birne erhält den oben gedachten Umschlußzylinder.

Fig. 19.



Die Firma Schmidt & Haensch führt elektrische Lampen mit matterter Birne oder Nernstbrenner und Asbestabblendungszyylinder.

Eine sehr gute elektrische Beleuchtungsvorrichtung von Schmidt & Haensch besteht in der Anbringung eines Osramglühlämpchens (für 6 Volt Spannung) am Polarisationsapparat selbst. Es erleuchtet durch eine Spiegelblendung auch die Skala und gibt ein helles und namentlich gleichmäßiges Licht bei kaum merklicher Wärmeentwicklung. Für diese Vorrichtung wird eine Spezialbeschreibung jedem Apparat beigefügt.

Diese elektrischen Lampen können durch Anschluß an eine vorhandene Leitung oder durch Akkumulatoren gespeist werden und besitzen den anderen Lichtquellen gegenüber die bekannten Vorzüge und Nachteile elektrischer Beleuchtung.

Acetylenlampen mit Asbestabblendungszyylinder und Acetylen-gasentwickler bringt dieselbe Firma in den Handel.

Die Beobachtungsröhren.

Der Bau der am meisten benutzten Polarisationsinstrumente ist für Beobachtungsröhren von 200 mm Länge bemessen; die Länge der „Normalröhre“ beträgt somit bei diesen Apparaten 200 mm oder 2 dm.

Neben diesen Normalröhren werden den meisten Instrumenten auch sogenannte „halbe Röhren“ von 100 mm Länge beigegeben, welche für Beobachtungen gefärbter Lösungen dienen sollen, wenn sie in „ganzen Röhren“ eine sichere Ablesung wegen der Farbentiefe nicht mehr gestatten. Der bei Anwendung solcher Röhre abgelesene Drehungsbetrag ist zu verdoppeln. Ein etwaiger Beobachtungs- oder Ablesungsfehler wird sich naturgemäß bei der Berechnung ebenfalls um das Doppelte erhöhen, und aus diesem Grunde ist die Anwendung halber Röhren tunlichst zu beschränken. Andererseits werden auch Apparate für Beobachtungsröhren von 400 und 600 mm, also von „doppelter Länge“ und „dreifacher Länge“ gebaut. Sie lassen, da der Betrag der Drehung, wie oben gezeigt,

mit der Länge (Dicke) der polarisierenden Schicht wächst, bei Anwendung der Normalgewichtsmengen den doppelten bzw. dreifachen Drehungsbetrag ablesen, welcher also bei der Prozentberechnung durch 2 oder 3 zu teilen ist. Für die Untersuchung zuckerarmer Flüssigkeiten sehr geeignet, schließen diese Apparate die Beobachtung auch nur schwach gefärbter Lösungen gänzlich aus; sie sind wegen ihrer Länge sehr vorsichtig zu behandeln und etwas un bequem beim Gebrauch und infolge dieser Umstände wenig verbreitet.

Die Röhren werden entweder von Glas mit angekitteten Fassungen aus Messing oder Hartgummi oder ganz aus Messing, innen hochpoliert, hergestellt. Für die gewöhnlichen Beobachtungen sind die letzteren ihrer größeren Haltbarkeit wegen vorzuziehen, bei Polarisationen invertierter, saurer Lösungen indessen nur Glasröhren anwendbar. Alkoholische Lösungen erfordern Metallröhren, da die Einkittung der Glasröhren durch den Alkohol erweichen und locker werden kann.

Die Metallröhren haben den Nachteil, daß ihre Ausdehnung bei Temperaturschwankungen viel erheblicher ist als die der Röhren aus Glas, und daß die dadurch etwa eintretenden Beobachtungsfehler sich mithin stärker bemerkbar machen können.

Um solche Fehler zu vermeiden, umgibt man die Metallröhren zweckmäßig mit einer Umhüllung aus die Wärme schlecht leitenden Stoffen, z. B. mit einem Gummischlauch, die Schraubengewinde und Verschlusskopf frei lassen und die Reinigung nicht beeinträchtigen.

Der innere Durchmesser der üblichen Beobachtungsröhren beträgt 3 bis 8 mm; jedenfalls muß er etwa 3 mm größer sein als der der beiden Diaphragmen für den Aus- und Eintritt der Lichtstrahlen am Polarisator und Analysator.

Man hat auch Beobachtungsröhren von Glas, welche an einem Ende eine kleine Erweiterung, eine Ausbauchung besitzen, um Luftblasen, die in der Röhre beim Füllen zurückgeblieben sind, aufzunehmen. Bei wagerechter Lage der Röhre im Apparat tritt die Luftblase dann in diese Ausbauchung und beeinträchtigt das Gesichtsfeld nicht. Bei der geringen Geschicklichkeit, welche erforderlich ist, um eine Beobachtungsröhre so zu füllen und zu verschließen, daß Luftblasen nicht zurückbleiben, sind diese Art Röhren vollständig entbehrlich.

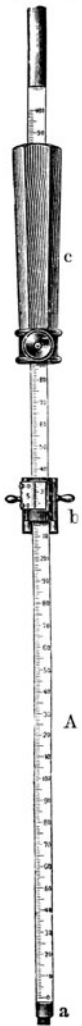
Um bei Verwendung von Glasröhren und einem Bruch dieser die Schraubenfassungen auf jede neue Glasröhre aufsetzen zu können, hat Neumann die ersten an ihren Enden konisch erweitert und die Fassungen in zwei Hälften zerschnitten, welche durch einen darüber geschobenen Ring zusammengehalten und nicht angekittet werden¹⁾.

Die Richtigkeit der Rohrlänge ist natürlich von äußerster Wichtigkeit und bei den mechanischen Hilfsmitteln, wie sie bei

¹⁾ Zeitschrift 1913, II, S. 250.

der Herstellung solcher Gegenstände jetzt benutzt werden, kann man bei guten Bezugsquellen stets auf Beobachtungsröhren von richtiger Länge rechnen. Man prüft sie, wenn erforderlich, am einfachsten mittels des Landoltschen Längenmessers, Fig. 20,

Fig. 20.



eines metallenen, mit einer Millimereinteilung versehenen Maßstabes *A*, der an seinem unteren Ende bei *a* eine scharfe Schneide besitzt und beim Gebrauch am Holzgriff *c* gehalten wird. Auf dem Maßstab gleitet der verschiebbare Nonius *b*, der die Ablesung von Zehntelmillimetern gestattet und auf beiden Seiten eine nach unten gerichtete Schneide trägt. Zur Messung der Länge einer Röhre verschließt man diese an einem Ende mit Deckglas und Verschlusskopf, läßt vorsichtig den Maßstab in die senkrecht aufgestellte Röhre gleiten, bis die Schneide *a* das Deckglas berührt, schiebt den Nonius so weit hinunter, bis seine Schneiden eben die obere Endfläche der Röhre treffen, und liest dann ohne weiteres die Rohrlänge ab.

Die beiden Endflächen der Röhren müssen sorgfältig eben geschliffen und einander parallel sein und genau rechtwinkelig zur Längsachse stehen. Eine Vernachlässigung dieser Bedingungen, wie sie z. B. bei mangelhaft abgeschliffenen Glasröhren oder bei verbogenen Metallröhren vorkommen kann, veranlaßt eine schräge Lage der Deckgläser, eine Störung des Strahlenganges und somit fehlerhafte Beobachtungen. Es verrät sich ein solcher Mißstand durch ein scheinbares Auf- und Absteigen, ein sogenanntes „Schleudern“ des Gesichtsfeldes, wenn man während der Beobachtung die in der Rohrhülse liegende Röhre um ihre Längsachse rollt.

Die Endflächen der Röhren bedürfen deshalb ganz besonderer Schonung und müssen vor jeder Verletzung sorglich gehütet werden.

Der Verschuß der Röhren wird auf beiden Enden durch aufgelegte, runde Deckgläser bewirkt, welche entweder durch Schraubenköpfe oder durch aufschiebbar, federnde Deckelhülsen, den sogenannten Landoltschen Verschuß, angedrückt werden. Bei den französischen Instrumenten ist auch ein sogenannter Bajonettverschuß gebräuchlich.

Beim Verschuß selbst darf niemals ein scharfes Anpressen der Deckgläser stattfinden. Bei starkem Druck werden dieselben leicht selbst lichtbrechend und vermögen dann den Drehungsbetrag der eingeschlossenen Flüssigkeit zu beeinflussen. Die Deckgläser sollen zwar dicht schließend, aber nur locker aufliegen, und es müssen die Schraubengewinde mit Rücksicht hierauf leicht und willig aufeinander gehen.

Beim Landoltschen Verschuß ist ein Pressen der Deckgläser überhaupt nicht möglich; aus diesem Grunde und wegen der schnellen und angenehmen Handhabung verdient er dem älteren Schraubenschluß vorgezogen zu werden.

Die Verschußköpfe sind inwendig mit einem nicht zu dünnen, elastischen und weichen Gummiringe zu versehen, der bisweilen zu erneuern und dessen richtige Lage zu beachten ist. Hart gewordene oder verschobene Ringe können gelegentlich eine schiefe Stellung der Deckgläser und somit Fehlerquellen verursachen.

Aus demselben Grunde ist darauf zu achten, daß beim Verschuß der Röhren keine Anteile des Gummiringes auf die Fläche des Deckglases herausgedrängt werden.

Die Deckgläser werden aus starkem, farblosem und optisch inaktivem Glase hergestellt, sie müssen völlig planparallel geschliffen sein und ganz leicht in die Verschußköpfe passen, frei von Schrammen und Rissen und beim Gebrauch rein und trocken gehalten werden.

Es finden sich bisweilen Deckgläser, welche die ersteren Bedingungen nicht erfüllen, von optisch aktivem, also polarisierendem Glase gefertigt oder nicht planparallel sind. Man muß deshalb, bevor neue Deckgläser in Gebrauch genommen werden, in dieser Beziehung prüfen, indem man, nach sorgfältiger Kontrolle des Nullpunktes, eine leere Beobachtungsröhre nur auf einer Seite mit einem Deckglase in vorschriftsmäßiger Weise versieht und bei verschiedenen Lagen der Röhre eine Anzahl Beobachtungen vornimmt. Es dürfen sich dabei keine ungleichen Beschattungen in dem Gesichtsfelde zeigen.

Beim Reinigen der Röhren sind stets beide Verschußköpfe abzunehmen und nach gründlichem Abspülen mit reinem Wasser alle einzelnen Teile sorgfältig zu trocknen. Mittels eines passenden Holzstäbchens schiebt man zu diesem Zwecke einige Pfropfen von zusammengerolltem Filtrierpapier durch die Röhre, bis sie beim Hindurchblicken völlig trocken und spiegelblank erscheint.

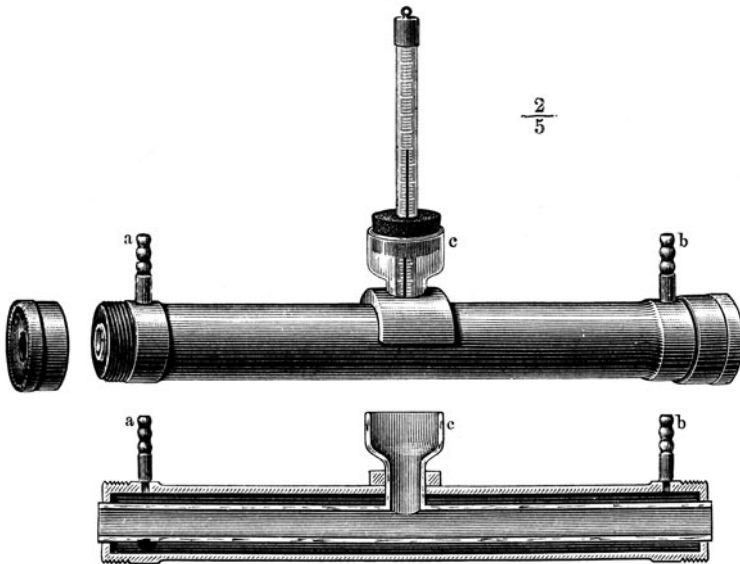
Das Drehungsvermögen invertierter Zuckerlösungen wird, wie auf S. 18 bereits erwähnt, durch Temperaturveränderungen stark beeinflußt. Für die optische Untersuchung derartiger Flüssigkeiten ist deshalb eine Vorrichtung notwendig, welche es ermöglicht, den Inhalt der Beobachtungsröhren auf einen bestimmten Wärmegrad zu bringen, der während der Dauer der Beobachtung unverändert bleiben muß. Zu diesem Zwecke dienen Beobachtungsröhren mit Messingmantel für Wasserumspülung (Fig. 21).

Eine starkwandige Glasröhre von 200 mm Länge ist in ein Metallrohr von größerem Durchmesser, aber etwas geringerer Länge derart eingekittet, daß zwischen den beiden Röhren ein an beiden Seiten geschlossener, die Glasröhre in ihrer ganzen Länge um-

gebender Hohlraum gebildet wird. Dieser dient zur Aufnahme von Wasser, durch dessen Temperatur der Inhalt der Glasröhre entweder abgekühlt oder im Bedarfsfalle angewärmt zu werden vermag. Das äußere Metallrohr trägt an beiden Enden eingeschnittene Schraubengewinde, zu welchen metallene, zum Zweck der Reinigung abnehmbare Verschlussköpfe passen.

Der Rohrstutzen *a* läßt das Wasser eintreten, welches in einem größeren, in passender Nähe etwas erhöht aufgestellten Vorratsgefäß bereits vorher auf den erforderlichen Wärmegrad gebracht

Fig. 21.



worden ist. Aus *b* tritt das Wasser wieder aus, mit Quetschhahn versehene Gummischläuche vermitteln den Anschluß an die Zu- und Ableitung. Zum Füllen des inneren Glasrohres mit der zu prüfenden Flüssigkeit dient der durch den Metallmantel hindurchtretende, trichterförmige Ansatz *c*, welcher zugleich bestimmt ist, während der eigentlichen Beobachtung ein kleines, in die Zuckerlösung eintauchendes und durch einen Korkstopfen gehaltenes Thermometer aufzunehmen. Den Korkstopfen selbst versieht man mit einem offenen, feinen Längskerb, um ein Austreten von Luft beim Einsetzen des Thermometers oder bei einer Ausdehnung der eingeschlossenen Zuckerlösung zu ermöglichen.

Bei der Untersuchung von Rübensäften, wenn solche, wie namentlich bei Bewertung der Rüben nach Zuckergehalt und auf Samenzuchtstationen, in großer Menge möglichst schnell zu erledigen sind, benutzt man mit Vorteil die von Pellet angegebene, von

Müller¹⁾ verbesserte „Durchflußröhre für ununterbrochene Polarisation“ (Fig. 22).

An beiden Enden der Röhre, welche beim Gebrauch durch die gewöhnlichen (auf der obenstehenden Zeichnung weggelassenen) Deckgläser und Schraubenköpfe geschlossen wird, sind zwei kleine Rohrstützen *a* und *b* angebracht, welche beide in ganz gleicher Weise mit dem Inneren der Röhre derart in Verbindung stehen,

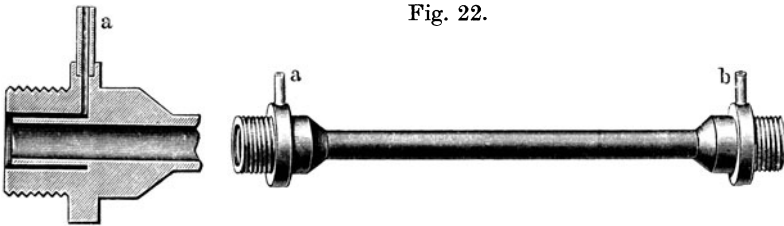


Fig. 22.

daß eine durch *a* eingegossene Flüssigkeit unmittelbar hinter dem Deckglase und rings um dieses herum in die Röhre eintreten, sie füllen und sie demnächst durch *b* in gleicher Weise wieder verlassen kann, sobald sie durch eine andere, bei *a* eintretende Flüssigkeit verdrängt wird. Die Figur zeigt links den stark vergrößerten Durchschnitt des Röhrenkopfes.

Die Röhre wird beim Gebrauch durch eine geeignete Vorrichtung im Polarisationsapparat befestigt und mit zwei dünnen, nach abwärts gerichteten Gummischläuchen, einem kurzen bei *a* und einem längeren, als Heber wirkenden, bei *b* versehen. Nachdem bei Beginn der Arbeit die Röhre durch Ansaugen bei *b* mit einer Zuckerlösung gefüllt ist, kann man durch Öffnen eines hinter *b* befindlichen Quetschhahnes diese Rohrfüllung nach stattgehabter Polarisation ablaufen lassen und ohne Unterbrechung eine zweite Lösung durch *a* nachziehen. Diese füllt die Röhre, ohne sich mit der durch sie verdrängten Flüssigkeit zu mischen, wird polarisiert, macht in gleicher Weise, wie beschrieben, einer dritten Lösung Platz, und es können so beliebige Mengen von Zuckersäften, welche natürlich gebrauchsfertig bereit stehen müssen, ohne Wechsel und jedesmalige Reinigung der Röhre, in kürzester Zeit hintereinander polarisiert werden. Man liest ab, sobald der Apparat ein klares, schlierenfreies Bild zeigt.

Anstatt die Lösungen durch die Heberwirkung des Schlauches an *b* einzuziehen, kann man sie auch bei *a* eingießen. Für solche Fälle erhält der Ansatz *a* einen kleinen Trichter und darunter, zum Schutz für den Apparat, einen vertieften Teller mit seitlichem Abflußrohr, durch welchen etwa überfließende oder verschüttete Flüssigkeiten abtropfen können. Die Methode des Abhebern ist besser.

¹⁾ Zeitschrift 1891, S. 338; 1892, S. 277.

Umrechnung der Drehungsbeträge der verschiedenen
Polarisationsapparate.

1 Ventzke.	= 1,5932 Laurent,
1 Ventzke.	= 0,3469 Kreisgrade,
1 Laurent.	= 0,2167 Kreisgrade,
1 Laurent.	= 0,6277 Ventzke,
1 Kreisgrad.	= 4,6147 Laurent,
1 Kreisgrad.	= 2,8827 Ventzke.

Spezifisches Gewichtsverfahren.

Unter dem spezifischen Gewicht oder der Dichte¹⁾ eines Körpers versteht man das Gewicht eines Kubikzentimeters²⁾ von ihm. Die Dichte von Zuckerlösungen wird um so größer, je mehr der Prozentgehalt an gelöstem Zucker steigt. Selbstverständlich darf, falls die Bestimmung eine genaue sein soll, die betreffende Lösung neben dem Zucker keine anderen Stoffe aufgelöst enthalten, da diese auf die Dichte der Flüssigkeit gleichfalls von Einfluß sein würden.

Die Dichte ist mit der Temperatur veränderlich, daher ist stets die Temperatur für den ermittelten Wert mit anzugeben. Der mathematische Ausdruck für das spezifische Gewicht ist

$$d = \frac{p}{v},$$

worin d das spezifische Gewicht oder die Dichte, p das absolute Gewicht des betreffenden Körpers und v dessen Raum (Volum) darstellt. Der Wert von p wird durch die chemische Wage oder durch eine besondere Form dieser, die hydrostatische Wage, v nach verschiedenen direkten oder indirekten Verfahren bestimmt. Man unterscheidet für den vorliegenden Zweck, wo es sich nur um flüssige Substanzen handelt, drei Arten der Bestimmung, durch

1. Pyknometer,
2. Mohr-Westphalsche hydrostatische Wage,
3. Spindel (Senkwage, Aräometer).

¹⁾ Unter der Dichte eines Körpers versteht man eigentlich die Masse des mit der Substanz des Körpers gefüllten Kubikzentimeters. Streng genommen ist die Dichte eine Masse, das spezifische Gewicht eine Kraft. Da aber im metrischen Maß- und Gewichtssystem (s. Tafel XXX im Anhang) als Maßeinheit die Masse von 1 ccm Wasser gilt und als Gewichtseinheit das Gewicht dieser Masse dient, so sind die Werte für spezifisches Gewicht und Dichte (für feste und flüssige Körper auf Wasser als Einheit bezogen) gleich, und beide Ausdrücke werden für-einander gebraucht.

²⁾ Unter Kubikzentimeter versteht man denjenigen Raum, den 1 g Wasser bei + 4° C einnimmt. Vgl. Anmerkung auf S. 57.

1. Die Bestimmung mittels Pyknometer.

Dieses Verfahren ist sehr genau und namentlich dann anzuwenden, wenn von der zu prüfenden Flüssigkeit keine genügend große Menge zur Verfügung steht oder erstere zu zähflüssig ist, um die Spindel anwenden zu können.

Durch die Pyknometerwägung werden die zur Ermittlung der Dichte nötigen beiden Größen p und v direkt bestimmt.

Für viele Bestimmungen technischer Art kann man als Pyknometer ein reines und trockenes 50-ccm-Kölbchen benutzen, dessen Hals etwa 1 bis 2 cm über der Marke abgesprengt ist. Ist der Fassungsraum des Kölbchens bei $+20^{\circ}\text{C}$ [Normaltemperatur¹⁾] bis zur Marke genau 50,0 ccm, d. h. beträgt das Gewicht der bei genannter Temperatur bis zu dieser Marke eingewogenen Wassermenge genau 49,8585 g²⁾, so ist damit ein für allemal die Größe v festgelegt.

Man wägt (tariert) das Pyknometerkölbchen leer in reinem und trockenem Zustande, füllt die auf ihre Dichte zu untersuchende Flüssigkeit zunächst annähernd bis zur Marke, stellt das Kölbchen in ein größeres, mit Wasser von genau $+20^{\circ}\text{C}$ gefülltes Gefäß und beläßt es hierin, bis man annehmen darf, daß auch der Inhalt des Kölbchens diese Normaltemperatur erreicht hat, was verschiedene Zeit in Anspruch nimmt, je nach der Temperatur, mit welcher die Flüssigkeit in das Kölbchen gebracht wurde. Das umgebende Wasser muß stets auf Normaltemperatur gehalten werden. Häufig bilden sich beim Einfließen der Lösung in das Kölbchen Luftblasen, welche mehr oder weniger schnell in die Höhe steigen und an der Oberfläche sich festsetzen. Ein Rütteln des Kölbchens befördert diese Entlüftung, zuweilen muß man aber zu einer Anwärmung durch Einstellen in warmes Wasser seine Zuflucht nehmen. Die Bläschen auf der Oberfläche zerplatzen und verschwinden dadurch meist von selbst, sonst nimmt man sie durch Betupfen mit etwas Fließpapier fort. Ist das Pyknometer so vorbereitet und richtig temperiert, so trocknet man es äußerlich sauber ab und füllt die zu prüfende Flüssigkeit nun genau bis zur Marke. Ein Anfassen des Kolbens direkt mit der Hand ist zu unterlassen, um Temperatur- und dadurch bewirkte Volumänderung zu ver-

¹⁾ Diese Normaltemperatur beträgt nach den von den Chemikerkongressen zu Wien und Paris (1898 und 1900) und demzufolge auch von der Internationalen Kommission für einheitliche Methoden der Zuckeruntersuchungen angenommenen Beschlüssen jetzt allgemein $+20^{\circ}\text{C}$. Vgl. S. 57.

²⁾ „Wahre“ oder „metrische“ Kubikzentimeter. Das Fläschchen würde die Bezeichnung tragen müssen „50 ccm $\frac{20^{\circ}}{4^{\circ}}$ “, d. h. also, es faßt 50 ccm destilliertes Wasser von $+4^{\circ}\text{C}$ und ist mit Wasser von 20°C ausgewogen. Vgl. hierzu die Anmerkung S. 57.

meiden. Nur am oberen Halsende, das von der Flüssigkeit frei ist, soll man das Kölbchen berühren und so auf die Wage bringen. Durch diese zweite Wägung findet man das Gewicht p .

Beispiel 1.

Gewicht des Pyknometers + Zuckerlösung =	74,2380
Gewicht des Pyknometers leer	16,5420
Gewicht der Zuckerlösung p	<u>57,6960</u>

Die nach der angegebenen Formel $\frac{p}{v}$ ermittelte Dichte

$$\frac{57,6960}{50} = 1,1539^1)$$

ist zunächst nur eine scheinbare und muß auf Wägung im luftleeren Raume umgerechnet werden, um erst so die wahre Dichte zu erhalten²⁾.

1) Bequemer $\frac{2 \times 57,6960}{100} = 1,1539$.

2) Beschluß der internationalen Kommission für einheitliche Methoden der Zuckeruntersuchung in New York am 10. September 1912. Zeitschrift 1913, I, S. 29.

Zur Umrechnung dient die Formel

$$M = m \left(1 + \frac{\lambda}{s} - \frac{\lambda}{\sigma} \right)$$

worin M das Gewicht des Körpers im luftleeren Raum,

m das Gewicht des Körpers in Luft mit Messinggewichten gewogen,

λ die mittlere Dichte der Luft = 0,0012 (s. Tafel XXXII im Anhang),

s die mittlere Dichte des Körpers,

σ „ „ „ der Gewichtsstücke (Messing = 8,4)

bedeutet.

Hiernach würde man im obigen Beispiel erhalten

$$M = 57,696 \cdot \left(1 + \frac{0,0012}{1,1539} - \frac{0,0012}{8,4} \right)$$

und daher $M = 57,74775$ und $\frac{57,74775}{50} = 1,1549$

als wahre Dichte.

Diese Rechnung wird praktisch nicht ausgeführt, sondern man benutzt die im Text angegebene Berichtigungstafel IV.

Wollte man hiernach z. B. die Dichte des Wassers bei + 20° C (= 0,99823) bestimmen, mit einem Pyknometer von genau 50 ccm Fassungsraum (= 49,8585 g Wasserinhalt) bei 20° C, so würde dieses Wassergewicht zunächst auf Luftleere umzurechnen sein. Die scheinbare Dichte beträgt $\frac{49,8585}{50} = 0,99717$; daher sind dem Wassergewicht $49,8585 \times 1,06 = 52,85$ mg zuzufügen, das ergibt 49,9114 und damit $\frac{49,9114}{50} = 0,99823$ als wahre Dichte des Wassers bei 20° C.

Um das Gewicht eines Körpers im luftleeren Raume zu finden, sind seinem Gewichte $m \times k$ Milligramme hinzuzufügen, wobei k aus der Tafel IV entsprechend der scheinbaren Dichte s des gewogenen Körpers zu entnehmen ist. Da im vorliegenden Falle $s = 1,15$ und diesem entsprechend $k = 0,90$, so sind $57,696 \times 0,9 = 51,92$ mg zu addieren; man erhält also $57,696 + 0,05192 = 57,74792$ als Gewicht des Körpers im luftleeren Raume und

$$\frac{57,74792}{50} = 1,1549 \text{ wahre Dichte.}$$

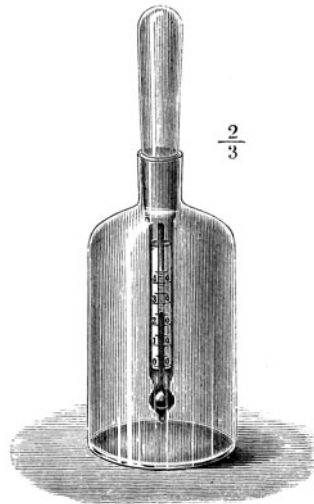
Tafel IV.

Reduktion einer mit Messinggewichten in Luft ausgeführten Wägung auf den luftleeren Raum.

Dichte des Körpers s	Berichtigung k	Dichte des Körpers s	Berichtigung k	Dichte des Körpers s	Berichtigung k
0,98	1,08	1,08	0,97	1,30	0,78
1,00	1,06	1,10	0,95	1,35	0,74
1,02	1,03	1,15	0,90	1,40	0,71
1,04	1,01	1,20	0,86	1,50	0,66
1,06	0,99	1,25	0,82		

Für sehr genaue Bestimmungen bedient man sich des in der Fig. 23 abgebildeten Fläschchens. Dieses ist derart angefertigt und justiert, daß es nach dem Einsetzen des mit einem kleinen Thermometer versehenen hohlen und rings geschlossenen Glasstopfens genau einen Raum von 50,0 ccm einschließt. Zur Kontrolle der Richtigkeit wird zunächst das Gewicht des leeren und trocknen Gläschens ermittelt und dieses dann mit destilliertem Wasser von 20° C gefüllt. Beim Einsetzen des Thermometerstopfens tritt das überflüssige Wasser aus. Nach sorgfältigem Abtrocknen mit Fließpapier muß sich bei der abermaligen Wägung ein Mehrgewicht von genau 49,8585 g herausstellen. Zur Ermittlung der Dichte, z. B. einer Zuckerlösung, füllt man diese in gleicher Weise wie das Wasser und bei gleicher Temperatur von + 20° C ein, reinigt und trocknet das Fläschchen rasch und sorgfältig außen ab und wägt. Die nach Abzug des Gewichtes des leeren und trockenen Pyknometers verbleibende Zahl gibt, verdoppelt

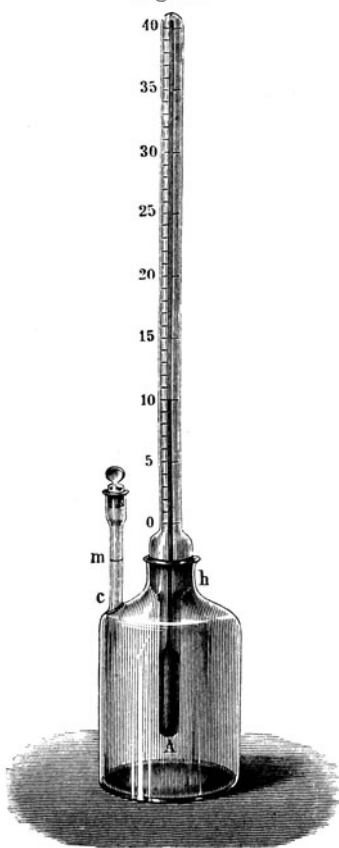
Fig. 23.



und durch 100 dividiert, sodann die scheinbare Dichte der Flüssigkeit bei 20°C , welche, wie angegeben, auf wahre Dichte umzurechnen ist.

Das Pyknometer, Fig. 24, besitzt eine etwas andere Einrichtung. Hier muß nach der Füllung des Gefäßes und nach dem Einsetzen des Thermometers *h*, welches, wie ersichtlich, eine Temperaturbeobachtung auch bei undurchsichtigen Substanzen gestattet, die Flüssigkeit bei $+20^{\circ}\text{C}$ auf der Marke *m* des seitlichen, oben mit

Fig. 24.



einem kleinen Stopfen verschließbaren Ansatzes *c* einstecken. Erst dann setzt man den Stopfen auf und wägt. Auch Pyknometer dieser Art können auf genau 50,0 ccm Wassereinhalten bei $\frac{20^{\circ}}{4^{\circ}}\text{C}$ justiert werden, häufig

aber fassen sie wegen der Schwierigkeit der Herstellung solcher Gefäße von genau bestimmtem Inhalt ein etwas davon abweichendes Volumen, das durch sorgfältiges Auswägen zu ermitteln ist.

Hat sich bei der Kontrolle des einen oder des anderen derartigen Instrumentes eine unrichtige Justierung, eine wesentliche Abweichung im Gewichte des Wassereinhaltes bei der Normaltemperatur herausgestellt, oder ist, wie zumeist der Fall, ein bestimmter Rauminhalt überhaupt nicht vorgesehen worden, so wird bei Benutzung solcher Instrumente dann die oben angegebene einfache Berechnung etwas umständlicher.

Die in den Laboratorien gebräuchlichen Pyknometer sind zwar meist ursprünglich auf einen in runden Zahlen ausdrückbaren Rauminhalt (100, 50, 25 ccm) justiert; ihr häufiger Gebrauch aber, vor allem

die starken Temperaturunterschiede bei oft nötigem Einfüllen heißer Lösungen und Abkühlen auf Normaltemperatur, bewirkt im Laufe der Zeit eine merkliche Veränderung des Rauminhaltes, so daß sie von Zeit zu Zeit nachgeprüft und berichtigt werden müssen.

Beispiel 2. Die Auswägung eines Pyknometers habe eine Wasserfüllung bis zur Marke bzw. völligen Füllung von 48,8612 g

bei + 20° C ergeben; diese Zahl ist auf Kubikzentimeter v umzurechnen nach dem Ansatz:

$$49,8585 : 50 = 48,8612 : v,$$

wonach

$$v = 49,000 \text{ ccm.}$$

Das Gewicht einer von diesem Pyknometer gefaßten Zuckerlösung sei zu 56,5383 g bei + 20° C gefunden; dann ist

$$\frac{56,5383}{49} = 1,1539$$

die scheinbare Dichte und das auf Luftleere wie angegeben umzurechnende Gewicht $56,5383 + 0,0519 = 56,5902$, demnach

$$\frac{56,5902}{49} = 1,1549$$

die wahre Dichte.

Die beschriebene Art der Pyknometerfüllung bis zur Marke gelingt nur bei wenig zähflüssigen Lösungen. Bei dicken Säften (Melassen, Dicksäften), welche sich nicht genau bis zur Marke einstellen lassen, wird es nötig, das Pyknometer weniger als zur Marke damit zu füllen, den fehlenden Raum durch Wasserzusatz zu ergänzen und hieraus das Volumen der Lösung zu berechnen. In diesem Falle hätte man sehr umständliche Umrechnungen¹⁾ auszuführen, welche erspart werden, wenn die

¹⁾ Beispiel 3. Das Pyknometer fasse bei + 20° C genau 50 ccm = 49,8585 g Wasser. Das

Gewicht der Zuckerlösung sei	64,946 g
Gewicht des bis zur Marke zugesetzten	
Wassers	2,031 g.

Das Gewicht dieses zugesetzten Wassers ist, auf Luftleere wie angegeben berechnet = 2,0332, ferner, wenn genau bei + 20° C gearbeitet ist, durch das spezifische Gewicht des Wassers bei dieser Temperatur = 0,99823 zu dividieren und ergibt damit 2,0368 ccm. Der von der Zuckerlösung eingenommene Raum ist demnach $50 - 2,0368 = 47,9632$ ccm. Die scheinbare Dichte ist

$$= \frac{64,946}{49,8585 - 2,031} = 1,3579.$$

Das Gewicht der Zuckerlösung auf luftleeren Raum wie angegeben berechnet ist, da $64,946 \times 0,74 = 48$ mg,

$$64,946 + 0,048 = 64,994,$$

und demnach

$$\frac{64,994}{50 - 2,0368} = \frac{64,994}{47,9632} = 1,3550 \text{ die wahre Dichte.}$$

scheinbare Dichte nach einer vereinfachten Formel¹⁾

$$d \frac{20^0}{4^0} = \text{scheinbare Dichte} \times 0,99703 + 0,0012$$

berechnet wird.

Beispiel 4. Das Pyknometer fasse bei + 20° C genau 50 ccm = 49,8585 g Wasser.

Das Gewicht der Zuckerlösung sei 64,946 g,
 „ „ des bis zur Marke zugefügten Wassers sei 2,031 g.

Das Wassergewicht 2,031 ist von der Wasserfüllung des Pyknometers abzuziehen, was 47,8275 ergibt, und diese Zahl in das Gewicht der Zuckerlösung zu dividieren, um

$$\frac{64,946}{47,8275} = 1,3579$$

als scheinbare Dichte zu erhalten. Demnach ist

$$d \frac{20^0}{4^0} = 1,3579 \times 0,99703 + 0,0012 = 1,3550$$

die wahre Dichte.

1) Zur Umrechnung dient die Formel

$$d \frac{20^0}{4^0} = \frac{m}{w} \cdot (Q - \lambda) + \lambda,$$

worin $d \frac{20^0}{4^0}$ die wahre Dichte der Lösung bei der Temperatur 20° C,

bezogen auf Wasser von + 4° C und auf Luftleere,

m das scheinbare Gewicht der Lösung, wie es gewogen ist,

w das scheinbare Gewicht des dem Volum der Lösung gleichen Volums Wasser,

Q die Dichte des Wassers bei der Temperatur, bei welcher es gewogen ist (also im allgemeinen bei + 20° C),

λ die mittlere Dichte der Luft = 0,0012 (s. Tafel XXXII im Anhang).

Da für gewöhnlich bei + 20° C gearbeitet werden soll, in diesem Falle $Q = 0,99823$, und da der Wert $\frac{m}{w}$ als scheinbare Dichte bereits bekannt ist, so vereinfacht sich die obige Formel (für 20° C), wenn auch das zugefügte Wasser diese Temperatur besitzt, zu

$$d \frac{20^0}{4^0} = \text{scheinbare Dichte} \times (0,99823 - 0,0012) + 0,0012,$$

woraus

$$d \frac{20^0}{4^0} = \text{scheinbare Dichte} \times 0,99703 + 0,0012.$$

Ist das Pyknometer nicht mit Wasser von + 20° C ausgewogen, so muß der Wert für die Dichte des Wassers (Q) für diese andere Temperatur aus der Tafel XXXI (im Anhang) entnommen und in die Hauptgleichung eingesetzt werden.

Der Industrie sowohl wie dem Handel liegt letzten Endes weniger an der Angabe der Dichte als solcher als vielmehr an derjenigen des **prozentualen Zuckergehaltes** reiner Lösungen oder, bei unreinen Lösungen (Rohsäften, Melasse), des Gehaltes an sogenannter **Trockensubstanz**, letzteres unter der den tatsächlichen Verhältnissen recht nahe kommenden Voraussetzung, daß das spezifische Gewicht der in unreinen Lösungen enthaltenen Nichtzuckerstoffe dem des Zuckers annähernd gleich sei. Die Beziehungen der beiden Größen zueinander sind von Balling in Tafeln niedergelegt, aus denen die jeder Dichte entsprechenden Grade Balling, d. i. eben der prozentuale Zuckergehalt bzw. Trockensubstanzgehalt, und umgekehrt, entnommen werden kann. Ursprünglich für die alte Normaltemperatur $14^{\circ} \text{R} = 17,5^{\circ} \text{C}$ bestimmt, sind die Werte von der Normaleichungskommission des Deutschen Reiches¹⁾ auf $+20^{\circ} \text{C}$ umgerechnet, bedürfen aber einer Berichtigung der zunächst ermittelten scheinbaren auf wahre Dichte. Sobald diese bestimmt ist, kann der Prozentgehalt = Grade Balling direkt der Tafel V entnommen werden.

Der Gebrauch der Tafel ist leicht verständlich. Die „Rohrzuckerprocente“ oder „Grade Balling“ sind in der ersten, senkrechten Spalte links, die dazu gehörigen Zehntel in der obersten wagerechten Spalte aufzusuchen. Im Schnittpunkte der von diesen beiden Zahlen gezogenen Linien trifft man die ihnen entsprechende Angabe für das spezifische Gewicht. Einem Gehalte von 10,0 Proz. Rohrzucker oder 10 Graden Balling entspricht z. B. eine Dichte von 1,038143, einem Gehalte von 10,5 Proz. eine Dichte von 1,040212 der betreffenden reinen Lösung; einer Dichte von 1,325484 entspricht ein Gehalt an Zucker von 66,5 Proz. oder 66,5⁰ Balling.

Für die Praxis hat eine genauere Berechnung der Dichte als auf vier Dezimalstellen keinen Wert, und man begnügt sich mit der Angabe von Zehntel-Ballinggraden. In den meisten Fällen wird man Zahlen erhalten, welche mit den in der Tafel angegebenen nicht völlig übereinstimmen; man wird dann diejenige Zahl auswählen, welche der berechneten am nächsten liegt²⁾.

¹⁾ Zeitschrift 1900, S. 1123.

²⁾ Will man aus besonderen Gründen noch Hundertstelgrade angeben, so wähle man die beiden der berechneten am nächsten liegenden Zahlen zur Umrechnung. Beträgt z. B. die berechnete Dichte 1,3798, so liegen dieser die beiden Dichten der Tafel V, S. 79, 1,379617 und 1,380262 am nächsten. Ihr Unterschied beträgt 0,000645 für ein Zehntelgrad Balling, der Unterschied zwischen der berechneten Dichte und der ersten Zahl 0,000183; der Quotient aus den letzten Ziffern $645 : 183 = 3,5$ ergibt dann Hundertstel und Tausendstel Ballinggrade. Wir erhalten demnach 75,135 Grade Balling.

Tafel V
zur Bestimmung der wahren Dichte reiner Rohrzuckerlösungen aus dem Prozentgehalte.

Rohrzucker- procente = Grade Balling	.0	.1	.2	.3	.4	.5	.6	.7	.8	.9
	Wahre Dichte bei +20° C für die nebenstehenden Ganzen- und obenstehenden Zehntel Rohrzuckerprocente. Einheit: Dichte des Wassers bei +4° C.									
0	0,998234	0,998622	0,999010	0,999398	0,999786	1,000174	1,000563	1,000952	1,001342	1,001731
1	1,002120	1,002509	1,002897	1,003286	1,003675	1,004064	1,004453	1,004844	1,005234	1,005624
2	1,006015	1,006405	1,006796	1,007188	1,007580	1,007972	1,008363	1,008755	1,009148	1,009541
3	1,009934	1,010327	1,010721	1,011115	1,011510	1,011904	1,012298	1,012694	1,013089	1,013485
4	1,013881	1,014277	1,014673	1,015070	1,015467	1,015864	1,016261	1,016659	1,017058	1,017456
5	1,017854	1,018253	1,018652	1,019052	1,019451	1,019851	1,020251	1,020651	1,021053	1,021454
6	1,021855	1,022257	1,022659	1,023061	1,023463	1,023867	1,024270	1,024673	1,025077	1,025481
7	1,025885	1,026289	1,026694	1,027099	1,027504	1,027910	1,028316	1,028722	1,029128	1,029535
8	1,029942	1,030349	1,030757	1,031165	1,031573	1,031982	1,032391	1,032800	1,033209	1,033619
9	1,034029	1,034439	1,034850	1,035260	1,035671	1,036082	1,036494	1,036906	1,037318	1,037730
10	1,038143	1,038556	1,038970	1,039383	1,039797	1,040212	1,040626	1,041041	1,041456	1,041872
11	1,042288	1,042704	1,043121	1,043537	1,043954	1,044370	1,044788	1,045206	1,045625	1,046043
12	1,046462	1,046881	1,047300	1,047720	1,048140	1,048559	1,048980	1,049401	1,049822	1,050243
13	1,050665	1,051087	1,051510	1,051933	1,052356	1,052778	1,053202	1,053626	1,054050	1,054475
14	1,054900	1,055325	1,055751	1,056176	1,056602	1,057029	1,057455	1,057882	1,058310	1,058737
15	1,059165	1,059593	1,060022	1,060451	1,060880	1,061308	1,061738	1,062168	1,062598	1,063029
16	1,063460	1,063892	1,064324	1,064756	1,065188	1,065621	1,066054	1,066487	1,066921	1,067355
17	1,067789	1,068223	1,068658	1,069093	1,069529	1,069964	1,070400	1,070836	1,071273	1,071710
18	1,072147	1,072585	1,073023	1,073461	1,073900	1,074338	1,074777	1,075217	1,075657	1,076097
19	1,076536	1,076978	1,077419	1,077860	1,078302	1,078744	1,079187	1,079629	1,080072	1,080515

Tafel V. (Fortsetzung.)

Rohrzucker- procente = Grade Balling	,0	,1	,2	,3	,4	,5	,6	,7	,8	,9
	Wahre Dichte bei +20° C für die nebenstehenden Ganzen- und obenstehenden Zehntel- Rohrzuckerprocente. Einheit: Dichte des Wassers bei +4° C.									
20	1,080959	1,081403	1,081848	1,082292	1,082737	1,083182	1,083628	1,084074	1,084520	1,084967
21	1,085414	1,085861	1,086309	1,086757	1,087205	1,087652	1,088101	1,088550	1,089000	1,089450
22	1,089900	1,090351	1,090802	1,091253	1,091704	1,092155	1,092607	1,093060	1,093513	1,093966
23	1,094420	1,094874	1,095328	1,095782	1,096236	1,096691	1,097147	1,097603	1,098058	1,098514
24	1,098971	1,099428	1,099886	1,100344	1,100802	1,101259	1,101718	1,102177	1,102637	1,103097
25	1,103557	1,104017	1,104478	1,104938	1,105400	1,105862	1,106324	1,106786	1,107248	1,107711
26	1,108175	1,108639	1,109103	1,109568	1,110033	1,110497	1,110963	1,111429	1,111895	1,112361
27	1,112828	1,113295	1,113763	1,114229	1,114697	1,115166	1,115635	1,116104	1,116572	1,117042
28	1,117512	1,117982	1,118453	1,118923	1,119395	1,119867	1,120339	1,120812	1,121284	1,121757
29	1,122231	1,122705	1,123179	1,123653	1,124128	1,124603	1,125079	1,125555	1,126030	1,126507
30	1,126984	1,127461	1,127939	1,128417	1,128896	1,129374	1,129853	1,130332	1,130812	1,131292
31	1,131773	1,132254	1,132735	1,133216	1,133698	1,134180	1,134663	1,135146	1,135628	1,136112
32	1,136596	1,137080	1,137565	1,138049	1,138534	1,139020	1,139506	1,139993	1,140479	1,140966
33	1,141453	1,141941	1,142429	1,142916	1,143405	1,143894	1,144384	1,144874	1,145363	1,145854
34	1,146345	1,146836	1,147328	1,147820	1,148313	1,148805	1,149298	1,149792	1,150286	1,150780
35	1,151275	1,151770	1,152265	1,152760	1,153256	1,153752	1,154249	1,154746	1,155242	1,155740
36	1,156238	1,156736	1,157235	1,157733	1,158233	1,158733	1,159233	1,159733	1,160233	1,160734
37	1,161236	1,161738	1,162240	1,162742	1,163245	1,163748	1,164252	1,164756	1,165259	1,165764
38	1,166269	1,166775	1,167281	1,167786	1,168293	1,168800	1,169307	1,169815	1,170322	1,170831
39	1,171340	1,171849	1,172359	1,172869	1,173379	1,173889	1,174400	1,174911	1,175423	1,175935

Tafel V. (Fortsetzung.)

Rohrzucker- procente = Grade Balling	,0	,1	,2	,3	,4	,5	,6	,7	,8	,9	
	Wahre Dichte bei +20° C für die nebenstehenden Ganzen- und obenstehenden Zehntel- Rohrzuckerprocente. Einheit: Dichte des Wassers bei +4° C.										
40	1,176447	1,177960	1,177473	1,177987	1,178501	1,179014	1,179527	1,180044	1,180560	1,181076	
41	1,181592	1,182108	1,182625	1,183142	1,183660	1,184178	1,184696	1,185215	1,185734	1,186253	
42	1,186773	1,187293	1,187814	1,188335	1,188856	1,189379	1,189901	1,190423	1,190946	1,191469	
43	1,191993	1,192517	1,193041	1,193565	1,194090	1,194616	1,195141	1,195667	1,196193	1,196720	
44	1,197247	1,197775	1,198303	1,198832	1,199360	1,199890	1,200420	1,200950	1,201480	1,202010	
45	1,202540	1,203071	1,203603	1,204136	1,204668	1,205200	1,205733	1,206266	1,206801	1,207335	
46	1,207870	1,208405	1,208940	1,209477	1,210013	1,210549	1,211086	1,211623	1,212162	1,212700	
47	1,213238	1,213777	1,214317	1,214856	1,215395	1,215936	1,216476	1,217017	1,217559	1,218101	
48	1,218643	1,219185	1,219729	1,220272	1,220815	1,221360	1,221904	1,222449	1,222995	1,223540	
49	1,224086	1,224632	1,225180	1,225727	1,226274	1,226823	1,227371	1,227919	1,228469	1,229018	
50	1,229567	1,230117	1,230668	1,231219	1,231770	1,232322	1,232874	1,233426	1,233979	1,234532	
51	1,235085	1,235639	1,236194	1,236748	1,237303	1,237859	1,238414	1,238970	1,239527	1,240084	
52	1,240641	1,241198	1,241757	1,242315	1,242873	1,243433	1,243992	1,244552	1,245113	1,245673	
53	1,246234	1,246795	1,247358	1,247920	1,248482	1,249046	1,249609	1,250172	1,250737	1,251301	
54	1,251866	1,252431	1,252997	1,253563	1,254129	1,254697	1,255264	1,255831	1,256400	1,256967	
55	1,257535	1,258104	1,258674	1,259244	1,259815	1,260385	1,260955	1,261527	1,262099	1,262671	
56	1,263243	1,263816	1,264390	1,264963	1,265537	1,266112	1,266686	1,267261	1,267837	1,268413	
57	1,268989	1,269565	1,270143	1,270720	1,271299	1,271877	1,272455	1,273035	1,273614	1,274194	
58	1,274774	1,275354	1,275936	1,276517	1,277098	1,277680	1,278262	1,278844	1,279428	1,280011	
59	1,280595	1,281179	1,281764	1,282349	1,282935	1,283521	1,284107	1,284694	1,285281	1,285869	

Tafel V. (Fortsetzung.)

Rohrzucker- procente = Grade Balling	,0	,1	,2	,3	,4	,5	,6	,7	,8	,9	
	Wahre Dichte bei +20° C für die nebenstehenden Ganzen- und obenstehenden Zehntel- Rohrzuckerprocente. Einheit: Dichte des Wassers bei +4° C.										
60	1,286456	1,287044	1,287633	1,288222	1,288811	1,289401	1,289991	1,290581	1,291172	1,291763	
61	1,292354	1,292946	1,293539	1,294131	1,294725	1,295318	1,295911	1,296506	1,297100	1,297696	
62	1,298291	1,298886	1,299483	1,300079	1,300677	1,301274	1,301871	1,302470	1,303068	1,303668	
63	1,304267	1,304867	1,305467	1,306068	1,306669	1,307271	1,307872	1,308475	1,309077	1,309680	
64	1,310282	1,310885	1,311489	1,312093	1,312699	1,313304	1,313909	1,314515	1,315121	1,315728	
65	1,316334	1,316941	1,317549	1,318157	1,318766	1,319374	1,319983	1,320593	1,321203	1,321814	
66	1,322425	1,323036	1,323648	1,324259	1,324872	1,325484	1,326097	1,326711	1,327325	1,327940	
67	1,328554	1,329170	1,329785	1,330401	1,331017	1,331633	1,332250	1,332868	1,333485	1,334103	
68	1,334722	1,335342	1,335961	1,336581	1,337200	1,337821	1,338441	1,339063	1,339684	1,340306	
69	1,340928	1,341551	1,342174	1,342798	1,343421	1,344046	1,344671	1,345296	1,345922	1,346547	
70	1,347174	1,347801	1,348427	1,349055	1,349682	1,350311	1,350939	1,351568	1,352197	1,352827	
71	1,353456	1,354087	1,354717	1,355349	1,355980	1,356612	1,357245	1,357877	1,358511	1,359144	
72	1,359778	1,360413	1,361047	1,361682	1,362317	1,362953	1,363590	1,364226	1,364864	1,365501	
73	1,366139	1,366777	1,367415	1,368054	1,368693	1,369333	1,369973	1,370613	1,371254	1,371894	
74	1,372536	1,373178	1,373820	1,374463	1,375105	1,375749	1,376392	1,377036	1,377680	1,378326	
75	1,378971	1,379617	1,380262	1,380909	1,381555	1,382203	1,382851	1,383499	1,384148	1,384796	
76	1,385446	1,386096	1,386745	1,387396	1,388045	1,388696	1,389347	1,389999	1,390651	1,391303	
77	1,391956	1,392610	1,393263	1,393917	1,394571	1,395226	1,395881	1,396536	1,397192	1,397848	
78	1,398505	1,399162	1,399819	1,400477	1,401134	1,401793	1,402452	1,403111	1,403771	1,404430	
79	1,405091	1,405752	1,406412	1,407074	1,407735	1,408398	1,409061	1,409723	1,410387	1,411051	

So entsprechen die in den angegebenen Beispielen 1, 3 und 4 (S. 70, 73 und 74) ermittelten wahren Dichten 1,1549 und 1,3550 nach Tafel V (S. 77 und 79) einem Gehalt von 35,7 und 71,2 Graden Balling (Gewichtsprozente Zucker oder Trockensubstanz).

Um nun alle im vorigen besprochenen Berechnungen überflüssig zu machen, ist die von Domke¹⁾ berechnete Tafel VI zu verwenden²⁾, welche aus einer scheinbaren Dichte sofort die richtigen Grade Balling erkennen läßt. Die diesen entsprechenden wahren Dichten sind darauf der Tafel V zu entnehmen.

Als scheinbare Dichte ist von Domke das Verhältnis

$$s = \frac{p_2}{p_1}$$

angenommen, worin p_1 das Gewicht der pyknometrischen Wasserfüllung³⁾ bei $+20^{\circ}\text{C}$ und p_2 das Gewicht der Zuckerlösung bei derselben Temperatur darstellt.

Beispiel 5. In dem S. 70 erwähnten Beispiel 1 war

$$p_1 = 49,8585 \text{ (Wassergewicht von 50 ccm),}$$

$$p_2 = 57,6960 \text{ (Gewicht der Zuckerlösung).}$$

Daraus berechnet sich

$$s = \frac{57,6960}{49,8585} = 1,1572 \text{ scheinbare Dichte,}$$

welcher Zahl in Tafel VI, S. 83, 35,7 Grade Balling entsprechen, und diesen in Tafel V, S. 77,

1,154746 wahre Dichte,

welche mit der früher errechneten übereinstimmt.

Beispiel 6. In dem S. 72 angeführten Beispiel 2 war

$$p_1 = 48,8612 \text{ (Wasserfüllung des Pyknometers),}$$

$$p_2 = 56,5383 \text{ (Gewicht der Zuckerlösung).}$$

Daraus berechnet sich

$$s = \frac{56,5383}{48,8612} = 1,1571 \text{ scheinbare Dichte,}$$

welcher in Tafel VI, S. 83, 35,7 Grade Balling entsprechen, diesen letzteren in Tafel V, S. 77,

1,154746 wahre Dichte.

¹⁾ Zeitschrift 1912, II, S. 306.

²⁾ Bericht über die Beschlüsse der Internationalen Kommission für einheitliche Methoden der Zuckeruntersuchung zu New York am 10. September 1912. Zeitschrift 1913, I, S. 29.

³⁾ Unter Berücksichtigung, daß 100 ccm Wasser bei $\frac{20^{\circ}}{4^{\circ}}\text{C} = 99,717 \text{ g}$ sind.

Domke¹⁾ hat eine weitere Tafel VII berechnet, welche die direkte Ermittlung der Konzentration einer Zuckerlösung aus dem Verhältnis

$$q = \frac{(\text{Zuckerlösung} + \text{Wasser}) - \text{Wasserfüllung}}{\text{Zuckerlösung}}$$

bezweckt und besonders für die pyknometrische Konzentrationsbestimmung konzentrierterer Zuckerlösungen bestimmt ist, bei welchen, wie ausgeführt (S. 73), ein Wasserzusatz zur Auffüllung des Pyknometers bis zur Marke erforderlich ist.

Beispiel 7. In dem S. 74 angeführten Beispiel 4 war

64,946 Gewicht der Zuckerlösung,
 49,8585 „ „ Wasserfüllung des Pyknometers,
 64,946 + 2,031 = 66,977 Gewicht der Zuckerlösung + Wasser.

Demnach ist

$$q = \frac{66,977 - 49,8585}{64,946} = 0,2635,$$

welcher Zahl in der Tafel VII, S. 85, 71,2 Grade Balling entsprechen. Diese Zahl läßt in Tafel V, S. 79,

1,3547 wahre Dichte

ablesen.

2. Die Bestimmung mit der Mohr-Westphalschen Wage.

In genauer und schneller Weise, zugleich mit verhältnismäßig geringen Mengen der zu prüfenden Substanz läßt sich die Dichte jeder Art von Flüssigkeiten, sofern sie nicht zu zähflüssig sind, durch die von Westphal verbesserte und vereinfachte Mohrsche hydrostatische Wage ermitteln.

Ihre Anwendung gründet sich auf das Gesetz des Archimedes, wonach ein in eine Flüssigkeit völlig eintauchender Körper so viel von seinem Gewichte verliert, wie das von ihm verdrängte Volum der Flüssigkeit wiegt.

Ist der dazu dienende Senkkörper von einem bestimmten Volum, so ist nur sein Gewichtsverlust beim Einsenken in die zu prüfende Flüssigkeit zu bestimmen, d. i. das Gewicht des gleichen Volums dieser Flüssigkeit, um den für die Bestimmung der Dichte nach der ange-

gegebenen Formel $d = \frac{p}{v}$ noch nötigen Wert für p zu erhalten. Ist beispielsweise das Volum des Senkkörpers 5 ccm und der Gewichtsverlust beim Eintauchen in eine Flüssigkeit 6,520, so ist $\frac{6,520}{5} = 1,304$ die Dichte der geprüften Flüssigkeit.

¹⁾ a. a. O.

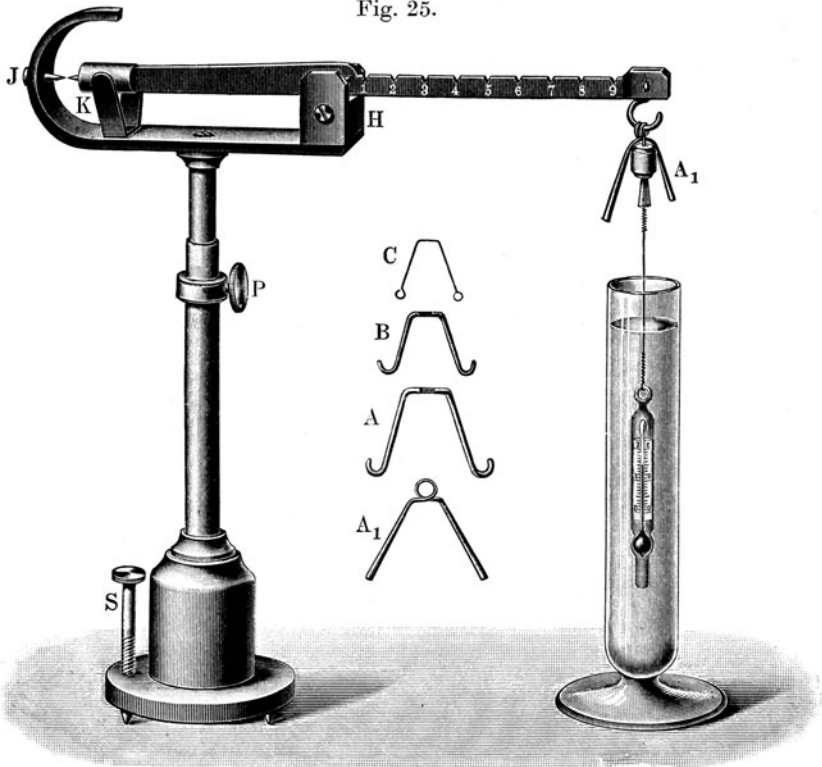
Tafel VI
zur Ermittlung der Konzentration von Zuckerlösungen aus dem
scheinbaren spezifischen Gewicht bei 20° C.

Berechnet aus der von der Internationalen Kommission für einheitliche Methoden der Zuckerunter-
suchung angenommenen Tafel der Kaiserlichen Normal-Eichungskommission.

Gew.- Proz. Zucker	,0	,1	,2	,3	,4	,5	,6	,7	,8	,9
	Scheinbares spezifisches Gewicht bei 20° C.									
0	1,0000	1,0004	1,0008	1,0012	1,0016	1,0019	1,0023	1,0027	1,0031	1,0035
1	0039	0043	0047	0051	0055	0058	0062	0066	0070	0074
2	0078	0082	0086	0090	0094	0098	0102	0106	0109	0113
3	0117	0121	0125	0129	0133	0137	0141	0145	0149	0153
4	0157	0161	0165	0169	0173	0177	0181	0185	0189	0193
5	1,0197	1,0201	1,0205	1,0209	1,0213	1,0217	1,0221	1,0225	1,0229	1,0233
6	0237	0241	0245	0249	0253	0257	0261	0265	0269	0273
7	0277	0281	0285	0289	0294	0298	0302	0306	0310	0314
8	0318	0322	0326	0330	0334	0338	0343	0347	0351	0355
9	0359	0363	0367	0371	0375	0380	0384	0388	0392	0396
10	1,0400	1,0404	1,0409	1,0413	1,0417	1,0421	1,0425	1,0429	1,0433	1,0438
11	0442	0446	0450	0454	0459	0463	0467	0471	0475	0480
12	0484	0488	0492	0496	0501	0505	0509	0513	0517	0522
13	0526	0530	0534	0539	0543	0547	0551	0556	0560	0564
14	0568	0573	0577	0581	0585	0589	0594	0598	0603	0607
15	1,0611	1,0615	1,0620	1,0624	1,0628	1,0633	1,0637	1,0641	1,0646	1,0650
16	0654	0659	0663	0667	0672	0676	0680	0685	0689	0693
17	0698	0702	0706	0711	0715	0719	0724	0728	0733	0737
18	0741	0746	0750	0755	0759	0763	0768	0772	0777	0781
19	0785	0790	0794	0799	0803	0807	0812	0816	0821	0825
20	1,0830	1,0834	1,0839	1,0843	1,0848	1,0852	1,0856	1,0861	1,0865	1,0870
21	0874	0879	0883	0888	0892	0897	0901	0905	0910	0915
22	0919	0924	0928	0933	0937	0942	0946	0951	0956	0960
23	0965	0969	0974	0978	0983	0987	0992	0997	1001	1006
24	1010	1015	1020	1024	1029	1033	1038	1043	1047	1052
25	1,1056	1,1061	1,1066	1,1070	1,1075	1,1079	1,1084	1,1089	1,1093	1,1098
26	1103	1107	1112	1117	1121	1126	1131	1135	1140	1145
27	1149	1154	1159	1163	1168	1173	1178	1182	1187	1192
28	1196	1201	1206	1210	1215	1220	1225	1229	1234	1239
29	1244	1248	1253	1258	1263	1267	1272	1277	1282	1287
30	1,1291	1,1296	1,1301	1,1306	1,1311	1,1315	1,1320	1,1325	1,1330	1,1334
31	1339	1344	1349	1354	1359	1363	1368	1373	1378	1383
32	1388	1393	1397	1402	1407	1412	1417	1422	1427	1432
33	1436	1441	1446	1451	1456	1461	1466	1471	1476	1481
34	1486	1490	1495	1500	1505	1510	1515	1520	1525	1530
35	1,1535	1,1540	1,1545	1,1550	1,1555	1,1560	1,1565	1,1570	1,1575	1,1580
36	1585	1590	1595	1600	1605	1610	1615	1620	1625	1630
37	1635	1640	1645	1650	1655	1660	1665	1670	1675	1680
38	1685	1690	1696	1701	1706	1711	1716	1721	1726	1731
39	1736	1741	1746	1752	1757	1762	1767	1772	1777	1782
40	1,1787	1,1793	1,1798	1,1803	1,1808	1,1813	1,1818	1,1824	1,1829	1,1834
41	1839	1844	1849	1855	1860	1865	1870	1875	1881	1886
42	1891	1896	1901	1907	1912	1917	1922	1928	1933	1938
43	1943	1949	1954	1959	1964	1970	1975	1980	1985	1991
44	1996	2001	2007	2012	2017	2023	2028	2033	2039	2044

Die Einrichtung dieser Wage und ihr Gebrauch ist aus Fig. 25 ersichtlich. Der auf einer feinen Schneide im Achsenlager *H* ruhende Balken befindet sich im Gleichgewichte, wenn das aus einem kleinen Thermometer gebildete Senkkörperchen mittels eines sehr feinen Platindrahtes in der aus der Figur ersichtlichen Weise, aber in der Luft frei schwebend, aufgehängt worden ist. Sein Gegengewicht an dem anderen Balkenarme bildet die daselbst befindliche Verstärkung *K*, und hierin ist auch die Zunge der Wage verlegt.

Fig. 25.



Die Wage steht ein, wenn sich die bei *K* befindliche Spitze genau der Spitze *J* am Stativ gegenüber befindet. Es ist dazu erforderlich, daß der Fuß der Wage vollständig horizontal steht. Mittels der bei *S* im Verein mit zwei entsprechend gestellten Füßen angebrachten Schraube, welche den Adjustiertisch entbehrlich macht, läßt sich das leicht erreichen.

Zur Ermittlung der Dichte einer Flüssigkeit läßt man den Thermometersenkkörper, mit dem zugleich die Richtigkeit der Temperatur der zu prüfenden Flüssigkeit kontrolliert wird, in der aus der Figur ersichtlichen Weise in die Flüssigkeit eintauchen,

den dadurch entstehenden Gewichtsverlust gleicht man durch Aufsetzen bzw. Einhängen der beigegebenen Reitergewichte aus.

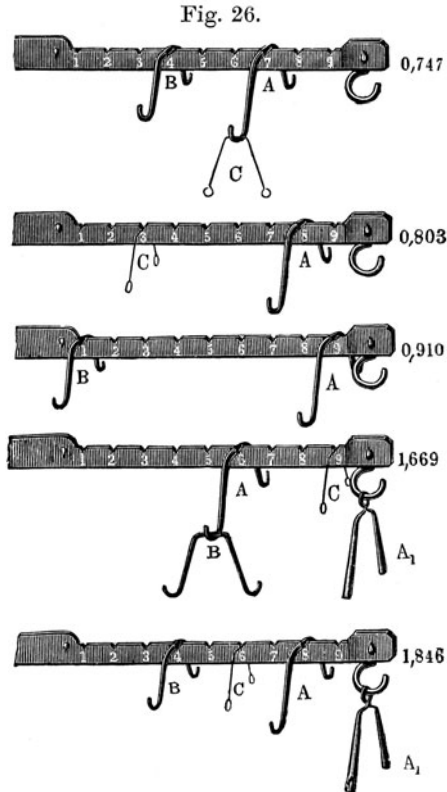
Die beiden größten dieser Gewichte, A und A_1 , Fig. 25, sind je gleich dem Gewichte des durch den Senkkörper verdrängten, destillierten Wassers von 20°C , B ist $= 1/10$ von A , $C = 1/100$ von A , und in eine der Einkerbungen des Balkens gehängt, zeigen sie so viel Zehntel bzw. Hundertstel an, als die Ziffer der Einkerbung beträgt. Unter Umständen wird auch noch ein Reitergewicht für die Tausendstel, also für die vierte Dezimalstelle, mitgegeben.

Senkt man den Körper in destilliertes Wasser von Normaltemperatur, so steht die dadurch aus dem Gleichgewichte gebrachte Wage wieder ein, wenn das Gewicht A_1 in der auf Fig. 26 angegebenen Weise angehängt worden ist. Die Wage zeigt alsdann 1,000, die Dichte des Wassers.

Man wird demnach bei allen Flüssigkeiten, welche schwerer als Wasser sind, zunächst das Gewicht A_1 einhängen müssen und erst dann den weiteren Ausgleich mit den anderen, die folgenden Dezimalen ergebenden Gewichten suchen.

Bei Flüssigkeiten, welche ein geringeres spezifisches Gewicht als Wasser besitzen, bleibt A_1 fort und man erhält dann 0, . . . , je nach der Einhängung der anderen Gewichte.

Die Fig. 26 zeigt einige Beispiele, welche die Art und Weise der Belastung des Balkens und des Gebrauches der Reitergewichte veranschaulichen¹⁾.



¹⁾ Nach dem Hebelgesetz ist Gleichgewicht bei einem zweiarmigen Hebel dann vorhanden, wenn die statischen Momente auf beiden Seiten des Unterstützungspunktes einander gleich sind, d. h. wenn das Produkt aus Kraft und Abstand des Angriffspunktes dieser Kraft vom Unterstützungspunkt aus einerseits, und das Produkt aus Last und Abstand des Wirkungspunktes dieser Last vom Unterstützungspunkt aus andererseits einander gleich sind. Ist in Fig. 27

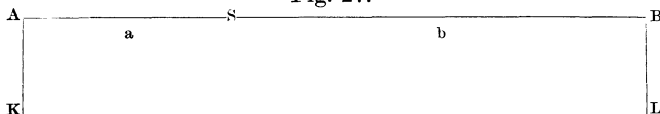
Eine besondere Beachtung beansprucht die Einsenkungstiefe des Senkkörpers, da bei verschieden tiefer Stellung erhebliche Unterschiede sich ergeben. Westphal hat bei Justierung seiner Instrumente stets festgehalten, daß „nicht allein die Drahtdrehung, sondern noch ein dieser Drehung gleich langes Stück einfachen Drahtes sich in der Flüssigkeit befindet“. Diese Einsenkungstiefe, wie sie die Fig. 25 ersichtlich macht, ist demnach bei jedem Gebrauche der Wage einzuhalten. Vermöge der Einrichtung, den oberen Teil der Wage höher oder niedriger — mittels der Schraube P (Fig. 25) — stellen zu können, ist diese Anforderung leicht zu erfüllen. Die letzten Unterschiede gleicht man schließlich durch Unterschieben von Kartenblättern unter den Zylinder aus.

Nach dem Gebrauche reinigt man den Senkkörper und den sehr behutsam zu behandelnden Platindraht am besten durch Einlegen in eine mit Wasser gefüllte Schale. Man trocknet durch vorsichtiges Andrücken von Filtrierpapier.

Der von Reimann zu der Westphalschen Wage ersonnene Thermometersenkörper ist durch sorgfältiges Abschleifen eines an

$A B$ der Wagebalken, unterstützt in S , ist demnach $A S = a$ der eine und $B S = b$ der andere Hebelarm, ist ferner K die an a wirkende Kraft, L die an b wirkende Last, so ist Gleichgewicht vorhanden, d. h. die Wage ist im Gleichgewicht, wenn $a K = b L$ ist. Ist $a = b$, so müssen Kraft und Last einander gleich sein, um die Wage im Gleichgewicht zu halten, d. h. der zu wägende Körper und die zur Wägung dienenden

Fig. 27.



Gewichtsstücke müssen gleich sein. Teilt man den einen Hebelarm b vom Unterstützungspunkt S aus in zehn gleiche Teile, so wird die Last L nur den zehnten Teil der Wirkung ausüben, wenn man sie am ersten Teilstrich wirken läßt, den zweimal zehnten Teil am zweiten Teilstrich usw.

Ist nun bei der Mohrschen Wage das Volum des Senkkörpers 5 ccm, die nötigen Gewichte demgemäß 5, 0,5, 0,05, 0,005, und zur Herstellung des Gleichgewichtes bei der Messung einer Flüssigkeit eine Verteilung der Gewichte nötig geworden, wie sie die umstehende unterste Abbildung anzeigt, so ist daraus sofort das spezifische Gewicht 1,8460 abzulesen, denn

$$\begin{array}{rcl}
 5 \text{ g auf Punkt } 10 & = & 5 \times 1 = 5,0000 \text{ g} \\
 5 \text{ g } \text{''} \text{''} & 8 & = 5 \times 0,8 = 4,0000 \text{ g} \\
 0,5 \text{ g } \text{''} \text{''} & 4 & = 0,5 \times 0,4 = 0,2000 \text{ g} \\
 0,05 \text{ g } \text{''} \text{''} & 6 & = 0,05 \times 0,6 = 0,0300 \text{ g} \\
 & & \hline
 & & \text{zusammen} = 9,2300 \text{ g,}
 \end{array}$$

d. h. der Gewichtsverlust des Senkkörpers betrug 9,2300 g, demnach $\frac{9,2300}{5} = 1,8460$ das spezifische Gewicht.

seinem unteren Ende befindlichen massiven Glasansatzes (s. Fig. 25) so justiert, daß durch sein Volumen, seine Raumgröße, genau 5,0 g destilliertes Wasser von $+ 20^{\circ}\text{C}$ verdrängt werden und daß sein Gewicht unter 15 g beträgt. Durch ein am oberen Ende des Platindrahtes als Gewichtsausgleich angebrachtes Messingstück, welches zugleich den Ring zum Anhängen trägt, wird das Gesamtgewicht des Senkkörpers einschließlich Draht und Messingbeschwerung stets auf genau 15 g gebracht.

Auf diese Weise ist für den Thermometersenkkörper eine Normalgröße und eine Normalschwere festgestellt, und nach einem Zerbrechen kann leicht Ersatz beschafft werden, ohne daß eine Änderung des Gegengewichtes am Wagebalken, also eine Neujustierung der Wage erforderlich wäre. Die allen diesen Senkkörpern gleichmäßig gegebene Raumgröße bedingt aber auch nicht nur völlige Gleichheit der einzelnen Reitergewichtssätze aller solcher Wagen unter sich, sondern auch ihre genaue Übereinstimmung mit den gewöhnlichen Grammgewichtssätzen der analytischen Wagen. Da der Thermometerkörper genau 5,0 g Wasser verdrängt, so muß die Schwere der beiden Reitergewichte A und A' (Fig. 25) auch je 5,0 g betragen, B muß $= 0,5$ g, $C = 0,05$ g wiegen. Die Reitergewichte sind mithin bei dem Verlust des einen oder des anderen leicht zu ersetzen.

Durch dieses Gewichtsverhältnis ist es nun auch ermöglicht, die Dichte von Flüssigkeiten unter Benutzung des Reimannschen Senkkörpers auf jeder hinreichend genauen, d. h. noch 0,01 g anzeigenden, gleichschenkeligen, analytischen Wage mittelst des gewöhnlichen Grammgewichtssatzes ermitteln zu können. Man verfährt dabei folgendermaßen: An den oberen Haken der einen Wagschale wird frei schwebend der Thermometerkörper angebracht, die andere Wagschale mit seinem bekannten Gewicht $= 15,0$ g belastet. Die Wage steht dann genau ein. Taucht man nun den Senkkörper in der oben bei Betrachtung der Westphalschen Wage beschriebenen Weise in destilliertes Wasser von $+ 20^{\circ}\text{C}$ ein, während der die Flüssigkeit enthaltende kleine Glaszylinder durch eine geeignete Vorrichtung, eine mit drei Füßen versehene, über die Wagschale gestellte Brücke so gehalten wird, daß die Schwingungen der Wage nicht behindert sind (s. auch Fig. 29), so erleidet der Senkkörper einen Gewichtsverlust von 5,0 g, d. h. um so viel, wie das von ihm verdrängte Wasser wiegt. Man hat somit, um das gestörte Gleichgewicht der Wage wieder herzustellen, die betreffende Schale mit 5,0 g mehr zu belasten und findet dann das spezifische Gewicht des Wassers, wenn man das hinzugefügte Gewicht durch 5 dividiert

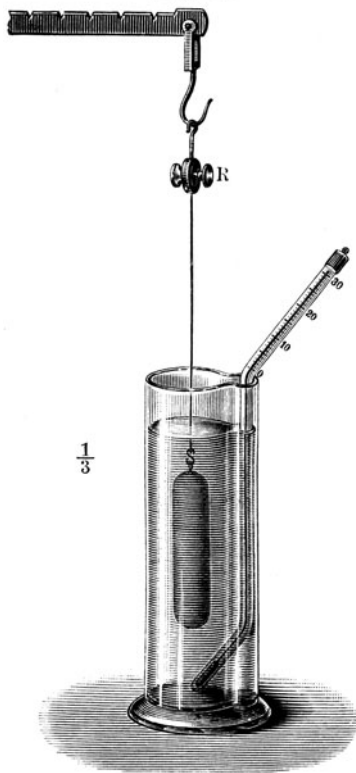
$$= \frac{5,0}{5} = 1,000.$$

Würde nun beispielsweise der Glaszylinder anstatt mit Wasser mit einer reinen Zuckerlösung von 45,5 Proz. gefüllt, so würden

nunmehr 6,026 g zur Gewichtsgleichung nötig werden und die Dichte dieser Flüssigkeit bei $+ 20^{\circ} \text{C}$ zu $\frac{6,026}{5} = 1,2052$ ermittelt worden sein¹⁾.

Dem Thermometerkörper von Reimann haftet der Übelstand an, daß er bei der Untersuchung undurchsichtiger Flüssigkeiten eine Beobachtung der Temperatur am Senkkörper selbst nicht gestattet.

Fig. 28.



Es ist deshalb noch eines dritten Senkkörpers Erwähnung zu tun, welcher auch diesem Umstande Rechnung trägt. Es ist dies der Senkkörper von Rumann nebst dazugehörigem Senkgefäß, wie ihn Fig. 28 und 29 zeigen. Hier bestehen die Senkkörper aus massiven Glaskörpern, deren Volumina durch Abschleifen genau auf bestimmte Größen nach Kubikzentimetern hergestellt werden. Es gibt demnach auch hier Eingramm-, Zweigramm- und Zehngrammkörper, welche beim Eintauchen je 1, 2 oder 10 cm oder g Wasser verdrängen und deren Reitergewichte A und A' (Fig. 25) genau bzw. 1,0, 2,0 oder 10,0 g wiegen. Von einer bestimmten Schwere seiner Senkkörper hat Rumann Abstand genommen; die einschenkeligen Wagen sind entsprechend durch eine am Balken befindliche Verstärkung justiert, für die Benutzung des Senkkörpers an zweischenkeligen, analytischen

Wagen werden besondere, zum Anhängen an die andere Schale eingerichtete Gegengewichte mitgegeben. Das Senkgefäß ist für Aufnahme eines kleinen Thermometers, entweder, wie Fig. 28 zeigt,

¹⁾ Der Reimannsche Thermometerkörper ist patentiert. Neben dem oben beschriebenen „Fünfgrammkörper“, welcher also bei 15 g Gewicht 5,0 g Wasser verdrängt, werden auch noch „Eingrammkörper“ und „Zehngrammkörper“ hergestellt. Jene besitzen eine Normalschwere von 5,0 g und verdrängen 1,0 g Wasser, diese wiegen 30 g und verdrängen 10,0 g Wasser. Demgemäß ergeben die bei dem Eingrammkörper zuzufügenden Gewichtsbeiträge direkt das spezifische Gewicht der untersuchten Flüssigkeit, bei dem Zehngrammkörper muß eine Division der erhaltenen Zahl durch 10 stattfinden.

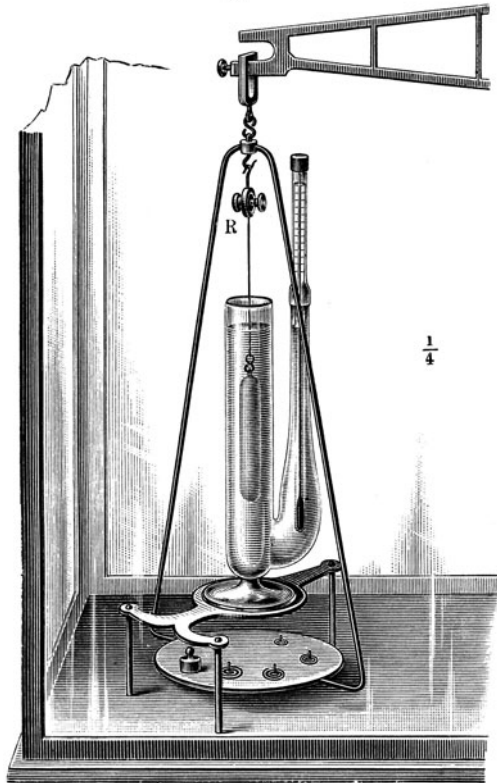
mit einer seitlichen Ausbauchung oder, weniger empfehlenswert (Fig. 29), mit einem Ansatz versehen¹⁾.

Wie ersichtlich, taucht bei beiden Einrichtungen das Quecksilbergefäß des Thermometers tief ein, während die Skala erst außerhalb der Flüssigkeit beginnt, so daß die Temperaturbeobachtung auch undurchsichtiger Flüssigkeiten keine Schwierigkeiten bietet.

Nach dem Eintauchen des Glaskörpers in die Flüssigkeit regelt man seine Schwimmtiefe mittels der am oberen Ende des Drahtes befindlichen Rolle *R*, welche ein Auf- und Abwickeln und Feststellen desselben gestattet.

Auch die nach dieser Methode gefundenen Dichten sind nur scheinbare. Die für $+20^{\circ}\text{C}$ justierte Mohrsche Wage kann in Verbindung mit Tafel VI, S. 83 und 84, zur bequemen Ermittelung der Konzentration dienen. Für Wasser von $+20^{\circ}\text{C}$ muß eine solche Wage das scheinbare spezifische Gewicht 1,0000 angeben. Aus der Konzentration ist mit Hilfe der Tafel VI die wahre Dichte zu finden.

Fig. 29.



¹⁾ Die ursprünglich von Westphal seinen Wagen gegebenen Thermometersenkkörper fielen bei ihrer Herstellung bald etwas größer, bald etwas kleiner aus und infolgedessen gehörte zu jedem Senkkörper ein besonderer Wagebalken und ein besonderer, nur für ihn allein passender Gewichtssatz. Dieser Umstand, der beim Zerbrechen eines Senkkörpers die Umjustierung des Wagebalkens und die Beschaffung eines neuen Gewichtssatzes notwendig machte, ist durch Reimann und Rumann, wie ersichtlich, auf sinnreiche Weise vermieden.

Beispiel 8. Nach der Verteilung der Gewichte sei eine scheinbare Dichte von 1,2052 ermittelt; dieser entspricht in Tafel VI die Konzentration 45,05 und letzterer wiederum nach Tafel V, S. 78, die wahre Dichte 1,2028¹⁾.

Fig. 30.

3. Die Bestimmung mit der Spindel.

Das einfachste und schnellstens ausführbare Verfahren zur Ermittlung der Dichte einer Flüssigkeit ist die Benutzung des Skalenaräometers oder der Spindel. Dieses Instrument, dessen gebräuchlichste Form die Fig. 30 zeigt, besteht aus einem hohlen, rings geschlossenen Glaskörper, der in seinem oberen, verjüngten Teile eine Papierskala einschließt und vermittelt des Gewichtes der unten befindlichen, mit Bleischrot oder Quecksilber beschwerten Kugel beim Einsenken in eine Flüssigkeit bis zu einer gewissen Tiefe eintaucht und schwimmend in senkrechter Lage gehalten wird.

Der Gebrauch der Spindel beruht auf dem physikalischen Gesetze, daß ein in einer Flüssigkeit frei schwimmender Körper so viel von ersterer verdrängt, wie er selbst wiegt. Es ist also hier, im Gegensatz zur Mohrschen Wage, die Größe p gleichbleibend und bestimmt durch das Gewicht der Spindel, die Größe v muß ermittelt werden, um die beiden für die Bestimmung der Dichte nötigen Werte zu erhalten.

Die Spindel wird in Flüssigkeiten von ungleicher Dichte eine größere oder geringere Raummengung von ihnen verdrängen und dadurch mehr oder weniger tief einsinken. Die Einteilung der Skala ermöglicht es sodann, die Tiefe des Einsinkens abzulesen. Die Zahlenangabe der Skala müßte eigentlich das Volumen in Kubikzentimetern angeben, um das Verhältnis $p : v$ berechnen zu können. An dessen Stelle gibt die Skala gleich dieses Verhältnis selbst an, d. i. die Dichte.

Senkt man eine Spindel, deren Skala die Zahlenangaben für spezifisches Gewicht von 1,000 (dem Punkte, bis wohin die Spindel in destilliertem Wasser einsinkt) an aufwärts trägt, in eine reine Zuckerlösung, so wird sie um so

¹⁾ Die Umrechnung könnte auch in der bei der vorigen Methode angegebenen Weise, aber natürlich umständlicher, erfolgen:

Der scheinbaren Dichte 1,2052 entspräche eine direkte Wägung in einem 100-cm-Kolben (= 99,717 g Wasserfüllung) von $120,52 \times 0,99717 = 120,179$ g.

Hierzu als Berichtigung für den luftleeren Raum nach S. 71 $120,179 \times 0,86 = 103,35$ mg, demnach $120,179 + 0,10335 = 120,2824$ und $\frac{120,2824}{100} = 1,2028$ wahre Dichte.



tiefer einsinken, je leichter die Lösung ist, je geringer ihr spezifisches Gewicht, je weniger Zucker sie aufgelöst enthält.

Aräometer mit in dieser Weise geteilter Skala heißen rationale oder spezifische Gewichtsspindeln; sie sind natürlich für reine Flüssigkeiten jeder Art zu gebrauchen. Sie geben lediglich das spezifische Gewicht der geprüften Lösung an und unter Hinzuziehung von Tafeln, welche meistens, für die verschiedenartigsten Flüssigkeiten berechnet, vorhanden sind, läßt sich aus jenen Zahlen der prozentische Gehalt des gelösten Stoffes ermitteln.

Man verlangt jedoch in der großen Praxis der technischen Gewerbe nach Instrumenten, welche den Gehalt von Flüssigkeiten an bestimmten aufgelösten Stoffen — hier den Gehalt an Zucker — ohne weiteres, d. h. ohne Hilfe von Tafeln angeben. Bezeichnet man zu dem Zwecke die Skala eines Aräometers derart, daß man an die Stelle der Zahlen für die spezifischen Gewichte den diesen Angaben entsprechenden Betrag an aufgelöstem, reinem Zucker in Gewichtsprozenten schreibt, so erhält man dadurch ein besonderes Aräometer für Zuckerflüssigkeiten, ein sogenanntes Saccharometer, dessen Benutzung eine Heranziehung von Tafeln unnötig macht und den Zuckergehalt beliebig starker, reiner Lösungen direkt an der Skala des Instrumentes ablesen läßt.

Hätte man z. B. eine reine Zuckerlösung von der Dichte 1,08, so würde die Skala des Saccharometers an dem Punkte, bis zu welchem dasselbe in jene Lösung einsinkt, die Zahl 19,8 tragen müssen und somit ausdrücken, daß diese Lösung in 100 Gew.-Tln. 19,8 Tle. Zucker aufgelöst enthält. Statt der Zahlen 1,06 oder 1,04 würde man am Saccharometer die Zahlen bzw. 15,2 und 10,5 finden und somit in den betreffenden Flüssigkeiten Lösungen von 15,2 oder 10,5 Proz. Zuckergehalt vor sich haben.

Die so beschaffene Saccharometerskala ist zuerst von Balling eingeführt und später von Brix aufs neue berechnet und kontrolliert. Man nennt daher die am Saccharometer abgelesenen Grade auch gleichbedeutend Grade nach Balling (Bg) oder Brix (Bx), die Saccharometer selbst meist Balling- oder Brixspindeln¹⁾.

¹⁾ Die zwischen den Graden von Balling und Brix vorhandenen geringen Unterschiede haben für die Praxis keine Bedeutung.

Das neben diesen Brixspindeln in den Zuckerfabriken hin und wieder noch benutzte Aräometer von Baumé gibt über den Zuckergehalt einer Lösung ohne weiteres keinen zahlenmäßigen Aufschluß, sondern kann, da die auf der Skala verzeichneten Grade in keinem einfachen Verhältnisse zu dem Zuckergehalt verschiedener Lösungen stehen, zum Zwecke der wirklichen Gehaltsermittlung nur mit Hilfe von entsprechenden Tafeln benutzt werden. Es ist ein nicht rationelles, sogenanntes empirisches Aräometer. Während z. B. bei reinen Zuckerlösungen 25,0° Balling auch 25,0 Proz. Zucker bedeuten, so entsprechen 25,0° Baumé einem Gehalt von 45,0 Proz. Zucker.

Die Skala der gewöhnlichen Spindel für Flüssigkeiten, welche schwerer als Wasser sind, konstruierte Baumé derart, daß er die

Fig. 31.

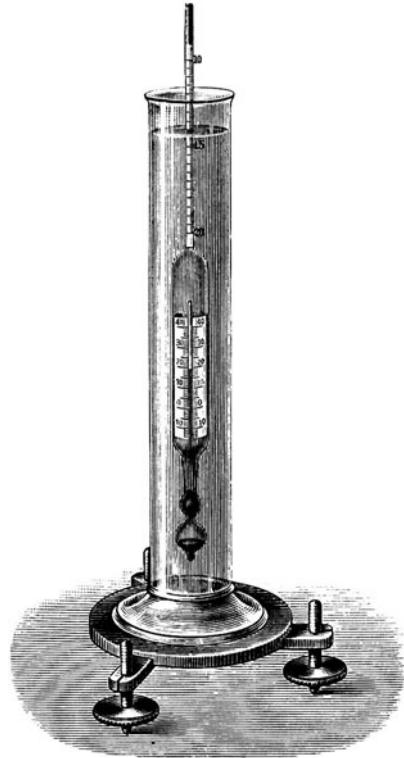


Bei allen aräometrischen Bestimmungen ist es eigentlich erforderlich, daß die zu prüfenden Flüssigkeiten die sogenannte Normaltemperatur besitzen, d. h. diejenige, welche bei der Anfertigung und Justierung des betreffenden Instrumentes eingehalten worden ist. Es muß sich eine diesbezügliche Angabe stets auf der Skala verzeichnet finden.

Genau Instrumente besitzen zum Zwecke solcher Temperaturbeobachtung während des Spindeln ein Thermometer im Inneren der Spindel selbst, dessen Skala entweder, wie die Fig. 31 zeigt, in dem dünnen Teile, dem Halse oder Stengel, neben der anderweitigen Einteilung, oder von dieser getrennt in dem unteren Gefäße des Aräometers angebracht worden ist (Fig. 32). Beide Einrichtungen sind in den meisten Fällen natürlich nur für durchsichtige Flüssigkeiten geeignet.

Es ist bei dem Gebrauche des Aräometers unerlässlich, daß das Instrument frei schwimme und die Wände des Gefäßes, in dem man die Wägung vornimmt, nicht berühre. Man darf deshalb diese Gefäße, meist

Fig. 32.



Kugel seines Instrumentes so stark mit Schrot belastete, bis es, in reines Wasser von Zimmertemperatur eingetaucht, fast bis zur Spitze einsank. Diesen Punkt bezeichnete er mit 0. Er senkte dann das Instrument in eine Lösung, welche 15 Proz. Kochsalz enthielt, und bezeichnete diesen Punkt mit 15. Den Zwischenraum teilte er in 15 gleiche Teile und setzte die Teilung nach unten in gleich große Grade fort. Man erfährt somit bei Anwendung der Baumspindel zunächst nur, ob eine Zuckerlösung von geringerer oder größerer Dichte, dünn oder konzentriert ist; die Dichte selbst oder Gehaltsprocente gibt sie nicht an. Für feinere Bestimmungen oder für wissenschaftliche Zwecke ist dieses Aräometer nicht geeignet.

Glaszylinder, nicht zu eng wählen. Um eine senkrechte Stellung herbeizuführen, stellt man sie, gefüllt, auf einen sogenannten Adjustiertisch, eine Holz- oder Messingplatte, mit drei Stellschrauben versehen, welche man in entsprechender Weise einseitig so lange höher oder niedriger schraubt, bis das Aräometer frei schwimmt und sein oberer Teil genau aus der Mitte der Flüssigkeitsoberfläche herausragt (Fig. 32). Das Einsenken der Spindel in die Flüssigkeit muß langsam und so vorsichtig geschehen, daß der über der Flüssigkeit verbleibende Teil nicht benetzt wird. Man liest auf der Skala in der Weise ab, daß man das Auge in gleicher Höhe mit der Oberfläche der Flüssigkeit bringt und dann diejenige Zahl nimmt, deren Teilstrich mit der Oberfläche eine gerade Linie

Fig. 33.

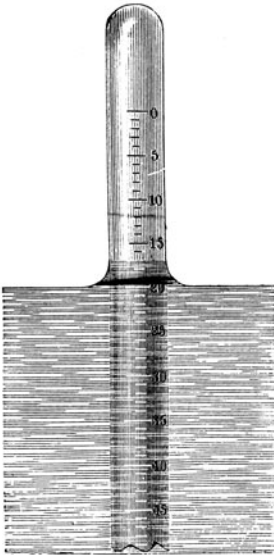
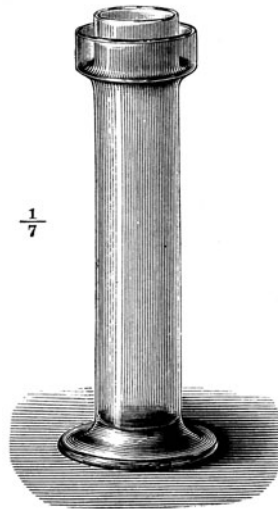


Fig. 34.



bildet. Die Flüssigkeit zieht sich rings um den herausragenden Teil des Aräometers etwas in die Höhe, der hier erreichte Standpunkt kommt aber beim Ablesen nicht in Betracht. Man hätte demnach auf nachstehender, die Wirklichkeit absichtlich übertreibender Figur (Fig. 33) 20^o, nicht etwa 17^o abzulesen.

Die Zylinder nimmt man reichlich hoch, da das Aräometer selbst bei tiefstem Einsinken den Boden nicht berühren darf, selbstverständlich müssen beide vor dem Gebrauche rein und völlig trocken gehalten werden oder doch mit der zu prüfenden Flüssigkeit mehrfach ab- und ausgespült sein. Man füllt die Zylinder bis zu einer solchen Höhe, daß das Aräometer bequem einzusenken ist und daß die Flüssigkeit (bei schaumfreien Lösungen) nicht überfließt.

Die letztgenannte Unannehmlichkeit kann durch Verwendung von Zylindern, wie sie nach Angabe von Winter hergestellt, die Fig. 34 zeigt, vermieden werden. Von dem um den Kopf des Zylinders angeschmolzenen Behälter wird alle überfließende oder durch das Aräometer hinausgedrängte Flüssigkeit aufgenommen, so daß eine Verunreinigung des Zylinders selbst oder des Arbeitstisches ausgeschlossen ist.

Ist die Ballingspindel genau für die Normaltemperatur $+ 20^{\circ}\text{C}$ justiert, so gibt sie, falls auch bei dieser Temperatur die Spindelung vorgenommen wird, die Grade Balling (Brix) genau an, deren entsprechende Dichte aus der Tafel V ohne weiteres abgelesen werden kann.

Beispiel 9. Eine in eine Zuckerlösung von $+ 20^{\circ}\text{C}$ eintauchende und bei dieser Temperatur justierte Spindel für spezifisches Gewicht zeigt eine Dichte von 1,1483 an. Dieser entspricht in der Tafel V, S. 77, ein Zuckergehalt (Trockensubstanz) von 34,4 Proz. = Grade Balling.

Beispiel 10. Eine unter denselben Bedingungen gebrauchte Ballingspindel habe 45,5 Grade = Gewichtsprocente ergeben. Dieser Angabe entspricht in der Tafel V, S. 78, eine wahre Dichte von 1,2052.

Um die Spindeln und die dazu nötigen Zylinder möglichst handlich zu gestalten, werden erstere in sogenannten „Sätzen“ angefertigt, welche gewöhnlich je ein Stück für die Dichten 1,000 bis 1,300, 1,300 bis 1,600 und 1,600 bis 2,000 bzw. der Ballingspindeln von 0 bis 32° , 30 bis 62° und 60 bis 90° umfassen.

Umrechnung

der bei verschiedenen Temperaturen gefundenen Dichten
auf die Normaltemperatur $+ 20^{\circ}\text{C}$.

Weicht die Temperatur der zur Untersuchung gelangten Flüssigkeit von der Normaltemperatur ab, so muß sie durch Abkühlen oder Anwärmen dahin gebracht werden. Man stellt das Gefäß, welches die Flüssigkeit enthält, unter Einsetzen eines Thermometers in kaltes oder warmes Wasser und nimmt die Spindelung erst vor, wenn der gewünschte Temperaturgrad in der ganzen Flüssigkeitsmenge gleichmäßig erreicht ist. Der Regel nach sollen die Dichtebestimmungen mit Pyknometer, Mohrscher Wage und Spindel bei der Normaltemperatur $+ 20^{\circ}\text{C}$ ausgeführt werden und diese Gerätschaften bei dieser Temperatur geeicht sein. Die Beobachtung dieser Vorschrift macht in Untersuchungslaboratorien keine Schwierigkeit; in der Fabrikpraxis treten aber oft Fälle ein, Lösungen zu untersuchen, besonders zu spindeln, welche die Normaltemperatur nicht besitzen, und wo

Zeit und Gelegenheit fehlen, sie erst durch Anwärmen oder Abkühlen dahin zu bringen. Dann ist eine Berichtigung erforderlich, welche mit Hilfe einer zuerst von Gerlach für die alte Normaltemperatur von $+17,5^{\circ}\text{C}$, neuerdings von Domke¹⁾ für $+20^{\circ}\text{C}$ berechneten Tafel VIII vorgenommen wird. Da die Dichte einer Lösung mit steigender Temperatur abnimmt, mit sinkender Temperatur zunimmt, muß der Konzentration (Grade Balling) bei höherer Temperatur ein gewisser Betrag zugezählt, bei niedrigerer Temperatur abgezogen werden. Diese der jeweiligen Temperatur entsprechenden Beträge sind der Tafel VIII ohne weiteres zu entnehmen.

Beispiel 11. Eine bei $+20^{\circ}\text{C}$ justierte Balling(Brix)spindel zeige in einer Zuckerlösung von der Temperatur $+25^{\circ}\text{C}$ die Angabe $42,0^{\circ}\text{Bg}$. Nach Tafel VIII ist dieser Betrag um $0,37$ zu erhöhen; die Zuckerlösung besitzt demnach einen Prozentgehalt von $42,37$ Grade Bg bei $+20^{\circ}\text{C}$ entsprechend der Dichte $1,1888$ nach Tafel V.

Beispiel 12. Eine ebensolche Spindel zeige in einer Zuckerlösung von der Temperatur $+18^{\circ}\text{C}$ die Angabe $46,4^{\circ}\text{Bg}$. Nach Tafel VIII ist dieser Betrag um $0,15$ zu verkleinern, was $46,25$ Grade Bg und eine Dichte von $1,2091$ nach Tafel V ergibt.

Beispiel 13. Eine bei $+20^{\circ}\text{C}$ justierte spezifische Gewichtsspindel habe in einer Lösung bei $+22^{\circ}\text{C}$ die Dichte $1,2300$ ergeben. Nach Tafel V entsprechen dieser Angabe $50,1$ Grade Bg. Diese sind nach der Tafel VIII um $0,15$ zu vergrößern; das ergibt $50,25$ Grade Bg entsprechend $1,2309$ spez. Gew. nach Tafel V.

In ähnlicher Weise sind bei den Angaben des Pyknometers und der Mohrschen Wage Berichtigungen anzubringen, sofern die Beobachtungstemperatur mit der Normaltemperatur nicht übereinstimmt.

Am schnellsten und einfachsten sind diese Berichtigungen unter Zuhilfenahme der Domkeschen Tafeln VI und VII auszuführen.

Beispiel 14. Das Gewicht der Wasserfüllung eines Pyknometers betrage $48,8270$, das Gewicht der Zuckerlösung (bis zur Marke) bei $+18^{\circ}\text{C}$ Versuchstemperatur $56,2243$. Dann ist die scheinbare Dichte nach S. 81 $= \frac{56,2243}{48,827} = 1,1515$, der nach Tafel VI $34,6$ Grade Bg entsprechen. Hiervon sind nach Tafel VIII $0,13$ Grade abzuziehen; mithin ergibt sich eine Konzentration von $34,47$ Grade Bg bei $+20^{\circ}\text{C}$ entsprechend nach Tafel V, S. 77, $1,1488$ spez. Gew.

Beispiel 15. Eine für 20°C justierte Mohrsche Wage zeige in einer Zuckerlösung von 40°C die scheinbare Dichte $1,2260$.

¹⁾ a. a. O.

Tafel VIII zur Umrechnung der bei verschiedenen Temperaturen abgelesenen Gewichtsprocente (Grade Balling) auf solche für 20°C (Normaltemperatur).

Beob- achtungs- temp. °C	Abgelesene Gewichtsprocente (Grade Balling)															
	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75
0	0,38	0,47	0,63	0,76	0,87	0,97	1,06	1,15	1,24	1,30	1,36	1,40	1,43	1,45	1,48	1,5
5	0,35	0,45	0,55	0,64	0,72	0,79	0,85	0,91	0,97	1,01	1,04	1,07	1,09	1,11	1,13	1,1
10	0,32	0,37	0,42	0,47	0,51	0,56	0,60	0,64	0,67	0,69	0,71	0,73	0,74	0,75	0,76	0,8
11	0,31	0,34	0,39	0,43	0,47	0,51	0,54	0,58	0,61	0,63	0,65	0,66	0,67	0,68	0,69	0,7
12	0,28	0,31	0,35	0,39	0,42	0,46	0,49	0,52	0,54	0,56	0,58	0,59	0,60	0,61	0,61	0,6
13	0,26	0,28	0,32	0,35	0,38	0,41	0,43	0,46	0,48	0,49	0,51	0,52	0,53	0,54	0,54	0,5
14	0,23	0,25	0,28	0,30	0,33	0,35	0,37	0,39	0,41	0,43	0,44	0,44	0,45	0,46	0,46	0,5
15	0,20	0,21	0,24	0,26	0,28	0,30	0,31	0,33	0,35	0,36	0,37	0,37	0,38	0,38	0,39	0,4
16	0,16	0,18	0,19	0,21	0,23	0,24	0,25	0,27	0,28	0,29	0,29	0,30	0,30	0,31	0,31	0,3
17	0,12	0,13	0,15	0,16	0,17	0,18	0,19	0,20	0,21	0,22	0,22	0,22	0,23	0,23	0,23	0,2
18	0,08	0,09	0,10	0,11	0,12	0,12	0,13	0,13	0,14	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,16	0,2
19	0,04	0,05	0,05	0,06	0,06	0,07	0,07	0,07	0,07	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,1
Der abgelesene Betrag ist zu vergrößern um:																
21	0,05	0,05	0,06	0,06	0,06	0,06	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,08	0,08	0,08	0,08	0,1
22	0,10	0,11	0,12	0,13	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,15	0,15	0,15	0,16	0,16	0,16	0,2
23	0,15	0,16	0,17	0,18	0,19	0,20	0,21	0,22	0,22	0,22	0,23	0,23	0,23	0,24	0,24	0,2
24	0,21	0,22	0,23	0,24	0,26	0,26	0,28	0,29	0,30	0,30	0,30	0,31	0,31	0,32	0,32	0,3
25	0,27	0,28	0,30	0,31	0,32	0,33	0,35	0,36	0,37	0,38	0,38	0,39	0,39	0,40	0,39	0,4
26	0,33	0,34	0,36	0,38	0,39	0,41	0,42	0,44	0,45	0,45	0,46	0,47	0,47	0,48	0,47	0,5
27	0,40	0,40	0,42	0,44	0,46	0,48	0,50	0,51	0,53	0,53	0,54	0,55	0,55	0,56	0,56	0,6
28	0,46	0,47	0,49	0,51	0,54	0,55	0,58	0,59	0,61	0,61	0,62	0,63	0,64	0,64	0,64	0,6
29	0,53	0,54	0,56	0,58	0,61	0,63	0,65	0,67	0,69	0,70	0,70	0,71	0,72	0,72	0,72	0,7
30	0,60	0,61	0,63	0,66	0,68	0,71	0,73	0,75	0,77	0,78	0,79	0,80	0,80	0,80	0,80	0,8
35	0,99	0,99	1,02	1,06	1,09	1,13	1,16	1,17	1,19	1,20	1,21	1,22	1,22	1,22	1,21	1,2
40	1,41	1,43	1,46	1,50	1,54	1,57	1,60	1,61	1,63	1,64	1,64	1,65	1,65	1,65	1,63	1,6
50	2,46	2,47	2,50	2,53	2,55	2,57	2,58	2,58	2,58	2,57	2,57	2,57	2,55	2,54	2,50	2,5
60	3,69	3,71	3,73	3,73	3,72	3,70	3,67	3,64	3,61	3,59	3,57	3,54	3,50	3,46	3,41	3,4
70	5,1	5,1	5,1	5,1	5,0	5,0	4,9	4,9	4,8	4,7	4,7	4,6	4,6	4,5	4,4	4,3
80	7,1	7,0	7,0	6,9	6,8	6,7	6,6	6,5	6,3	6,2	6,1	6,0	5,9	5,8	5,6	5,5

Dann ist nach Tafel VI, S. 84, die scheinbare Konzentration 48,9; nach Tafel VIII sind 1,64 hinzuzuzählen; man erhält demnach 50,54 als wahre Konzentration und diesen Graden Bg entsprechend nach Tafel V, S. 78, 1,2323 wahre Dichte.

Selbstverständlich können diese Berichtigungen auch bei den anderen erwähnten Ausführungsformen vorgenommen werden, doch werden die Berechnungen etwas umständlicher.

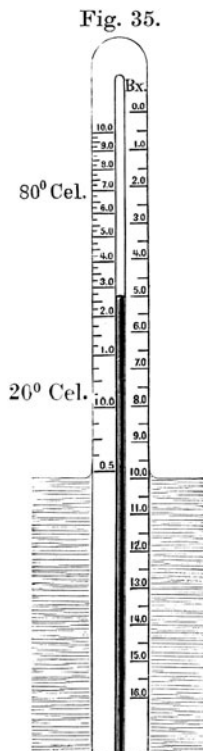
Beispiel 16. Das Gewicht einer Zuckerlösung sei bei 24° C zu 57,7850 g gefunden, das Volum des Pyknometers betrage genau 50 ccm bei + 20° C. Dann ist die scheinbare Dichte = $\frac{57,7850}{50}$ = 1,1557. Die Umrechnung des Gewichtes auf Luftleere ergibt nach S. 71 das Gewicht 57,8377 und demnach eine Dichte = $\frac{57,8377}{50}$ = 1,156 75 entsprechend 36,1 Grade Bg nach Tafel V, S. 77. Diesen Graden Balling sind nach Tafel VIII 0,29 hinzuzufügen; man erhält so 36,39 Grade Bg und nach Tafel V die wahre Dichte 1,1582.

Um beim Gebrauch der Spindeln die Tafel VIII entbehrlich zu machen, hat Volquartz¹⁾ eine „Brixspindel mit Korrektionskala“ konstruiert. Die Skala des in der Spindel befindlichen Thermometers läßt nämlich nicht Temperaturgrade, sondern gleich diejenigen Beträge ablesen, welche bei der jeweiligen Temperatur der geprüften Flüssigkeit zu den von der Spindel angezeigten Brixgraden zugezählt, oder (wenn unter 20° C) von ihr abgezogen werden müssen, um Angaben bei Normaltemperatur zu erhalten.

Würde z. B. die Spindel in einer heißen Zuckerlösung (von etwa 50° C), wie Fig. 35 zeigt, bis zum Teilstrich 10,0 einsinken, also 10,0° Brix (Bx) anzeigen, während das Quecksilber des Thermometers gleichzeitig auf 2,5 sich stellt, so würde die Lösung bei 20° C einen Gehalt von 10,0 + 2,5 = 12,5° Brix haben.

Je nach Art und Zuckergehalt der zu spindelnden Flüssigkeit ist das Größenverhältnis der Korrektionsgrade zueinander verschieden, es müssen deshalb die Skalen für jede Spindel besonders und mit Hilfe der Tafel VIII empirisch eingeteilt werden.

Um die Stellung des Thermometerfadens gegenüber der Korrektionskala jederzeit auf ihre Richtigkeit prüfen zu können, sind



¹⁾ Zeitschrift 1896, S. 392.

zwei Punkte, 20 und 80° C fixiert und rot bezeichnet. Diese Punkte werden mit der Anzeige eines richtig gehenden Thermometers verglichen.

Das Inversionsverfahren.

Mit dem Namen Inversion bezeichnet man, wie schon früher (S. 17) erwähnt, den chemischen Prozeß der Umwandlung des rechtsdrehenden Rohrzuckers in ein linksdrehendes Gemenge von Traubenzucker und Fruchtzucker. Das entstandene Produkt heißt veränderter, invertierter Zucker oder Invertzucker und hat unter anderen durch diese Umsetzung, neben jener Veränderung in optischer Beziehung, auch die dem Rohrzucker nicht zukommende chemische Eigenschaft erhalten, eine alkalische Kupferoxydlösung unter Sauerstoffentziehung zersetzen oder reduzieren zu können.

In ähnlicher Weise, wie der Rohrzucker, vermögen auch Raffinose und andere Zuckerarten invertiert zu werden.

Jenes optische Verhalten einerseits und das Reduktionsvermögen andererseits sind zum Zwecke des Nachweises und als Grundlagen für eine quantitative Bestimmung zunächst des Invertzuckers benutzt worden; es ist aber leicht ersichtlich, daß auch der Rohrzucker durch dieselben Verfahren nachweisbar und quantitativ zu bestimmen sein wird, wenn man ihn zuvor der Inversion unterwirft und die erhaltenen Untersuchungsergebnisse sodann auf Grund der Zersetzungsformel wieder auf den ursprünglich vorhanden gewesenen Rohrzucker zurückrechnet.

Je nach Benutzung der einen oder anderen Eigenschaft unterscheidet man:

1. ein Inversionsverfahren zur Bestimmung des Rohrzuckers auf optischem Wege, und
2. ein Inversionsverfahren zur Bestimmung des Rohrzuckers auf chemischem Wege.

Die Vorbereitung zur Ausführung dieser Untersuchungen, die eigentliche Inversion, geschieht für beide Methoden gleichartig nach folgender, genau einzuhaltender Vorschrift¹⁾:

Man wägt von der zuckerhaltigen Substanz den Betrag des halben Normalgewichtes = 13,0 g ab, bringt die abgewogene Menge mit 75 ccm Wasser, welche in einem kleinen Meßzylinder bereit gehalten werden, verlustlos in ein Maßkölbchen mit 100-ccm-Marke und löst unter sorgsamem Umschwenken auf. Eine Klärung²⁾ wird, wenn nötig, wie weiter unten zu erwähnen, mit gereinigter (extrahierter) Knochenkohle vorgenommen. Nach völliger Lösung fügt man mittels einer Pipette 5 ccm Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,188

¹⁾ Herzfeld, Zeitschrift 1888, S. 699.

²⁾ Eine Klärung mit Bleiessig ist der Salzsäure wegen kaum ausführbar und würde auch unzulässig sein, da er die Drehung des Invertzuckers nach S. 19 erheblich beeinflußt.

hinzu, schwenkt um und erwärmt, nachdem man ein geeignetes Thermometer in das Maßkölbchen eingeführt hat, den Inhalt desselben mittelst Einstellen in ein bereits auf 70° C erhitztes Wasserbad auf 67 bis 70° C.

Auf dieser Temperatur von genau 67 bis 70° C wird der Kolbeninhalt noch 5 Minuten unter häufigem Umschwenken gehalten. Da das Anwärmen 2,5 bis 5 Minuten in Anspruch nehmen kann, so wird die Ausführung der Inversion im ganzen 7,5 bis 10 Minuten lang dauern. Unter allen Umständen soll sie in 10 Minuten beendet sein.

Man benutzt ein Wasserbad mit Doppelboden, dessen runde Ausschnitte dem Kolben, der bis zum Halsansatz eingetaucht sein muß, eine sichere Lage gewähren. Eine darunter befindliche Flamme regelt die Temperatur. Nach Verlauf der 10 Minuten wird die invertierte Flüssigkeit durch Einstellen des Maßkölbchens in kaltes Wasser schnell auf + 20° C abgekühlt, und, nachdem das Thermometer unter sorgfältigem Zurückspülen der anhängenden Zuckerrückstände entfernt worden, der Kolbeninhalt mit destilliertem Wasser von 20° C bis zur Marke = 100 cem aufgefüllt, gemischt und filtriert.

Die so behandelte Zuckerrückstände gelangt nach der einen oder anderen der oben gedachten Verfahren zur Untersuchung.

1. Das Inversionsverfahren zur Bestimmung des Rohrzuckers auf optischem Wege.

Es wurde zuerst von Clerget, dann von Tuchschnid, neuerdings von Reichhardt und Bittmann¹⁾, Zulkowski²⁾, Meißl³⁾, Herzfeld⁴⁾ u. a. bearbeitet und dient zur Bestimmung des Rohrzuckers bei der Untersuchung von Lösungen, welche ursprünglich neben diesem noch andere optisch wirksame Körper enthalten. Die Drehung der Polarisationssebene wird durch letztere ebenfalls beeinflusst; sie erscheint in bezug auf den vorhandenen Rohrzucker zu hoch, wenn jene Körper rechtsdrehend sind, sie wird vermindert oder aufgehoben, wenn sie die entgegengesetzte, also eine Linksdrehung besitzen. Demnach wird das Verfahren erforderlich, wenn Gemische von Rohrzucker mit Trauben- oder Stärkezucker oder mit sehr erheblichen Mengen Invertzucker, namentlich aber auch, wenn raffinosehaltige Stoffe zur Untersuchung vorliegen; es ist indessen immer nur anwendbar, wenn neben dem Rohrzucker nicht mehr als ein optisch wirksamer Körper vorhanden ist.

¹⁾ Zeitschrift 1882, S. 764.

²⁾ Österr.-ungar. Zeitschrift 1883, S. 466.

³⁾ Das. 1883, S. 475.

⁴⁾ Zeitschrift 1890, S. 165.

a) Rohrzucker neben Glykose (Stärkezucker, Traubenzucker) oder neben größeren Mengen Invertzucker.

Man bestimmt zunächst in üblicher, weiter unten näher beschriebener Weise die Polarisierung der unveränderten Substanz und ermittelt sodann das Drehungsvermögen der nach obenstehender Vorschrift invertierten Flüssigkeit. Man verwendet bei der Polarisierung der letzteren, stark sauren Lösung nur die S. 66 beschriebene, gläserne Beobachtungsröhre mit Wassermantel und eingeführtem Thermometer und ermittelt neben dem Drehungsbetrage auch genau die Temperatur, welche die Flüssigkeit bei der Beobachtung besaß.

Man erhält hier naturgemäß eine Linksdrehung, deren Betrag der Verdünnung wegen (das halbe Normalgewicht: 13,0 g auf 100 ccm) zu verdoppeln ist. Aus beiden Polarisationszahlen berechnet man die gesamte, durch die Inversion herbeigeführte Drehungsverminderung und führt die gefundenen Zahlenwerte in eine Rechnungsformel ein.

Diese hat nur dem optischen Verhalten des Rohrzuckers Ausdruck zu geben, da durch die Inversion nur allein diese, nicht aber auch das der vorhandenen Glykose oder des Invertzuckers geändert wird.

Es ist festgestellt worden, daß eine reine Rohrzuckerlösung, welche bei 0° C im 200-mm-Rohr der Apparate mit Ventzkescher Skala + 100 polarisiert (26,0 g zu 100 ccm), nach völliger Inversion – 42,66 dreht, so daß die gesamte Drehungsverminderung bei 0° C = 142,66¹⁾ beträgt. Da die Beobachtung nicht bei 0° C, sondern bei höherer Temperatur vorgenommen wird, so findet, der diesbezüglichen Eigenschaft des Invertzuckers gemäß (S. 18), eine der Höhe der Temperatur entsprechende Verminderung der Drehung statt, und zwar wird diese für eine Temperaturerhöhung von je 1° C um 0,5 kleiner. Auf diesen Beobachtungen beruht die eben erwähnte, nach Clerget benannte, später von Tuchschnid verbesserte Rechnungsformel²⁾.

Bezeichnet man mit S die gesamte Drehungsverminderung vor und nach der Inversion, mit T die Temperatur (in Graden nach Celsius ausgedrückt), welche die invertierte Lösung bei der Untersuchung zeigte, so findet man den gesuchten wahren Rohrzuckergehalt Z der ursprünglichen Lösung nach folgendem Ansatz:

$$Z = \frac{100 \times S}{142,66 - (0,5 \times T)}$$

Mit Rücksicht auf den Einfluß, welchen die Temperaturverhältnisse auf das Drehungsvermögen des Invertzuckers ausüben, war

¹⁾ Herzfeld, Zeitschrift 1888, S. 699; 742.

²⁾ Clerget selbst hatte die Drehungsverminderung = 144 gefunden und danach die Formel aufgestellt:

$$Z = \frac{100 \times S}{144 - (0,5 \times T)}$$

es immer schon notwendig, daß die Polarisationen vor und nach der Inversion bei gleicher Temperatur der Flüssigkeiten ausgeführt wurden, sobald es sich um Bestimmungen des Rohrzuckers bei Gegenwart größerer Invertzuckermengen handelte, während Anwesenheit von Glykose diese Rücksicht vor der Inversion nicht erforderte.

Die allgemeine Vorschrift, daß mit Einführung des neuen Normalgewichtes stets auch alle Zuckeruntersuchungen bei + 20° C vorzunehmen sind, vereinfacht die obige Rechnung derart, daß die Formel nunmehr ein für allemal lautet:

$$Z = \frac{100 \times S}{142,66 - (0,5 \times 20)}$$

oder

$$Z = \frac{100 \times S}{132,66} \text{ } ^1).$$

Beispiel 17. Ein sogenannter „Invertzuckersirup“, ein jetzt im Handel vielfach sich findendes Gemisch aus Rohrzucker und Invertzucker, polarisierte vor der Inversion + 14,8, nach der Inversion - 12,7. Der letztangeführte Betrag ist wegen der stattgehabten Verdünnung (13,0 : 100) zu verdoppeln, so daß die gesamte Drehungsverminderung S somit $14,8 + 25,4 = 40,2$ beträgt. Beide Flüssigkeiten zeigten bei ihrer Polarisation vorschriftsmäßig eine Temperatur T von 20° C. Mithin berechnet sich der Gehalt an Rohrzucker Z :

$$Z = \frac{100 \times 40,2}{142,66 - (0,5 \times 20)} = \frac{4020}{132,66} = 30,3 \text{ Proz.}$$

(oder: $Z = 0,75380 \times 40,2 = 30,3 \text{ Proz.}$.)

Beispiel 18. Ein mit Glykose versetzter Rohrzuckersirup polarisierte vor der Inversion + 71,4, nach der Inversion + 8,4. Nach Verdoppelung des letztgenannten Betrages ergibt sich die Drehungsverminderung S zu $71,4 - 16,8 = 54,6$. Der Gehalt des Sirups an Rohrzucker Z ist demnach:

$$Z = \frac{100 \times 54,6}{142,66 - (0,5 \times 20)} = \frac{5460}{132,66} = 41,1 \text{ Proz.}$$

(oder: $Z = 0,75380 \times 54,6 = 41,1 \text{ Proz.}$.)

b) Rohrzucker neben Raffinose.

Die Untersuchung folgt genau den unter a) gegebenen Vorschriften. Die Rechnungsformel muß aber hier, anders wie unter a),

¹⁾ Dividiert man 100 durch 132,66, so erhält man die Zahl 0,75380, und es kann die Formel dann auch lauten:

$$Z = 0,75380 \times S.$$

Die Konstante 132,66 soll nach einem Beschluß der internationalen Kommission für einheitliche Methoden der Zuckeruntersuchung nachgeprüft werden. Zeitschrift. 1913, I, S. 29. Dazu Langguth, Zeitschrift 1914, II, S. 1 und Gillet, daselbst S. 271.

neben der Änderung des optischen Verhaltens des Rohrzuckers auch die der Raffinose berücksichtigen, deren Rechtsdrehung bei der Inversion ebenfalls erheblich zurückgeht.

Während nämlich, wie oben gezeigt, eine Lösung von 26,0 g Rohrzucker zu 100 cem Flüssigkeit im 200 mm-Rohr vor der Inversion + 100,0 dreht und bei 20° C nach der Inversion - 32,66, so dreht eine Lösung von 26,0 g wasserfreier Raffinose unter genau denselben Verhältnissen vor der Inversion + 185,2, nach der Inversion + 94,9.

Auf diesen Zahlenwerten beruht die von Herzfeld¹⁾ aufgestellte sogenannte Raffinoseformel:

$$Z = \frac{(0,5124 \times P) - J}{0,8390},$$

worin Z den gesuchten Gehalt an Rohrzucker, P die Polarisation der Substanz vor der Inversion, J die wegen der bekannten Verdünnung verdoppelte Polarisation der invertierten Lösung bedeutet. Da die Formel nur für die Temperatur von 20° C berechnet ist, hat der Ausdruck T ganz fortfallen können²⁾.

Beispiel 19. Das Nachprodukt einer nach dem Strontianverfahren arbeitenden Raffinerie polarisierte vor der Inversion + 94,5, nach derselben - 13,8. Danach berechnet sich nach vorstehender Formel ein Rohrzuckergehalt von 90,6 Proz., nämlich:

$$Z = \frac{(0,5124 \times 94,5) + (2 \times 13,8)}{0,8390} = \frac{76,0218}{0,8390} = 90,6.$$

¹⁾ Herzfeld, Zeitschrift 1890, S. 195.

²⁾ Das in obiger Formel vor J befindliche Vorzeichen (-) ändert sich in das positive Vorzeichen (+), wenn die Inversionspolarisation eine Linksdrehung ergibt (- dreht), wie es meistens der Fall ist. Der Betrag J ist dann dem Werte $0,5124 \times P$ hinzuzuzählen, da bekanntlich zwei negative Werte einen positiven (+) Wert geben.

Die Ableitung der Formel vollzieht sich nach folgenden Gleichungen (R = Raffinose):

1. $P = Z + 1,852 R.$
2. $J = - 0,3266 Z + 0,949 R.$

Behufs Fortschaffung des Wertes R hat Multiplikation der Formel 1 mit $\frac{0,949}{1,852} = 0,5124$, darauf Subtraktion der Formel 2 zu erfolgen:

3. $0,5124 P = 0,5124 Z + 0,5124 (1,852 R),$
4. $0,5124 P = 0,5124 Z + 0,949 R,$ davon abzuziehen:
2. $J = - 0,3266 Z + 0,949 R,$

bleibt: 5. $0,5124 P - J = 0,8390 Z,$

mithin: 6. $Z = \frac{0,5124 P - J}{0,8390}.$

Es folgt zugleich aus Gleichung 1:

$$7. R = \frac{P - Z}{1,852}.$$

2. Das Inversionsverfahren zur Bestimmung des Rohrzuckers auf chemischem Wege.

Da der Drehungswert des Invertzuckers in denjenigen Fällen, wo er nicht künstlich durch Inversion mittels Säure entstanden ist, ein zweifelhafter ist, wird hierdurch in die Clergetformel, welche auch die Anfangsdrehung vor der Inversion benutzt, eine Unsicherheit hineingetragen, welche die Anwendbarkeit dieser Formel etwas beeinträchtigt. Diese Unsicherheit wird durch die Bestimmung auf chemischem Wege umgangen, doch ist hierbei wieder zu berücksichtigen, daß kleine Fehler in der Bestimmung ziemlich erhebliche Unterschiede in der Berechnung mit sich bringen.

Die Methode gründet sich auf die schon mehrfach erwähnte Eigenschaft des Invertzuckers, bzw. des invertierten Rohrzuckers, aus alkalischer Kupferoxydlösung unter Reduktion des Oxydes Kupferoxydul auszuschcheiden.

Einerseits kann die Ermittlung der Gewichtsmenge des auf solche Weise ausgeschiedenen Kupferoxyduls, welches bei Einhaltung gewisser Bedingungen der Menge des vorhanden gewesenen Zuckers entsprechend ist, zur Bestimmung des letzteren dienen, andererseits die Messung der verbrauchten Menge einer Kupferlösung von bestimmtem Wirkungswert.

Danach unterscheiden sich:

- a) das gewichtsanalytische Verfahren,
- b) das maßanalytische (volumetrische) oder Titrierverfahren.

Man benutzt zu diesen beiden, von Trommer zuerst empfohlenen, sodann von Barreswill, später von Fehling u. a. bearbeiteten und verbesserten Verfahren die nach letzterem benannte Fehlingsche Lösung, eine stark alkalische, tiefblaue Flüssigkeit, welche durch Vermischen von reiner Kali- oder Natronlauge mit den reinen Lösungen von schwefelsaurem Kupfer und weinsteinsaurem Natriumkalium (Seignettesalz) dargestellt wird. Das darin enthaltene Kupferoxyd erleidet durch die Einwirkung des Invertzuckers bei gewöhnlicher Temperatur allmählich, beim Erwärmen sofort die obenerwähnte Reduktion zu Kupferoxydul.

Der chemische Vorgang ist dabei der folgende: Der Invertzucker, gleich dem reinen Traubenzucker und dem Fruchtzucker, nimmt bei Gegenwart basischer Körper mit großer Leichtigkeit Sauerstoff auf, er oxydiert sich, wirkt also auf andere, mit ihm in Berührung tretende Stoffe sauerstoffentziehend oder reduzierend. Dem Kupferoxyd der Fehlingschen Lösung wird auf diese Weise ein Teil seines Sauerstoffes entzogen, und das dabei entstehende Kupferoxydul scheidet sich unter gleichzeitiger, teilweiser oder völliger Entfärbung der blauen Flüssigkeit als ein in Wasser un-

lösliches, rotes Pulver ab¹⁾. Zum Zwecke der Wägung führt man sodann in den meisten Fällen das Oxydul in geeigneter Weise in metallisches Kupfer über, weniger genau und nur bei kleinen Mengen (nicht über etwa 0,1 g Kupferoxyd) zulässig ist die Wägung des beim Glühen des Oxyduls entstehenden Oxyds. Der Zucker selbst zerfällt durch die Aufnahme von Sauerstoff in verschiedene, gelöst bleibende Umwandlungsprodukte, unter welchen namentlich Ameisensäure und Oxalsäure beobachtet worden sind.

Wenn die Zersetzung der Kupferlösung durch den Invertzucker unter allen Umständen genau nach den Gewichtsverhältnissen einer theoretischen Formel vor sich ginge, so würde man mit Hilfe leicht zu berechnender Faktoren aus den Wägungsergebnissen die in Wirklichkeit gewesene Zuckermenge für jeden Fall leicht ableiten können.

Es hat sich aber nach ausführlichen Untersuchungen²⁾ herausgestellt, daß das Reduktionsvermögen des Invertzuckers gegenüber alkalischer Kupferlösung nicht konstant ist, sondern, bei sonst gleichbleibenden Umständen, mit der Größe des Überschusses an Kupferlösung in stetigem Verhältnis zunimmt. Auch die Zusammensetzung der Kupferlösung, die Zeitdauer und die Art der Erhitzung beeinflussen die Zersetzung. Indem daher von der Aufstellung konstanter Rechnungsfaktoren hat Abstand genommen werden müssen, ist auf Grund jener Bestimmungen von Herzfeld³⁾ die weiter unten stehende Tafel IX (S. 115) entworfen worden, welche jene Reduktionsunterschiede berücksichtigt und neben dem Gewichte des bei der Analyse erhaltenen oder berechneten Kupfers die diesem entsprechende Zuckermenge ohne weitere Rechnung abzulesen gestattet.

a) Das gewichtsanalytische Inversionsverfahren.

Es findet hauptsächlich Anwendung bei Untersuchung von Sirupen oder Melassen, welche größere — über 2 Proz. betragende — Mengen veränderten Zucker (Invertzucker) enthalten. Man bestimmt in solchen Fällen den Gesamtzuckergehalt als Invertzucker in der genau nach obiger Vorschrift (S. 100) invertierten Lösung und zieht den durch eine gleichzeitige, besondere Bestimmung ermittelten Invertzuckergehalt der ursprünglichen Substanz von der Gesamtmenge ab. Der verbleibende Rest ist diejenige Menge, welche ursprünglich als Rohrzucker in dem untersuchten Produkt enthalten war.

¹⁾ $2 \text{CuO} = \text{Cu}_2\text{O} + \text{O}$ (1). Das Alkali der Natronlauge bemächtigt sich dabei der im Kupfersulfat enthaltenen Schwefelsäure und es entsteht ein sogenanntes Doppelsalz, weinsaures Kupferoxydnatrium.

²⁾ Soxhlet, Chem. Zentralblatt 1878, S. 221. Preuß, Zeitschrift 1888, S. 727. Rodewald und Tollens, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1878, S. 2076.

³⁾ Zeitschrift 1888, S. 715 und 1890, S. 786.

Die Ausführung erfordert zunächst die S. 100 beschriebene Inversion von 13,0 g der zu untersuchenden Substanz und Auffüllung der Lösung zu 100 wahren Kubikzentimetern Flüssigkeit bei 20° C. Man bringt 50 ccm des Filtrats mittels einer genauen, bei + 20° C ausgemessenen Pipette in eine 1000 ccm fassende Maßflasche, einen Literkolben, und füllt mit destilliertem Wasser von + 20° C zur Marke auf¹⁾. Von der gut gemischten Flüssigkeit werden 25 ccm = 0,1625 g der ursprünglichen Substanz zum Zwecke der Fällung mittels Pipette in einen Becherkolben von etwa 250 ccm Fassungsraum gebracht, zunächst mit 25 ccm vorschriftsmäßig bereiteter Natriumcarbonatlösung²⁾, behufs Abstumpfung der freien, von der Inversion herrührenden Salzsäure, sodann mit 50 ccm frisch gemischter Fehlingscher Kupferlösung³⁾ versetzt und möglichst schnell zum Kochen erhitzt. Man nimmt dies Erhitzen auf einer über einem Drahtnetz liegenden Platte von Asbestpappe vor, welche mit einem runden, 6,5 cm im Durchmesser haltenden Ausschnitt versehen ist, und regelt die Erhitzung durch geeignete Flammengröße derart, daß das Anwärmen bis zum Eintreten lebhaften Aufkochens nicht länger als 3½ bis 4 Minuten dauert. Bei verkleinerter Flamme hält man die Flüssigkeit dann noch **genau 3 Minuten lang im Kochen**, entfernt die Flamme und fügt sofort 100 ccm kaltes, vorher durch Aufkochen luftfrei gemachtes, destilliertes Wasser hinzu. Durch die entstehende Abkühlung werden weitergehende Zersetzungen der Kupferlösung verhindert.

Das infolge der stattgehabten Reduktion reichlich abgeschiedene rote Kupferoxydul wird ohne jeden Verzug auf einem Filter gesammelt und demnächst durch geeignete Weiterbehandlung in metallisches Kupfer übergeführt. Mit der Wägung des letzteren ist die Untersuchung beendet.

Man benutzt bei Ausführung dieses Verfahrens sehr zweckmäßig ein Soxhlet'sches Asbestfilter, welches Fig. 37 in $\frac{1}{3}$ der natürlichen Größe darstellt. Man versieht die aus schwer schmelzbarem Glase gefertigte Röhre innen an ihrer Verengung mit einem ganz kleinen, fein durchlöcherten Trichterchen aus Platinblech (Platinkonus), bringt auf dieses eine mäßig fest gedrückte, etwa 2 cm hohe Schicht von langfaserigem, ausgeglühtem Asbest, wäscht

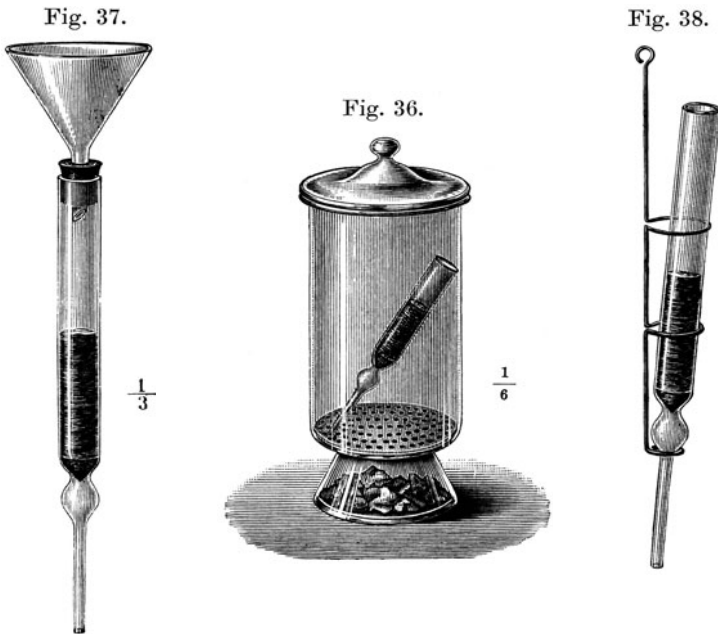
¹⁾ Auf die genaue Innehaltung der Temperatur von + 20° C ist bei allen solchen Abmessungen und Verdünnungen besonderer Wert zu legen.

²⁾ 1,7 g wasserfreies Natriumcarbonat in 1000 ccm Wasser gelöst.

³⁾ Die Fehlingsche Kupferlösung hält man nicht in fertigem Zustande vorrätig, sondern mischt die nach den im Anhang gegebenen Vorschriften bereiteten Auflösungen ihrer Bestandteile: eine alkalische Lösung von Kaliumnatriumtartrat und eine Kupfersulfatlösung, in der benötigten Menge erst unmittelbar vor dem Gebrauch zusammen.

wiederholt, um kleine, lose liegende Asbestfasern zu entfernen, in der unten beschriebenen Weise unter Benutzung der Saugpumpe mit Wasser aus, verdrängt den Rest des letzteren schließlich durch etwas absoluten Alkohol und diesen darauf durch Äther, trocknet die Röhre im Trockenschranke, danach durch mäßiges Erhitzen über der Flamme, läßt im Exsikkator erkalten (Fig. 36) und bestimmt ihr Gewicht.

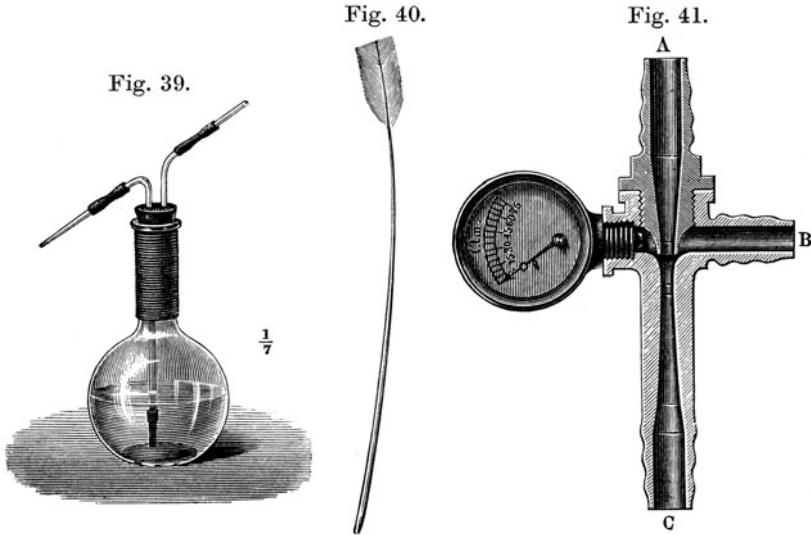
Man legt sie zu diesem Zwecke in einen aus Aluminiumdraht hergestellten Halter (Fig. 38), welcher in den Haken der einen Wagschale eingehängt wird. Am einfachsten notiert man das Gesamtgewicht der ganzen Vorrichtung, Röhre mit Halter. Die Röhre



wird, wie Fig. 42 (S. 110) zeigt, jedoch zunächst ohne den Glastrichter, mittels eines gut schließenden Gummipropfens, auf einem starkwandigen Gefäße befestigt, welches andererseits mit einer Luftpumpe oder einer anderen Saugvorrichtung in Verbindung steht. Die Figur zeigt als solche eine sogenannte Wasserstrahl-luftpumpe¹⁾.

¹⁾ Wasserstrahl-luftpumpen. Zum schnellen Filtrieren (Filtrieren unter Druck), zum Absaugen von Flüssigkeiten oder zur Herstellung luftverdünnter Räume benutzt man mit Vorteil die in vielfachen Konstruktionen vorhandenen Wasserstrahl-luftpumpen. Ihre Wirkung beruht entweder auf dem Gewichte einer schwach bewegten, hängenden Wassersäule von geringem Querschnitte, oder darauf, daß

Sobald in der oben beschriebenen Weise die Fällung des Kupferoxyduls beendet ist, gibt man die Filtrierröhre halb voll Wasser, setzt den kleinen Trichter auf, läßt die Pumpe wirken und füllt den Trichter mit der zu filtrierenden Flüssigkeit an. Sie wird bei



sachgemäßer, nicht zu dichter Packung der Filterschicht in starkem Strahle abgesaugt, und während man ununterbrochen nachgießt, bleibt alles Kupferoxydul in und auf dem oberen Teile der Asbestschicht zurück. Mit Spritzflasche (Fig. 39) und mit Hilfe einer passend geschnittenen Federfahne (Fig. 40) bringt man den Nieder-

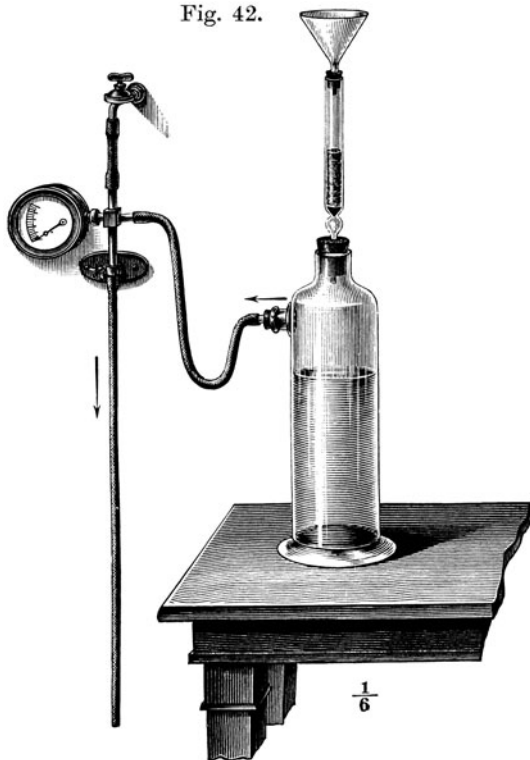
bei dem Hindurchströmen von Wasser durch eine sich unten erweiternde Röhre der Druck in dem unteren, weiteren Teile geringer ist als in dem oberen engen. Durch diesen Druckunterschied wird Luft angesogen und mitgeführt.

Die Apparate nach dem ersten System bedingen ein hohes Gefälle, ein Fallrohr von etwa 10 m Länge, die nach dem zweiten System Wasserdruck.

Durch einfache Aufstellung und Handhabung zeichnet sich die zur letzteren Gattung gehörige Wasserstrahlluftpumpe von Körting aus, von welcher Fig. 41 den Durchschnitt, Fig. 42 die Ansicht zeigt. Bei *A* tritt in möglichst gerader Zuführung das Wasser der Leitung ein, saugt beim Austritt aus der nur 3 mm weiten unteren Öffnung die Luft aus *B* an und führt sie durch das Abflußrohr *C* mit sich fort. Der bei *C* übergeschobene Schlauch, welcher ganz kurz sein darf, muß unter Wasser ausmünden, ist also in ein kleines Gefäß zu leiten, welches im Ablaufbecken steht und von dem ausströmenden Wasser gefüllt gehalten wird. Die übrige Aufstellung und die Art und Weise der Benutzung wird durch Fig. 42 hinlänglich erläutert; um den Apparat in Tätigkeit zu setzen, hat man nur nötig, den Wasserhahn voll zu öffnen, die erzeugte Luftverdünnung wird sodann in einfachster Weise durch das Manometer angezeigt.

schlag verlustlos dazu, spült mit heißem Wasser nach und wäscht, zuletzt bei abgenommenem Trichter, vollständig aus. Nach tunlichstem Absaugen des Wassers gibt man schließlich zur Entfernung seiner letzten Anteile wiederholt etwas Alkohol, zuletzt einige Kubikzentimeter Äther nach, saugt trocken, stellt die Pumpe ab und bringt behufs Verdunstung der noch vorhandenen Ätherreste die Röhre kurze Zeit in den erwärmten Trockenschrank. Die Dauer der ganzen Filtration währt auf diese Weise nur wenige Minuten;

Fig. 42.



nach dem Trocknen kann das Kupferoxydul sofort reduziert werden.

Diese Reduktion wird durch Überleiten von reinem und trockenem Wasserstoffgase bewirkt, während man gleichzeitig das Oxydul zum schwachen Glühen erhitzt. Der Sauerstoff des Oxyduls vereinigt sich in der Hitze mit dem Wasserstoff zu Wasser¹⁾, welches dampfförmig entweicht, während metallisches Kupfer zurückbleibt.

Einen zweckmäßigen Apparat dazu zeigt Fig. 43. In *A* wird das Wasserstoffgas entwickelt; der innere, unten verengte und offene Zylinder enthält grobgekörntes Zink, der äußere verdünnte Schwefelsäure²⁾; nach

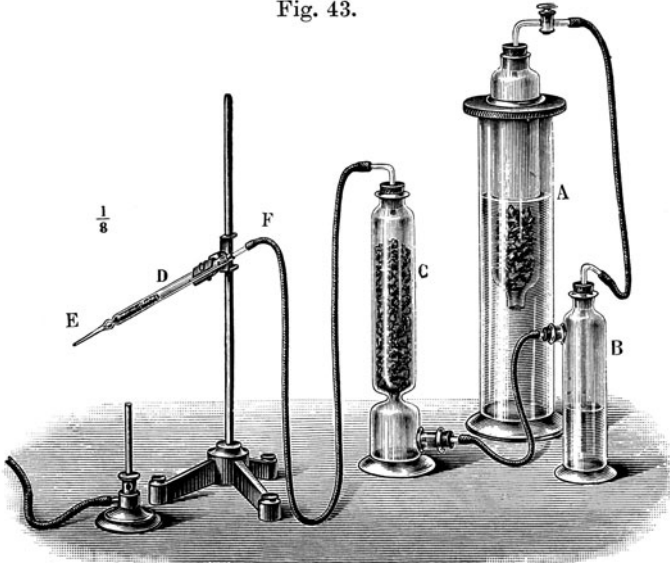
Öffnung des Glashahnes steigt die Säure in den inneren Zylinder, und sofort beginnt eine stetige Gasentwicklung, die man durch größeres oder geringeres Öffnen des Glashahnes regelt. Das Gas wird zunächst in *B* gewaschen, von mitgerissener Säure befreit (die aufsteigenden Gasblasen zeigen gleichzeitig den Gang der Gasentwicklung an), in *C* über Chlorcalcium getrocknet und kann dann frei von Feuchtigkeit in die mit dem Apparate verbundene Filtrierröhre *D* eintreten.

¹⁾ $\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2 = \text{Cu}_2 + \text{H}_2\text{O}.$ (2)

²⁾ 1 Tl. konzentrierter Schwefelsäure unter Umrühren in 10 Tl. Wasser gegossen.

Man erhitzt zunächst das Oxydul, ohne *F* mit *D* zu verbinden, wobei es sich unter Schwärzung zu Oxyd umwandelt, während etwa mit dem Oxydul ausgefallene organische Stoffe verbrennen, läßt erkalten und leitet dann erst unter erneuter Erhitzung Wasserstoffgas hindurch.

Fig. 43.



Die Reduktion ist beendet, wenn in dem unteren Ende der abwärts geneigten Röhre kein Anflug von Feuchtigkeit mehr sichtbar ist und das bei *E* austretende Gas sich entzünden läßt und fortbrennt¹⁾.

Unmittelbar darauf löscht man die Wasserstoffflamme (durch ein kurzes Zusammendrücken des Gummischlauches zwischen *C*

¹⁾ Bekanntlich verbrennt ein angezündetes Gemisch von Wasserstoffgas und freies Sauerstoffgas enthaltender atmosphärischer Luft unter heftiger und gefährlicher Explosion. Man darf deshalb die Entzündung des austretenden Gases bei *E* nicht früher versuchen, ehe nicht die den ganzen Apparat anfänglich füllende atmosphärische Luft durch das in *A* entwickelte Wasserstoffgas vollständig verdrängt worden ist. Man läßt, um diesen Umstand festzustellen, das aus *E* tretende Gas eine halbe Minute lang in ein leeres, senkrecht mit der Öffnung nach unten gehaltenes Reagenzrohr einströmen und entzündet dann, ohne die senkrechte Lage des Rohres zu verändern, die kleine, in derselben angesammelte Gasmenge. War es ein noch explosives Gemisch, war die atmosphärische Luft also noch nicht völlig aus dem Apparate verdrängt gewesen, so erfolgt bei der Entzündung ein schwacher, aber völlig gefahrloser Knall. Ein solcher ist nicht wahrnehmbar, wenn das ausgetretene Gas bereits aus reinem Wasserstoff bestand. Erst wenn die Entzündung des im Reagenzrohre aufgefangenen Gases ohne Knall erfolgt, darf auch das Gas bei *E* angezündet werden.

und D), entfernt den Gasbrenner, läßt die Röhre im Wasserstoffstrome erkalten und wägt abermals. Das Mehrgewicht ist Kupfer¹⁾.

An Stelle der Asbestfilterröhren, welche ohne die in manchen Laboratorien fehlende Saugevorrichtung nicht anwendbar sind, lassen sich ohne Bedenken Papierfilter benutzen. Man filtriert in solchem Falle die heiße Flüssigkeit durch ein, wie üblich, im Glastrichter befindliches Filter von sehr gutem Filtrierpapier, bringt mit Spritzflasche und Federfahne den Niederschlag ohne Verlust darauf und wäscht mit heißem Wasser so lange aus, bis die zuletzt farblos ablaufende Flüssigkeit rotes Lackmuspapier nicht mehr bläut, die alkalische Reaktion der Kupferlösung somit vollständig verschwunden ist. Das Filter mit dem Niederschlage wird vorsichtig zusammengelegt und ohne weiteres Trocknen in einem vorher ausgeglühten und nach dem Erkalten im Exsikkator gewogenen Platinschälchen (Fig. 44) bis zur völligen Veraschung des Papiers

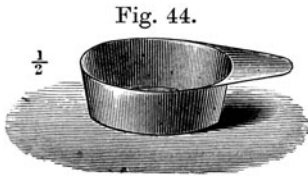
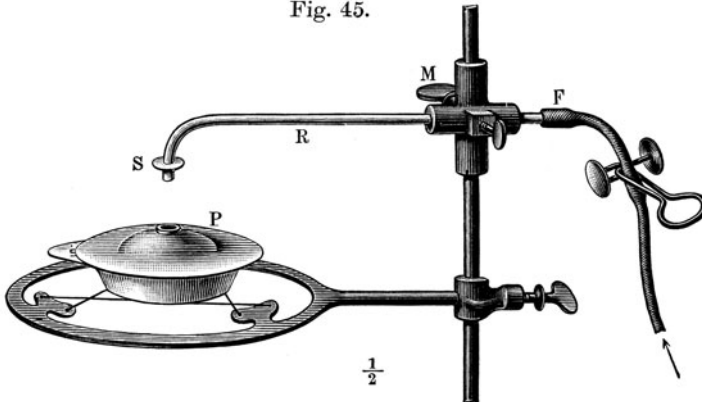


Fig. 45.



(und etwaiger mit dem Kupferoxydulniederschlag ausgeschiedener, organischer Stoffe) erhitzt, am besten in der Platinmuffel, sonst über freier Flamme auf einem mit Platindrähten bezogenen Glühgestell (Fig. 45).

Das Filter selbst hinterläßt eine kleine Menge Asche, deren Betrag vorher ermittelt worden und von dem Gesamtgewicht dem-

¹⁾ Die Reinigung gebrauchter Asbestfilterröhren geschieht derart, daß man die Asbestschicht mit konzentrierter Salpetersäure befeuchtet, welche, schwach erwärmt, das aufgenommene Kupfer sofort löst. Man fügt etwas Wasser hinzu, saugt, wie oben, die Lösung ab, wäscht mit heißem Wasser vollständig aus, zuletzt mit wenig Alkohol nach, trocknet und glüht und bewahrt die Röhre, welche somit für sofortige, abermalige Benutzung vorbereitet ist, im Exsikkator auf.

nächst in Abzug zu bringen ist¹⁾, das Kupferoxydul geht durch Sauerstoffaufnahme in Kupferoxyd²⁾ über, welches auch hier zum Zwecke der Wägung zu metallischem Kupfer reduziert wird.

Es dient dazu der ursprünglich von Rose angegebene, von uns dem vorliegenden Falle angepaßte Apparat Fig. 45.

Das benutzte Platinschälchen erhält einen besonders zu diesem Zwecke hergestellten, in der Mitte gewölbten und mit einem runden Loche versehenen, gut aufliegenden Deckel von Platina *P*, während die aus Porzellan gefertigte Röhre *R* mit dem Wasserstoffentwicklungsapparate (Fig. 43, *A*, *B* und *C*) verbunden ist, und zwar mittels des Gummischlauches *F*, welcher das getrocknete Gas aus *C* abführt.

Nachdem man sich über die Reinheit des Gases nach Anmerkung 1), S. 111, vergewissert hat, entzündet man es bei *S*, erhitzt das Schälchen zum Glühen und senkt die Röhre *R* mittels der Muffe *M*, bis die kleine Porzellanscheibe *S* die Öffnung des Platindeckels schließt. In wenigen Minuten ist das schwarze Oxyd in rotes Kupfer übergeführt; man entfernt alsdann die Gasflamme, löscht durch ein kurzes Zusammendrücken des Schlauches *F* auch die Flamme des außen um den Deckel brennenden Wasserstoffgases, läßt im Wasserstoffstrome erkalten und wägt.

Da das Platinmetall jetzt hoch im Preise steht und öfter wieder holte Reduktionen von Kupferoxyd es erfahrungsgemäß bald brüchig machen, ist an dessen Stelle mit Vorteil ein Porzellanschälchen oder ein Porzellantiegel mit ebensolchem Deckel zu verwenden. Man wählt das Schälchen mit einem Durchmesser von etwa 3,5 cm und einer Höhe von 12 mm, den Tiegel mit etwa 3 cm oberem Durchmesser und gleicher Höhe. Porzellangerätschaften verlangen etwas Vorsicht beim Erhitzen, sie müssen langsam angewärmt werden und ebenso erkalten, um vor dem Springen bewahrt zu werden. Das Filter mit dem abfiltrierten Kupferoxydul wird im Trockenschrank getrocknet, kann aber auch noch feucht im Porzellanschälchen verascht werden.

Wenn ein Wasserstoffapparat nicht zur Verfügung steht, kann die Reduktion des Kupferoxyds sehr schnell und einfach durch Methylalkohol bewirkt werden. Man verbrennt das Filter mit dem Kupferoxydul am besten in einem Porzellantiegel,

¹⁾ Man hält für genaue, quantitative Arbeiten rund geschnittene Filter von möglichst aschefreiem, dichtem, aber doch gut durchlässigem Filtrierpapier in verschiedenen Größen — zumeist werden solche von 13 cm und 9 cm Durchmesser benutzt — vorrätig und ermittelt deren Aschegehalt ein für allemal.

Man verbrennt zu diesem Zwecke sechs bis acht Filter in oben angegebener Weise, wägt die zurückgebliebene Gesamtasche und berechnet daraus das Gewicht der Asche für ein einzelnes Filter. Den Betrag dieser „Filterasche“ bringt man dann bei Wägungen von Niederschlägen, welche mit einem derartigen Filter verascht worden sind, in Abzug. Im Handel sind aber auch „aschefreie“ Filter erhältlich.

²⁾ $\text{Cu}_2\text{O} + \text{O} = 2\text{CuO}$. (3)

läßt diesen sich etwas abkühlen und tröpfelt nun aus einer dünnen Glasröhre oder einer kleinen Pipette einige Tropfen reinen Methylalkohols auf das Kupferoxyd. Der Methylalkohol oxydiert sich auf Kosten des Sauerstoffs des Kupferoxyds zu Ameisensäurealdehyd und Ameisensäure und reduziert das Kupferoxyd somit zu metallischem Kupfer. Es kommt hierbei darauf an, gerade diejenige Temperatur zu treffen, bei welcher diese Reduktion restlos vor sich geht, aber das entstandene Kupfer sich nicht rasch wieder durch den Sauerstoff der Luft zu Oxyd oxydiert. Etwas Erfahrung und einige Geschicklichkeit läßt das Ziel leicht erreichen. Man hat es dabei in der Hand, den Versuch durch Wiedererwärmen des Tiegels und Auftröpfeln von Methylalkohol beliebig oft zu wiederholen und dadurch des Ergebnisses nach jedesmaliger Wägung des Tiegels mit dem metallischen Kupfer sicher zu sein. Ein Trocknen im Trockenschrank zum Schluß ist bei der Leichtflüchtigkeit des Methylalkohols meist unnötig, kann aber der Sicherheit wegen vorgenommen werden.

Die auf diese Weise oder mit dem Asbestfilter ermittelte Kupfermenge entspricht genau der in 0,1625 g angewandter Substanz nach stattgehabter, vollständiger Inversion enthaltenen Menge Invertzuckers, die nun auf die ursprünglich vorhanden gewesene Rohrzucker menge umzurechnen wäre. Dieser Umrechnung sowie auch der Prozentberechnung wird man überhoben durch den Gebrauch der Tafel IX, S. 115, welche ohne weiteres den Gehalt an Rohrzucker in Prozenten der angewandten Substanz ablesen läßt, der dem ermittelten Kupferbetrage entspricht.

Beispiel 20. Bei der Ermittlung des Gesamtzucker gehaltes eines stark invertzuckerhaltigen Kandissirups sind 13,0 g Sirup mit 75 ccm Wasser und 5 ccm Salzsäure von 1,188 spez. Gew. im 100-ccm-Kölbchen nach S. 100 invertiert worden. Von der bis zur Marke aufgefüllten und gut gemischten Lösung (= 100 ccm) sind 50 ccm zu 1 Liter Flüssigkeit verdünnt und 25 ccm der letzteren (= 0,1625 g Sirup) nach Zusatz von 25 ccm Natriumcarbonatlösung mit 50 ccm Fehlingscher Lösung drei Minuten lang gekocht. Nach Zusatz von 100 ccm kaltem Wasser ist der Niederschlag auf einem Asbestfilter gesammelt, getrocknet und zu metallischem Kupfer reduziert worden:

Asbeströhre mit Kupfer, nebst Drahthalter	. . 31,628 g
„ „ ohne „ „ „	. . 31,436 g
	mithin Kupfer 0,192 g.

Nach der Tafel entsprechen: 0,192 g oder 192 mg Kupfer 59,72 Proz. Gesamtzucker (als Rohrzucker berechnet).

Eine gleichzeitig vorgenommene Bestimmung der in dem untersuchten Sirup ursprünglich enthaltenen Menge Invertzuckers ergab 2,40 Proz., welcher Betrag in obenstehender Zahl für „Gesamtzucker“, aber auf Rohrzucker berechnet, mit enthalten ist und in

Tafel IX

zur Berechnung des dem vorhandenen Invertzucker entsprechenden Rohrzuckergehaltes in Prozenten aus der gefundenen Kupfermenge bei drei Minuten Kochdauer und 0,1625 g Substanz (Herzfeld).

Kupfer mg	Rohr- zucker Proz.	Kupfer mg	Rohr- zucker Proz.	Kupfer mg	Rohr- zucker Proz.	Kupfer mg	Rohr- zucker Proz.	Kupfer mg	Rohr- zucker Proz.
79	24,57	117	36,10	155	47,93	193	60,04	231	72,52
80	24,87	118	36,41	156	48,25	194	60,36	232	72,85
81	25,17	119	36,71	157	48,56	195	60,69	233	73,18
82	25,47	120	37,01	158	48,88	196	61,01	234	73,51
83	25,78	121	37,32	159	49,19	197	61,33	235	73,85
84	26,08	122	37,63	160	49,50	198	61,65	236	74,18
85	26,38	123	37,94	161	49,82	199	61,98	237	74,51
86	26,68	124	38,25	162	50,13	200	62,30	238	74,84
87	26,98	125	38,56	163	50,45	201	62,63	239	75,17
88	27,29	126	38,87	164	50,76	202	62,95	240	75,50
89	27,59	127	39,18	165	51,08	203	63,28	241	75,83
90	27,89	128	39,49	166	51,40	204	63,60	242	76,17
91	28,19	129	39,80	167	51,72	205	63,93	243	76,51
92	28,50	130	40,11	168	52,04	206	64,26	244	76,84
93	28,80	131	40,42	169	52,35	207	64,58	245	77,18
94	29,10	132	40,73	170	52,67	208	64,91	246	77,51
95	29,40	133	41,04	171	52,99	209	65,23	247	77,85
96	29,71	134	41,35	172	53,31	210	65,56	248	78,18
97	30,02	135	41,66	173	53,63	211	65,89	249	78,52
98	30,32	136	41,98	174	53,95	212	66,22	250	78,85
99	30,63	137	42,29	175	54,27	213	66,55	251	79,19
100	30,93	138	42,60	176	54,59	214	66,88	252	79,53
101	31,24	139	42,91	177	54,91	215	67,21	253	79,88
102	31,54	140	43,22	178	55,23	216	67,55	254	80,22
103	31,85	141	43,53	179	55,55	217	67,88	255	80,56
104	32,15	142	43,85	180	55,87	218	68,21	256	80,90
105	32,45	143	44,16	181	56,19	219	68,54	257	81,24
106	32,76	144	44,48	182	56,51	220	68,87	258	81,59
107	33,06	145	44,70	183	56,83	221	69,20	259	81,93
108	33,36	146	45,10	184	57,15	222	69,53	260	82,27
109	33,67	147	45,42	185	57,47	223	69,87	261	82,61
110	33,97	148	45,73	186	57,79	224	70,20	262	82,95
111	34,27	149	46,05	187	58,11	225	70,53	263	83,30
112	34,58	150	46,36	188	58,43	226	70,86	264	83,64
113	34,88	151	46,68	189	58,75	227	71,19	265	83,98
114	35,19	152	46,99	190	59,07	228	71,53	266	84,32
115	35,49	153	47,30	191	59,39	229	71,86		
116	35,80	154	47,62	192	59,72	230	72,19		

Abzug gebracht werden müßte, wenn man den ursprünglichen Gehalt an Rohrzucker allein zu haben wünscht¹⁾.

Da 95 Gew.-Tle. Rohrzucker bei der Inversion 100 Gew.-Tle. Invertzucker geben²⁾, so erhält man den Gehalt an Rohrzucker, wenn man die betreffende Menge Invertzucker mit 0,95 multipliziert. Da $2,40 \times 0,95 = 2,28$, so ist dieser Betrag von der Menge des Gesamtzuckers abzusetzen:

$$59,72 - 2,28 = 57,44;$$

mithin würden 57,44 Proz. als diejenige Menge Rohrzucker verbleiben, welche neben 2,40 Proz. Invertzucker in dem untersuchten Sirup ursprünglich vorhanden gewesen sind.

b) Das maßanalytische (volumetrische) oder Titrierverfahren zur Bestimmung des Rohrzuckers.

Es ist schnell ausführbar und verdient dadurch in vielen Fällen den Vorzug vor der gewichtsanalytischen.

Es ermittelt, wieviel von der invertierten Zuckerlösung erforderlich ist, um eine gewisse Menge Kupferlösung von bestimmtem, vorher festgestelltem Wirkungswert vollständig zu zersetzen.

Der bei der Erhitzung gleichwertiger Mengen von Invertzuckerlösung und alkalischer Kupferoxydflüssigkeit stattfindende chemische Vorgang bewirkt einerseits den vollständigen Zerfall des vorhandenen Zuckers, andererseits die Ausscheidung des gesamten Kupfers in Form eines in Wasser unlöslichen, roten Niederschlages von Kupferoxydul. Diese Ausscheidung hat naturgemäß auch die allmähliche Entfärbung der ursprünglich tiefblauen Flüssigkeit zur Folge, womit gleichzeitig die Beendigung der Reduktionsvorgänge sich ankündigt. Die Vollendung der letzteren wird vermittelt einer Reaktion von gelbem Blutlaugensalz auf Kupferlösung erkannt und festgestellt.

Der Wirkungswert der Fehlingschen Kupferlösung, welche man aus gleichen Raumteilen der beiden Flüssigkeiten „F I“ (blau) und „F II“ (weiß) kurz vor dem Versuche zusammenmischt (s. Anhang), wird auf eine zu diesem Zwecke in folgender Weise bereitete Invertzuckerlösung eingestellt.

Man fügt in einem 100-ccm-Kölbchen zu der Lösung von 9,50 g chemisch reinem Rohrzucker³⁾ in 75 ccm Wasser 5,0 ccm Salz-

¹⁾ Das Verfahren ist in den Ausführungsbestimmungen zum Gesetz vom 27. Mai 1896, die Besteuerung des Zuckers betreffend, vorgeschrieben bei der Ermittlung des Quotienten von Zuckerabläufen, sofern deren Gehalt an Invertzucker größer ist als 2 Proz. Die Steuerbehörde nimmt indessen, der gesetzlichen Vorschrift gemäß, den obenerwähnten Abzug des Invertzuckers nicht vor, sondern zieht ohne weiteres den ermittelten Gesamtzuckergehalt zur Berechnung des Quotienten heran.

²⁾ Es tritt bekanntlich 1 Mol. Wasser hinzu (s. S. 17).

³⁾ Die Herstellung ist im Anhang gegeben.

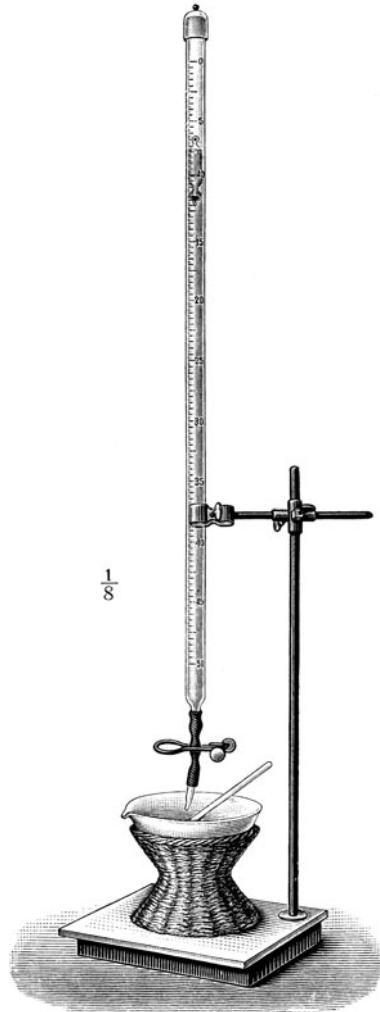
säure und invertiert nach den Vorschriften auf S. 100. Die abgekühlte, mit Wasser verdünnte und bei 20° C bis zur Marke aufgefüllte, gut gemischte Flüssigkeit enthält nunmehr (infolge der bekannten Umsetzung) 10,0 g Invertzucker. Man bringt 50 ccm von ihr (= 5,0 g Invertzucker) mittels Pipette in einen Literkolben, fügt zur Neutralisierung der Salzsäure so viel Natriumcarbonatlösung hinzu, bis ein hineingeworfenes Stückchen Lackmuspapier sich blau färbt, füllt mit destilliertem Wasser von 20° C bis zur Marke und mischt¹⁾.

Die Lösung enthält in je 1 ccm = 0,005 g Invertzucker; zum Gebrauche wird sie in eine in $\frac{1}{10}$ ccm geteilte Quetschhahnbürette (Fig. 46) gefüllt.

Man mißt nun mittels einer sehr genauen Pipette 25 ccm Lösung „F I“ (blau) in eine halbtiefe Porzellanschale (von 14 cm Durchmesser), fügt die gleiche Menge Lösung „F II“ (weiß) hinzu, = 50 ccm Fehlingscher Lösung, sowie 50 ccm destilliertes Wasser, erhitzt auf untergelegtem Asbestring bis zum Kochen und läßt aus der Bürette langsam und in Zwischenräumen, während welcher unter lebhaftem Rühren mit einem Glasstabe stets aufs neue gekocht wird, so lange von der Invertzuckerlösung hinzufießen, bis man nach dem Absitzen des Niederschlages beobachtet, daß die blaue Farbe der Flüssigkeit zu verschwinden beginnt.

Diese Beobachtung verfolgt man durch eine qualitative Prüfung auf noch gelöstes Kupfer. Man bringt einige Tropfen einer frisch bereiteten, kalt gesättigten und mit Essigsäure stark angesäuerten Lösung von Ferrocyankalium (gelbem Blutlaugensalz) auf ein Stück trockenes, weißes Filtrierpapier und setzt, mittels des Glasstabes,

Fig. 46.



¹⁾ Vgl. Anmerkung 1), S. 107.

einen Tropfen der heißen Flüssigkeit so neben den durch die Blutlaugensalzlösung erzeugten nassen Fleck, daß beide Flüssigkeiten sich in dem Papier ineinanderziehen. Bleibt die Berührungsstelle ungefärbt, so war Invertzuckerlösung bereits im Überschusse zugesetzt worden; die Flüssigkeit ist dann ohne weiteres zu beseitigen und der Versuch unter Zusatz von etwas weniger Zuckerlösung zu wiederholen. Färbt sich aber die Berührungsstelle durch Entstehung eines rotbraunen Niederschlages [von Ferrocyanokupfer¹⁾], welcher sich zuletzt nur noch in Form eines ganz feinen Striches namentlich dann zeigt, wenn man das Papier gegen das Licht hält, so ist unzersetzte Fehlingsche Lösung noch vorhanden und ein weiterer Zusatz von Invertzuckerlösung erforderlich. In diesem Falle wird aus der Bürette, unter fortwährendem Wiederaufkochen der Flüssigkeit, tropfenweise noch so viel Zuckerlösung hinzugefügt, bis man den Punkt erreicht, wo bei möglichst kleinem Überschuß von Zuckerlösung die Reaktion auf Kupfer sich nicht mehr zeigt. Der Verbrauch an Invertzuckerlösung wird festgestellt und durch einen zweiten und dritten ganz gleichartigen Versuch bestätigt. Man beachte, daß die blaue Lösung „F I“ stets in genau gleicher Weise abgemessen wird, d. h. daß die benutzte Pipette in gleicher Weise ausläuft und stets dieselbe Tropfenzahl nachfließen läßt.

Man bemühe sich, die Operation des Titrierens möglichst schnell zu Ende zu führen und vermeide ein unnötig langes Rühren, Kochen und Stehenlassen der Flüssigkeit, da das abgeschiedene Kupferoxydul die Neigung hat, sich wieder zu Oxyd zu oxydieren und in der alkalischen Flüssigkeit mit blauer Farbe zu lösen. Am besten wird man den ersten Versuch nur annähernd durchführen, beim zweiten und dritten fast die ganze beim ersten verbrauchte Menge der Zuckerlösung zusetzen und dann schnell die Titration zu Ende führen.

Da, wie vorhin erklärt, 1 ccm der Zuckerlösung 0,005 g Invertzucker enthält, so würden beispielsweise bei stattgehabtem Verbrauch von 48,6 ccm Zuckerlösung $48,6 \times 0,005 = 0,2430$ g Invertzucker zur völligen Zersetzung der angewandten 50 ccm Fehling-scher Lösung erforderlich gewesen sein.

Die Ausführung von Zuckerbestimmungen nach diesem Verfahren ist der oben beschriebenen Titerstellung durchaus gleichartig.

Man invertiert die zu untersuchende rohrzuckerhaltige Substanz (13,0 g : 100 ccm) genau nach S. 100, bringt von der Flüssigkeit 50 ccm mittels Pipette in einen Literkolben, neutralisiert mit Natriumcarbonatlösung, stellt mit destilliertem Wasser bis zur Marke ein, mischt und füllt mit dieser Invertzuckerlösung die Bürette.

¹⁾ $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 2 \text{CuSO}_4 = \text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 + 2 \text{K}_2\text{SO}_4.$ (4)

In die Porzellanschale kommen je 25,0 ccm der Lösungen „F I“ und „F II“ = 50 ccm Fehlingscher Lösung und ebensoviel Wasser; man erhitzt zum Kochen und verfährt in bezug auf Zusatz der Zuckerlösung und der Schlußprüfung mittels Blutlaugensalzlösung genau wie oben angegeben.

Beispiel 21. 13,0 g Sirup sind invertiert = 100 ccm Flüssigkeit, davon 50 ccm (= 6,5 g Sirup) zu 1000 ccm verdünnt. Mithin entspricht 1,0 ccm dieser Flüssigkeit = 0,0065 g des ursprünglich zur Untersuchung genommenen Sirups.

Die abgemessenen 50 ccm Fehlingscher Lösung, welche bei der Titerstellung = 0,2430 g Invertzucker zur völligen Zersetzung erforderten, beanspruchten jetzt einen Zusatz von 66,8 ccm Zuckerlösung.

Diese 66,8 ccm, welche demnach ebenfalls 0,2430 g Invertzucker enthalten müssen, entsprechen aber $66,8 \times 0,0065 = 0,4342$ g des zur Untersuchung verwendeten Sirups.

Das gibt nach dem Ansatz:

$$\begin{aligned} 0,4342 : 0,2430 &= 100 : x, \\ x &= 55,96 \text{ Proz. Invertzucker} \end{aligned}$$

in dem untersuchten Sirup nach dessen Inversion.

Da, wie oben gezeigt, zur Bildung von 1,0 Tl. Invertzucker aber 0,95 Tle. Rohrzucker erforderlich sind, so entsprechen den gefundenen Invertzuckerprozenten $55,96 \times 0,95 = 53,16$ Proz. Rohrzucker.

Was die Anwendung der in dem vorstehenden Abschnitte beschriebenen Methoden zur quantitativen Zuckerbestimmung betrifft, so wird die Natur des zu untersuchenden Stoffes sowie die größere oder geringere Anforderung an Genauigkeit und Schnelligkeit die Wahl des einen oder anderen Verfahrens bestimmen.

Die im folgenden Abschnitte enthaltenen Vorschriften zur „Ausführung der Untersuchungen“ geben für jeden einzelnen Fall Auskunft darüber und es wird, hierauf gestützt, dem verständigen Arbeiter nicht schwer fallen, bei außergewöhnlichen, dort nicht in Betracht gezogenen Verhältnissen dasjenige Verfahren herauszufinden, welches seinem jeweiligen Zwecke am besten, sichersten und schnellsten dient.

Ausführung der Untersuchungen.

1. Zucker.

A. Bestimmung des Zuckergehaltes. (Rohrzucker oder Saccharose.)

- a) Bei Abwesenheit anderer optisch wirksamer Stoffe.
- b) Bei Gegenwart sonstiger rechtsdrehender Stoffe (Glykose, Raffinose).
- c) Bei Gegenwart linksdrehender Stoffe (Invertzucker).

Bei den Untersuchungen nach dem polarimetrischen Verfahren ist unter allen Umständen darauf zu achten und als eine Grundbedingung zur Erlangung richtiger Werte festzuhalten, daß die Temperatur der Untersuchungsräume und sämtlicher darin benutzter Apparate (Polarimeter, Quarzplatten, Wagen und Glasgeräte) sowie der zu untersuchenden Proben, des Bleiessigs und des zum Auflösen und Auffüllen dienenden Wassers andauernd die gleiche ist. Diese Temperatur soll nach den Beschlüssen der mehrerwähnten internationalen Kommission + 20° C betragen¹⁾.

Jedenfalls soll der Untersuchungsraum und die zu benutzenden Apparate mindestens 3 Stunden vor Ausführung der Polarisationen die Temperatur von + 20° C angenommen haben.

Zu den Untersuchungen sind nur solche Meßgeräte (Maßkolben, Pipetten, Büretten) zulässig, deren Marke oder Teilung wahren Kubikzentimetern entspricht und die mit Wasser von + 20° C ausgewogen sind $\left(= \frac{20^0}{4^0} \right)$.

¹⁾ Über Einfluß der Temperatur auf die Polarisation (s. Herzfeld, Zeitschrift 1899, II, S. 1; Wiley, das. 1899, S. 431; ferner Wiechmann, das. 1900, S. 902, und Wiley, das. 1900, S. 823; Wiley und Bryan, das. 1909, S. 916).

Schönrock (Zeitschrift 1900, S. 110): „Stellt man die Normalzuckerlösung bei 20° her, polarisiert dieselbe aber bei abweichender Temperatur (= t) in einem Apparat, dessen Keilkompensation gleichfalls die Temperatur t besitzt, so genügt es immer, wenn t nahe bei 20° liegt, zu der in Graden Ventzke gefundenen Ablesung die Größe $0,065 \times (t - 20)$ hinzu zu addieren, um den wirklichen Hundertpunkt des Apparates bei 20° zu erhalten.“

- a) Bestimmung des Rohrzuckergehaltes bei Abwesenheit anderer optisch wirksamer Stoffe¹).

Mittels einer guten chemischen Wage, welche ein Milligramm Mehrbelastung noch deutlich angibt, wägt man von dem sorgfältig gemischten Muster, welches durchaus keine Klümpchen und harten, ungleichartigen Stücke enthalten soll, die zu einer Polarisation erforderliche Menge genau ab²).

Man bedient sich dazu in sehr geeigneter Weise eines dünnen, glatten, muldenförmig zusammengebogenen Kupferbleches von 12 bis 15 cm Länge und 8 cm Breite, dessen Tara man ein für allemal ermittelt und dem man ein möglichst einfaches Gewicht — etwa 20,0 g — gibt, was durch entsprechendes Abschneiden kleiner Streifen leicht zu erreichen ist.

Das Gewicht dieses Kupferbleches ist fast unveränderlich, wenn es reinlich und trocken gehalten wird.

Die für die Polarisation abzuwägenden Normalmengen sind je nach der Konstruktion der Apparate verschieden.

Man wägt beim Gebrauche deutscher Apparate (mit Ventzkescher Skala) 26,000 g Zucker ab und liest bei der Anwendung dieser Mengen, je zu 100 wahren Kubikzentimetern Flüssigkeit mit Wasser von 20° C gelöst, und bei Benutzung einer Beobachtungsröhre von 200 mm Länge auf der Skala demnächst ohne jede weitere Rechnung den entsprechenden Zuckergehalt in Gewichtsprozenten ab³).

Es werden den Apparaten solche Normalgewichtsstücke beigegeben, welche mit den betreffenden Zahlen bezeichnet sind und genau die angegebene Schwere besitzen.

Man wägt möglichst schnell, um jede Veränderung des Zuckers durch Abdunsten oder Anziehen von Wasser zu vermeiden, bedient sich, wenn gegen den Schluß der Wägung nur noch kleine Krümchen Zucker mehr oder weniger erforderlich sind, am besten der Finger,

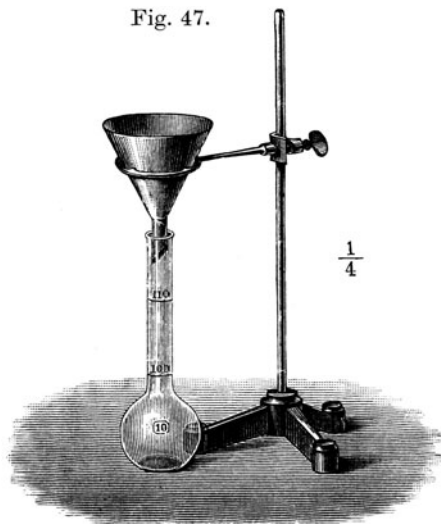
¹) Die Angaben dieses Abschnittes beziehen sich auf die in üblicher Weise hergestellten, gesunden Produkte der Rübenzuckerfabriken und der einheimischen Raffinerien.

²) Das Mischen ungleichartiger Rohzuckermuster ist in der Weise auszuführen, daß der Zucker in glasierten Schalen mit einem Spatel oder mit trockner, sauberer Hand durchgemischt wird. Verwendung von Papier als Unterlage beim Mischen ist zu vermeiden. Nur in Ausnahmefällen soll es zulässig sein, den Zucker in glasierter Schale mit glasiertem Pistill zu zerdrücken. (Beschuß der IV. Versammlung der Handelschemiker in Magdeburg, 21. Sept. 1909.)

³) Anstatt der einfachen Normalgewichtsmenge kann man auch ein Vielfaches derselben zu dem entsprechenden Volum auflösen, also $2 \times 26,0 = 52,0$ g zu 200 ccm.

da vom Löffel oder Spatel die oft klebrigen Teilchen schwierig abzuschütteln sind, und bringt sofort nach beendeter Wägung den Zucker in das Maßkölbchen, und zwar vermittelt eines kleinen,

Fig. 47.



glatten, durch einen geeigneten Halter über dem Kölbchen angebrachten Trichters von Neusilber (Fig. 47).

Bei guten, trockenen Zuckern wird man kaum nötig haben, mit einer Federbartspitze etwa auf dem Blech hängen gebliebene Reste abzustreifen, der Zucker gleitet schnell und vollständig in den Trichter hinab. Nur bei feuchten und siruphaltigen Produkten findet leicht ein Anhängen kleiner Teilchen statt, es ist jedoch deren Nachbringung in den Trichter ohne Schwierigkeit und Verlust mittels

der Feder oder der Spritzflasche zu bewerkstelligen, so daß das Trierblech ohne weiteres sofort für eine zweite Wägung benutzt werden kann. Zum Hinabspülen des Zuckers in das Kölbchen dient die mit destilliertem Wasser gefüllte Heberspritzflasche (Fig. 48). Der zunächst mit wenigen Tropfen Wasser durchfeuchtete Zucker sinkt schnell hinunter, sodann führt man durch den feinen, aber kräftigen Strahl der Heberspritzflasche alle im Trichter noch haftenden Zuckerreste hinab und spült den Trichter sorgfältig nach. Man bemißt den Wasserzusatz derartig, daß das Kölbchen zu drei Viertel gefüllt ist. Das zum Auflösen des Zuckers dienende Wasser muß die Temperatur (20° C), welche beim Justieren des Kölbchens eingehalten wurde, besitzen, damit während der weiteren Behandlung keine Volumveränderungen des Kolbeninhaltes eintreten können.

Die Kölbchen, in welchen man das Auflösen vornimmt, sollen, wie Fig. 47 zeigt, fast kugelförmig sein und einen zylindrischen, engen und verhältnismäßig langen Hals haben, um ein recht genaues Einstellen zu ermöglichen und Verluste durch Herausspritzen tunlichst zu verhüten. Die Marke muß sich am unteren Ende des Halses befinden; liegt sie zu hoch, so ist wegen Mangels an leerem Raum der Inhalt des Kolbens nach dem Auffüllen schwierig durch Schütteln zu mischen. Der Boden muß ein sicheres und festes Stehen ermöglichen.

Nach Verschuß mit einem trockenen Gummistopfen wird durch ein sanftes, kreisförmiges Umschwenken — nicht durch ein heftiges

Schütteln — die völlige Auflösung des Zuckers bewirkt. In den Hals des Kölbchens soll dabei die Flüssigkeit gar nicht gelangen, der Stopfen darf nicht benetzt werden, anderenfalls ist die Bestimmung zu verwerfen und sorgfältiger zu wiederholen.

Sind mehrere Zuckerproben nebeneinander zu untersuchen, so muß man die Kölbchen vorher numerieren. Es geschieht dies am besten durch Aufätzen laufender Nummern oder auch durch Bekleben mit kleinen Papierstreifen, die man nach dem Bezeichnen mit durchsichtigem Lack überzieht. Sie bleiben dadurch lange Zeit haltbar und wasserbeständig.

Fig. 48.

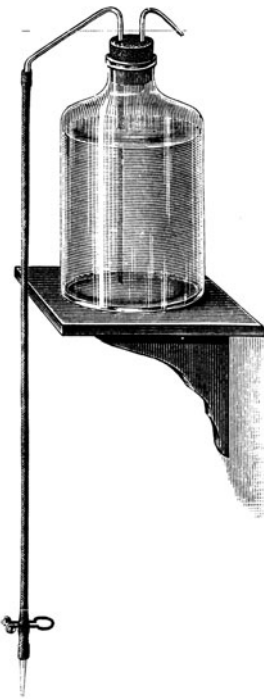
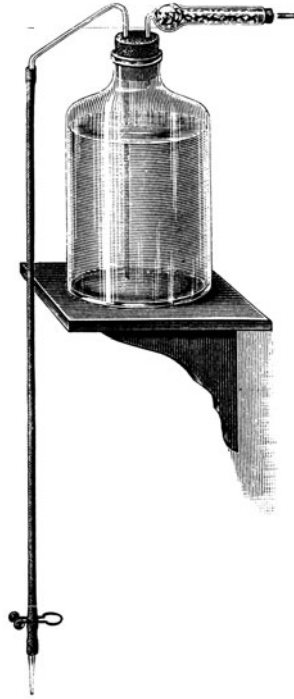


Fig. 49.



Nach völliger Auflösung des Zuckers, die in den meisten Fällen leicht erkennbar, hat man die mehr oder weniger gefärbte Lösung zunächst zu klären. Man benutzt zu diesem Zwecke den sogenannten Bleiessig, eine wässrige Auflösung von basisch-essigsaurem Blei (basischem Bleiacetat). Diese Flüssigkeit hat die Eigenschaft, den größten Teil der die Zuckerlösungen häufig verunreinigenden, organischen Stoffe in Form von Bleisalzen auszufällen. Es bildet sich, meistens sofort, nach dem Zusatz weniger Tropfen ein je nach der Reinheit und der Konzentration der Flüssig-

keit stärkerer oder schwächerer Niederschlag, der zugleich alle trübenden Teile in sich schließt. Die Menge Bleiessig, welche in jedem einzelnen Falle zuzufügen ist, hängt demgemäß von der Beschaffenheit der zu klärenden Flüssigkeit ab, ein erheblicher Überschuß ist ebenso zu vermeiden wie ein unzulänglicher Zusatz; in beiden Fällen erhält man gewöhnlich schlecht zu polarisierende Filtrate. Kristallzucker und raffinierte Waren bedürfen gar keines Bleiessigs, bei Kornzucker genügt ein Zusatz von 12 bis 16 Tropfen, zweite Produkte erfordern 20 bis 30 Tropfen, bei sehr unreinen Nachprodukten muß man noch etwas mehr nehmen¹⁾.

Bei zu großem Zusatz trübt sich später das Filtrat leicht infolge einer Anziehung von Kohlensäure aus der Luft durch Entstehung von Bleicarbonat. Man kann zwar in solchen Fällen durch Hinzufügung eines kleinen Tropfens Essigsäure die entstandene Trübung wieder aufheben, doch ist durch sorgfältige Arbeit solcher Zwischenfall zu vermeiden.

Auch der Zusatz von Bleiessig geschieht am geeignetsten mittels einer Heberspritzflasche, bei welcher man die eintretende Luft zuvor durch eine mit Kalistückchen gefüllte Röhre streichen läßt, um ihr die beigemengte Kohlensäure zu nehmen, die anderenfalls eine fortwährende Ausscheidung von kohlenstoffsaurem Blei aus dem Bleiessig verursachen würde. Der über der Ablaufspitze befindliche Quetschhahn ermöglicht die Zumessung der nötigen Menge. Fig. 49 zeigt eine derartige Anordnung.

Man läßt, nachdem der Bleiessig mit der Flüssigkeit durch Umschwenken gehörig gemischt, die Flüssigkeit etwa 5 bis 10 Minuten lang stehen, damit die Fällung vor sich gehe²⁾.

Obgleich in den meisten Fällen durch diese Behandlung allein die beabsichtigte Wirkung vollständig erreicht und somit der Zusatz weiterer, von mancher Seite empfohlener Fällungsmittel, wie Alaun-

¹⁾ Da basisches Bleiacetat eine Fällung von Fruktose und Glykose in Gegenwart von durch Blei fällbaren Stoffen verursacht, so ist es bei der Bestimmung reduzierender Zucker, also auch bei Bestimmung invertzuckerhaltiger Zucker, als Klärungsmittel nicht anwendbar. Zur Klärung der Lösungen solcher Zucker, wie es z. B. fast alle Kolonialzucker sind, benutzt man besser neutrales Bleiacetat, welches jene Fällungen nicht hervorruft (Wiley, Zeitschrift 1909, S. 922). Sind derartige Zuckerlösungen alkalischer Reaktion, so müssen sie vor Zusatz dieses Klärungsmittels durch Zusatz einer kleinen Menge Essigsäure neutralisiert werden, da anderenfalls das neutrale Acetat ganz oder teilweise in das basische Salz umgewandelt werden kann.

²⁾ Das Volumen des durch Bleiessig hervorgerufenen Niederschlages verringert natürlich, je nachdem derselbe stark oder schwach, die Menge der innerhalb der 100 ccm enthaltenden Flüssigkeit. Der hierdurch verursachte Fehler bewegt sich indessen, selbst bei sehr starken Niederschlägen, in so engen Grenzen, daß in der Praxis niemals Rücksicht darauf genommen wird.

oder Tanninlösung, entbehrlich wird¹⁾, so fügt man doch sehr zweckmäßig zur Erzielung ganz blanker und klarer Filtrate der Flüssigkeit nach erfolgter Fällung mit Bleiessig noch einige Kubikzentimeter eines dünnen Breies von Tonerdehydrat hinzu. Diese Substanz wirkt bei der nun folgenden Filtration durch ihre alle trübenden Teilchen einhüllende Beschaffenheit vorzüglich klärend. Die Wirkung selbst ist eine rein mechanische.

Solche Lösungen, welche wegen ihrer Reinheit und Farblosigkeit eines Bleiessigzusatzes nicht bedurften, erhalten nur 2 bis 3 ccm Tonerdehydrat.

Nach vollendeter Klärung wird mittels der Heberspritzflasche bis fast zur Marke mit Wasser aufgefüllt, worauf man mittels eines aus Filtrierpapier gerollten Wischers die oberhalb der Marke im Kölbchenhalse hängen gebliebenen Wassertropfen vorsichtig wegnimmt. Hierauf stellt man den Kolben in ein auf genau 20° C temperiertes und auf dieser Temperatur dauernd gehaltenes Wasserbad und beläßt ihn darin etwa ½ Stunde.

Befinden sich, was häufig der Fall, Luftbläschen auf der Oberfläche der Flüssigkeit, welche das genaue Einstellen zur Marke verhindern, so entfernt man sie zuvor durch ein Tröpfchen Äther oder durch Ätherdampf, welchen man aus der feinen Spitze einer Ätherspritzflasche, Fig. 50, auf die Luftblasen ausfließen läßt. Die Wärme der die Flasche umschließenden Hand bewirkt eine zur Zerstörung aller derartigen Luftblasen hinreichende Ausströmung von Ätherdampf.

Die letzten Anteile des benötigten Wassers fügt man sehr behutsam und tropfenweise hinzu, ohne die Lösung mit der Ausflußspitze der Spritzflasche zu berühren, stellt möglichst genau ein²⁾,



¹⁾ Vor Anwendung von Tannin muß gewarnt werden, da die Lösungen fast aller im Handel gehenden Sorten die Polarisations Ebene stark drehen. Dagegen ist bei schlecht klär- und filtrierbaren Zuckerslösungen ein vorsichtiger Zusatz von Natriumphosphat (auf 1 ccm Bleiessig höchstens 15 Tropfen einer 10proz. Lösung) zu der mit Bleiessig geklärten Lösung in solchen Ausnahmefällen zulässig, wo Bleiessig und Tonerdehydrat nicht zum Ziele führen. Beschluß der deutschen Handelschemiker, Zeitschrift 1914, I, S. 103.

²⁾ Die Kölbchen, überhaupt alle derartigen Meßgefäße, Flaschen, Röhren, Zylinder und Pipetten von genau abgemessenem Inhalt sind für die hier in Betracht kommenden Verhältnisse sämtlich in der Weise „markiert“, daß sie die bezüglichen Mengen von Flüssigkeit enthalten, wenn der untere Meniskus, d. h. der untere, die Oberfläche der Flüssigkeit begrenzende Bogen, mit der in das Glas geätzten oder geschliffenen Marke zusammenfällt. Es muß dabei das Gefäß in senkrechter Stellung so hoch gehalten werden, daß sich die Marke in der Höhe des beobachtenden Auges befindet. Die Art und Weise dieser Einstellung veranschaulicht Fig. 52.

verschließt den Kolben mit dem Daumen und schüttelt anhaltend und kräftig durch, worauf die Lösung sofort filtriert werden kann.

Eine einfache Filtriervorrichtung, welche zugleich dem hier verfolgten Zwecke am besten dient, ist, den ganz kurz abgeschnittenen Glastrichter ohne weiteres auf ein starkes Becherglas von etwa 8 cm Höhe und entsprechender Weite aufzusetzen. Er gewährt dem Filtrate einen hinlänglichen Schutz gegen äußere Einflüsse, den Trichter selbst bedeckt man sofort nach dem Eingeben der Zuckerlösung mit einer dünnen Glasplatte, besser noch mit einem Uhrglase (Fig. 51), um die Verdunstung möglichst zu verhindern. Auf alle Fälle soll man die Filtration tunlichst beschleunigen und für sie schnell durchlässige Filter auswählen.

Man gibt den gesamten Inhalt des Kolbens mit einem Male auf das Filter, selbstverständlich müssen Trichter und Glas völlig

Fig. 51.

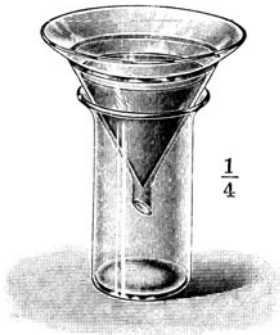
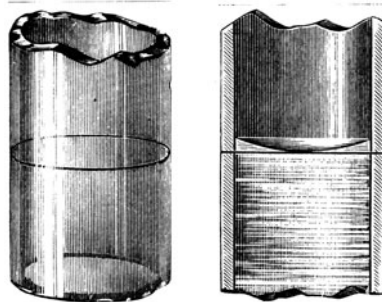


Fig. 52.



trocken und rein sein, das Filter — am besten ein glattes Filter, kein Faltenfilter — darf nicht vorher benetzt werden und ist nicht viel größer zu nehmen, als unbedingt erforderlich. Über den Rand des Trichters darf es nicht hinausragen. Filter von 16 cm Durchmesser fassen genau 100 ccm. Die Röhre des Trichters ist schräg und so kurz abzuschneiden, daß sie niemals in die Flüssigkeit eintauchen kann, die Größe des Glases ist dementsprechend zu wählen.

Die an manchen Orten benutzten engen Filtrierzylinder haben gegen die Bechergläser den Nachteil, sich schwieriger reinigen und austrocknen zu lassen.

Die ersten Anteile des Filtrats sind gewöhnlich trübe, wohl auch durch den Feuchtigkeitsgehalt des Filtrierpapiers beeinflusst, man läßt sie deshalb stets in ein besonderes Glas fallen und setzt erst, wenn die Flüssigkeit völlig klar abtropft, den gefüllten und bedeckten Trichter auf das eigentlich zur Aufnahme des Filtrats bestimmte, reine Glas über.

Das Filtrat muß durchaus klar erscheinen, da die geringste Trübung die Polarisierung unsicher oder unmöglich macht.

Eine mäßige, gelbe Färbung ist nicht hinderlich, dahingegen geben sehr dunkle Nachprodukte bisweilen so rot oder tiefgelb ge-

färbte Filtrate, daß diese ohne weiteres nicht zu polarisieren sind. Man gelangt in manchen Fällen zum Ziele, wenn man statt der gewöhnlichen Beobachtungsröhre von 200 mm Länge eine solche von 100 mm anwendet, da die Stärke oder Tiefe der Färbung natürlich mit der Verkürzung der Flüssigkeitsschicht abnimmt.

Der auf solche Art ermittelte Drehungsbetrag ist zu verdoppeln. Begreiflicherweise verdoppelt sich dabei auch ein etwa gemachter Beobachtungsfehler, und aus diesem Grunde ist der Gebrauch der 100-mm-Röhre tunlichst zu beschränken.

Will man ihre Anwendung vermeiden, oder ist die Flüssigkeit so tief gefärbt, daß auch die Benutzung der kurzen, sogenannten „halben“ Röhre nicht zum Ziele führen würde, so muß der Beobachtung eine Entfärbung des Filtrats, und zwar durch Knochenkohle vorhergehen.

Man hält für solche Fälle eine aus fein gepulverter, neuer Knochenkohle von bester Beschaffenheit hergestellte sogenannte extrahierte oder Reinigungskohle¹⁾ vorrätig, welche durch Auswaschen mit Salzsäure und Wasser bereitet, getrocknet, im bedeckt gehaltenen Porzellantiegel ausgeglüht, sodann im Exsikkator völlig erkaltet ist und deren Wirkungswert in bezug auf Absorption von Zucker durch Versuche vorher genau bestimmt wurde. Auf etwa 30 ccm des gefärbten Filtrates nimmt man eine den Vorversuchen entsprechende und gewogene Menge — etwa 2 g — dieser Kohle, bringt sie in einem trockenen Kölbchen zusammen, läßt unter zeitweiligem Schütteln eine angemessene Zeit in Berührung und filtriert über ein kleines, trockenes Filter. Die Flüssigkeit wird in den meisten Fällen bedeutend heller und wesentlich entfärbt ablaufen; zu dem später ermittelten Drehungsbetrage muß man nunmehr aber denjenigen Betrag an Zucker hinzufügen, welcher nach den Vorversuchen als von der Kohle absorbiert angenommen werden muß.

Fand man z. B. in einem diesbezüglichen Vorversuche mit einer Lösung von Kornzucker, welche vor dem Zusammenbringen mit Knochenkohle 95,5 Drehung anzeigte, daß durch die Behandlung von 30 ccm derselben mit 2 g obengedachter Kohle der Drehungsbetrag auf 95,2, also um 0,3 herabgemindert war, so mußte man bei der Entfärbung einer zur Untersuchung vorliegenden, dunkel gefärbten Polarisationsflüssigkeit ebenfalls 30 ccm mit 2 g derselben Kohle wie oben behandeln, dann aber dem nun erhaltenen Drehungsbetrage 0,3 hinzuzählen, um den wirklichen Zuckergehalt zu bekommen.

Die getrocknete Kohle ist in Gläsern mit sehr gut schließenden Glasstopfen aufzubewahren, ihre Benutzung jedoch nur für außergewöhnliche Fälle anzuraten, da die Absorption je nach der Alkalität der Zucker eine etwas verschiedene sein kann.

¹⁾ Ihre Darstellung findet sich im „Anhang“.

Wenn nunmehr — mit oder ohne Anwendung von Knochenkohle — eine genügende Menge des klaren Filtrates vorhanden, so kann man die Beobachtungsröhre, welche rein und trocken und an der einen Seite geschlossen ist, füllen, indem man, ohne Luftblasen zu erzeugen, langsam die schrägt gehaltene Röhre vollgießt und ein reines und trockenes Deckgläschen von der Seite derartig überschiebt, daß die Flüssigkeit glatt abgestrichen wird. Jede Luftblase im Inneren der Röhre ist auf diese Weise leicht zu vermeiden. Man schraubt, bzw. schiebt den Röhrenverschluß vorsichtig auf, legt die von etwa übergeflossener Lösung gereinigte Röhre in den beleuchteten, aber in einem verdunkelten Raum aufgestellten, in jeder Beziehung vorher kontrollierten Apparat und sucht die betreffende Drehung zu bestimmen. Glaubt man den richtigen Punkt gefunden zu haben, so liest man auf der Skala ab und vergewissert sich durch sehr geringe Rechts- und Linksverschiebungen und mehrfaches, durch kleine Pausen unterbrochenes Hineinsehen über die Richtigkeit der ermittelten Zahl. Man macht mehrere solcher Ablesungen und zieht aus deren Summe den abzugebenden Mittelwert. Mit der Feststellung dessen ist alsdann die Zuckerbestimmung beendet.

Man hüte sich, um nochmals zu betonen, bei Benutzung von Röhren mit Schraubenköpfen diese stark anzuziehen. Die Deckgläser können dadurch eine Pressung erleiden, welche die Drehung der Polarisationssebene ebenfalls beeinflusst. Auch hüte man sich davor, die Beobachtungsröhren, namentlich die aus Metall, mit der Hand zu erwärmen, sondern fasse sie an den Verschlußköpfen.

Selbstverständlich kann man, wenn irgendwelche Gründe die Anwendung der Normalmenge verhindern, z. B. bei sehr knapp bemessenen Mustern, eine beliebig kleinere Menge Zucker abwägen und diese, nachdem im übrigen ganz wie oben angegeben verfahren wurde, der Polarisation unterwerfen. Es ist dabei allerdings nicht außer Augen zu lassen, daß ein Beobachtungsfehler bei der schließlichen Berechnung auf den Prozentgehalt sich naturgemäß um so mehr vergrößert, je kleiner die ursprünglich abgewogene Menge war.

Beispiel 22. Von einem Rohzucker sind abgewogen: 8,431 g. Die geklärte Lösung ist auf 50 ccm Flüssigkeit gebracht, und mit einem deutschen Apparat deren Drehung = 61,8° gefunden. Da 1,00° Drehung bei Auffüllung auf 100 ccm 0,26, bei Auffüllung auf 50 ccm nur 0,13 Zucker anzeigt, so sind $61,8 \times 0,13 = 8,034$ g reiner Zucker in 8,431 g Rohzucker enthalten. 100 Tle. des letzteren haben mithin nach dem Ansatz:

$$\begin{aligned} 8,431 : 8,034 &= 100 : x, \\ x &= 95,2 \text{ Proz.} \end{aligned}$$

Bei Anwendung der Normalmenge hätte man, ohne weitere Rechnung zu bedürfen, die Zahl 95,2 sofort auf der Skala abgelesen.

Polarisation auf 100° Drehung. Um sicher zu gehen, wird man die Polarisation, wie angegeben, mindestens doppelt ausführen, d. h. die Abwägung des Normalgewichtes zweimal vornehmen und damit zwei Lösungen wie angegeben herstellen, welche bei der Beobachtung im Polarimeter gleiche Ergebnisse liefern müssen. In Zweifelsfällen läßt sich eine Sicherheit auch noch auf andere Weise erreichen. Man berechnet sich aus der beobachteten Polarisation diejenige Menge Zucker, welche zu 100 ccm aufgelöst werden muß, um im 200-mm-Rohre genau den Punkt 100 der Ventzkeschen Zuckerskala zu erreichen.

Beispiel 23. Ein untersuchter Zucker habe einen Gehalt von 95,2 Proz. ergeben. Nach dem Ansatz

$$\begin{aligned} 95,2 : 26 &= 100 : x \\ x &= 27,311 \end{aligned}$$

ergibt sich als aufzulösende Gewichtsmenge 27,311 g, welche, zu 100 ccm in beschriebener Weise aufgelöst und behandelt, wenn die früheren Beobachtungen richtig waren, genau 100° Drehung liefern muß.

An Stelle der berechneten 27,311 g zu 100 ccm kann man selbstverständlich auch die Hälfte = 13,655 g zu 50 ccm auflösen.

b) Bestimmung des Rohrzuckergehaltes bei Gegenwart sonstiger rechtsdrehender Stoffe (Glykose, Raffinose).

Ein einfaches, schnell und sicher zum Ziele führendes Mittel, die Anwesenheit von Glykose (Stärkezucker) oder Raffinose in den Produkten der Zuckerfabrikation aus Rüben oder Zuckerrohr zu erkennen, gibt es bislang nicht.

Ein Zucker des Handels ist verdächtig, Raffinose zu enthalten, wenn seine Lösung eine auffällig hohe, der sonstigen Beschaffenheit des Zuckers anscheinend nicht zukommende oder entsprechende Rechtsdrehung zeigt. Man darf in solchem Falle auf Anwesenheit von Raffinose schließen, wenn der Zucker, wie schon in der Einleitung hervorgehoben worden ist, eine wenn auch nur hier und da auftretende spießige oder nadelförmige Kristallisation zeigt, wenn er nachweislich aus Fabriken stammt, welche sich mit Melasse-entzuckerung beschäftigen, und wenn seine wässerige Lösung Fehlingsche Kupferflüssigkeit gar nicht oder nur ganz mäßig (vielleicht durch vorhandenen Invertzucker hervorgerufen) reduziert. Man darf auf stattgehabte Zumischung von Stärkezucker schließen, wenn beim Erhitzen der hochpolarisierenden Zuckerlösung mit Fehlingscher Flüssigkeit eine sehr starke Reduktion beobachtet wird.

Polarisiert man raffinosehaltige Zucker lediglich in gewöhnlicher Weise und bestimmt gleichzeitig ihren Gehalt an Feuchtigkeit und Asche, so bleibt beim Zusammenziehen der gefundenen Zahlen auf

100 Teile meistens ein viel zu geringer oder gar kein Restbetrag für organische Nichtzuckerstoffe; es findet sich sogar bisweilen eine erhebliche Überschreitung der Zahl 100. In solchen Fällen muß zur Bestimmung des wirklichen Rohrzuckergehaltes das optische Inversionsverfahren angewendet werden.

Zur Ausführung der Untersuchung bestimmt man die Polarisation des Zuckers nach a) S. 121, wägt ein zweites Mal 13,0 g Zucker ab, invertiert dessen Lösung genau nach der auf S. 100 gegebenen Vorschrift und ermittelt den Drehungsbetrag der invertierten Flüssigkeit im Wassermantelrohr, immer genau bei 20° C. Einer besonderen Entfärbung bedürfen die Kornzucker gewöhnlich nicht, sonst ist sie mit extrahierter Knochenkohle zu bewirken¹⁾.

Die Rechnungsformeln sind für beide Fälle verschieden, weil das Drehungsvermögen der Glykose bei der Behandlung mit Salzsäure ungeändert bleibt, während die Raffinose bekanntlich in ähnlicher Weise wie der Rohrzucker eine Inversion und damit eine erhebliche Verminderung ihrer Rechtsdrehung erleidet.

Man erhält den Rohrzuckergehalt Z bei Gegenwart von Glykose nach der Formel:

$$Z = \frac{100 \times S}{132,66} \text{ (s. S. 103);}$$

bei Gegenwart von Raffinose nach der Formel:

$$Z = \frac{(0,5124 \times P) - J}{0,8390} \text{ (s. S. 104).}$$

S bedeutet die gesamte Drehungsverminderung, P den Drehungsbetrag vor, J den verdoppelten Drehungsbetrag nach der Inversion.

Beispiele (18 u. 19) finden sich auf S. 103 u. 104 angegeben.

c) Bestimmung des Rohrzuckers bei Gegenwart linksdrehender Stoffe (Invertzucker).

Die Bestimmung des Zuckergehaltes in Gegenwart von Invertzucker wird ebenfalls nach dem optischen Inversionsverfahren ausgeführt, wenn der Gehalt an Invertzucker ein bedeutender, etwa über 2 Proz. betragender ist. Es gelten für solche Fälle die oben gegebenen Vorschriften in gleicher Weise (Beispiel 17, S. 103). Bei geringerem Invertzuckergehalt polarisiert man den zu untersuchenden Zucker wie gewöhnlich und vermeidet nur, aus bekanntem Grunde, die Anwendung von Bleiessig oder doch einen Überschuß von Bleiessig bei der Klärung. Wenn durchaus nötig, wird vor der Polarisation mit Knochenkohle entfärbt. In einer besonders abgewogenen Menge bestimmt man alsdann den vorhandenen Invertzucker gewichtsanalytisch mittels Fehlingscher Kupferlösung nach D. (S. 145).

¹⁾ Näheres darüber s. Abschnitt IV, Abläufe, Melasse.

1 Tl. Invertzucker verdeckt (bei 20° C) die Rechtsdrehung von etwa 0,31 Tln. Rohrzucker¹). Man könnte daher, um eine durch vorhandenen Invertzucker verringerte Polarisationszahl annähernd richtig zu stellen, den ermittelten Prozentgehalt an Invertzucker mit 0,31 multiplizieren und den so erhaltenen Betrag dem Polarisationsergebnisse hinzufügen. Die Summe beider Zahlen würde dann dem wirklichen Prozentgehalt an Rohrzucker ziemlich nahe kommen.

Auf Zuverlässigkeit kann dieses Verfahren indessen keinen Anspruch erheben, da der Faktor 0,31 nicht endgültig fest und auch sonst eine Reihe von Bedenken dagegen steht²).

In der Praxis und bei den üblichen Handelsanalysen trägt man bislang den im vorstehenden berücksichtigten Umständen insofern keine Rechnung, als man die durch das Polarisationsinstrument gewonnene Zahl — unbeirrt von einer durch Invertzucker hervorgerufenen Verminderung des Drehungsbetrages — als den Gehalt an Rohrzucker anzugeben pflegt. Ist Invertzucker in wägbaren Mengen vorhanden und bestimmt worden, so fügt man in solchen Fällen die ermittelte Menge desselben getrennt der Zusammenstellung der anderen Zahlen hinzu.

In ähnlicher Weise findet auch das Vorhandensein von Raffinose häufig keinen zahlenmäßigen Ausdruck.

Es würde nicht ungerechtfertigt erscheinen, wenn man bei Untersuchungen derartig zusammengesetzter Zucker dem ermittelten, aber unberichtigten Drehungsbetrage nicht das Wort „Zuckerprozent“, sondern die Bezeichnung „Polarisation“ beilegte, um über die Bedeutung solcher Zahl nach keiner Richtung hin Zweifel zu lassen.

B. Bestimmung des Wasser- und Nichtzuckergehaltes.

Unter gewöhnlichen Umständen enthält jeder Zucker eine gewisse Menge Wasser, welche durch verschiedene Verhältnisse und Einflüsse größer oder geringer werden, durch Abdunstung sich vermindern, durch Wasseranziehung aus feuchter Luft sich vermehren kann.

Zieht man die für Zucker und Wasser gefundenen Prozentzahlen von 100,0 ab, so bleibt ein Restbetrag, welcher der vorhandenen Menge von anderen organischen und von anorganischen Stoffen entspricht, und die man in dem Namen „Nichtzucker“ zusammenfaßt.

Die Bestimmung des Wassergehaltes im Zucker ist besonders deshalb von Wichtigkeit, weil die dadurch gleichzeitig bewirkte

¹) Siehe S. 19.

²) v. Lippmann, Chemie der Zuckerarten, II. Aufl., S. 827.

Feststellung der Menge des vorhandenen Nichtzuckers eine viel sichere Beurteilung des Zuckers hinsichtlich seiner Reinheit, seines Handelswertes und seiner Brauchbarkeit zu verschiedenen Zwecken ermöglicht, als es die alleinige Kenntnis des Zuckergehaltes an die Hand zu geben vermag.

Man bestimmt den Wassergehalt (Feuchtigkeitsgehalt) im Zucker durch Austrocknen bei einer Temperatur von 105 bis 110° C¹⁾ und bedient sich hierzu entweder flacher Schalen, Fig. 53, von 55 mm Durchmesser und 15 mm Randhöhe oder kleiner, mit übergreifendem Deckel versehener Tiegel aus Nickel- oder Messingblech, Fig. 54. Letztere erhalten eine Höhe von 30 mm und eine obere Weite von 50 bis 60 mm. Man läßt Schalen und Tiegel mit laufenden Nummern stempeln und bringt vermittelt Anschmelzen

Fig. 53.



Fig. 54.



kleiner Stückchen Lötzinns oder durch Abfeilen am Rande ihr Gewicht auf eine möglichst einfache Zahl. Diese Tara wird ein für allemal für die betreffende Nummer aufgeschrieben und ist fast unveränderlich, wenn man die Schälchen nach dem Gebrauch rein und trocken hält.

Nachdem die Schale oder der Tiegel nebst untergelegtem Deckel auf die Wage gebracht und die Richtigkeit der Tara kontrolliert worden ist, bringt man genau 5,0 g des zu untersuchenden Zuckers²⁾ (von Kristallzuckern und ähnlichen, sehr trockenen Produkten 10,0 g) hinein, indem man sich bemüht, einen lockeren, möglichst viel luftige Zwischenräume enthaltenden Haufen davon zu bilden.

Nach vollendeter Wägung bringt man das gefüllte Schälchen in den erwärmten Trockenschrank und läßt es hier, unbedeckt, so lange stehen, bis durch eine Temperatur von 105 bis 110° C alles dem Zucker anhaftende Wasser verflüchtigt worden ist.

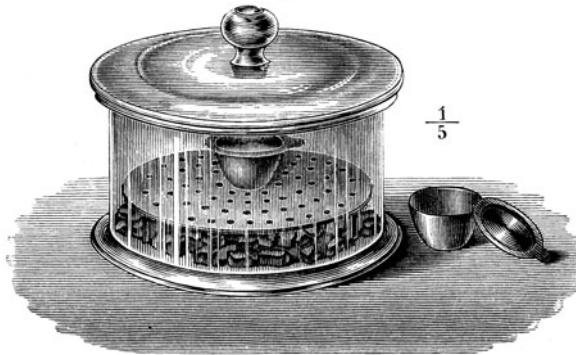
Die Zeitdauer ist je nach der Beschaffenheit des Zuckers verschieden; während bei Kristallzuckern ein einstündiges Trocknen völlig genügt, bedürfen die besseren Kornzucker 1½ bis 2 Stunden

¹⁾ Beschluß der internationalen Kommission: „Für normale Rübenzucker ist für die Wasserbestimmung die Temperatur 105 bis 110° C anzuwenden. Für anormale Rübenzucker sowie für Kolonialzucker gibt es keine Handelsmethode für die Wasserbestimmung.“ (Zeitschrift 1900, S. 362.)

²⁾ Die „Beschlüsse der im Dienste der Zuckerindustrie tätigen österr.-ung. öffentlichen Chemiker“ schreiben für normale Rübenzucker vor: 10 g Zucker bei 105 bis 110° C 1½ Stunden zu trocknen. Bei 3 Proz. und mehr Wassergehalt ist eine halbe Stunde länger zu trocknen. (Österr.-ungar. Zeitschrift f. Zuckerindustrie 1912, S. 675.)

zu ihrer vollständigen Austrocknung. Die Temperatur des Trockenschrankes bedarf der Überwachung, steigt sie zu hoch, so tritt Bräunung des Zuckers ein, und die Bestimmung ist dann unbedingt zu verwerfen; bleibt sie zu niedrig, so trocknet der Zucker nicht vollständig aus. Nach beendetem Trocknen werden die Schälchen herausgenommen, und, nachdem sie in einem Exsikkator über Chlorcalcium erkaltet sind (Fig. 55), aufs neue gewogen. Es ist hierbei zu berücksichtigen, daß der getrocknete Zucker außerordentlich wasseranziehend ist; aus diesem Grunde ist für

Fig. 55.



gute Beschaffenheit des Exsikkators Sorge zu tragen, und das Schälchen nach dem Trocknen nur die zum Erkalten nötige kurze Zeit in jenem zu belassen und sodann schnellstens auf der Wage zurückzuwiegen, deren Schutzgehäuse durch ein darin aufgestelltes passendes Gefäß mit Chlorcalcium stets frei von feuchter Luft gehalten wird. Alle anderen vorgeschlagenen Hilfsmittel, den getrockneten Zucker vor Feuchtigkeit zu bewahren, sind unzureichend und zwecklos.

Der Gewichtsverlust wird als „Wasser“ angegeben.

Beispiel 24. Das Schälchen mit 5,0 g Zucker wog:

Vor dem Trocknen	26,125 g,
nach „ „	26,029 g,
<hr/>	
Verlust, mithin Wasser =	0,096 g.

$$5,0 : 0,096 = 100 : x,$$

$$x = 1,92 \text{ Proz. Wasser.}$$

Hatte man bereits oben durch die Polarisation gefunden:

	95,2	Proz. Zucker,
so bleiben bei . . .	1,9	„ Wasser,
schließlich	2,9	„ Nichtzucker als Rest,
	<hr/>	
	100,0	Proz.

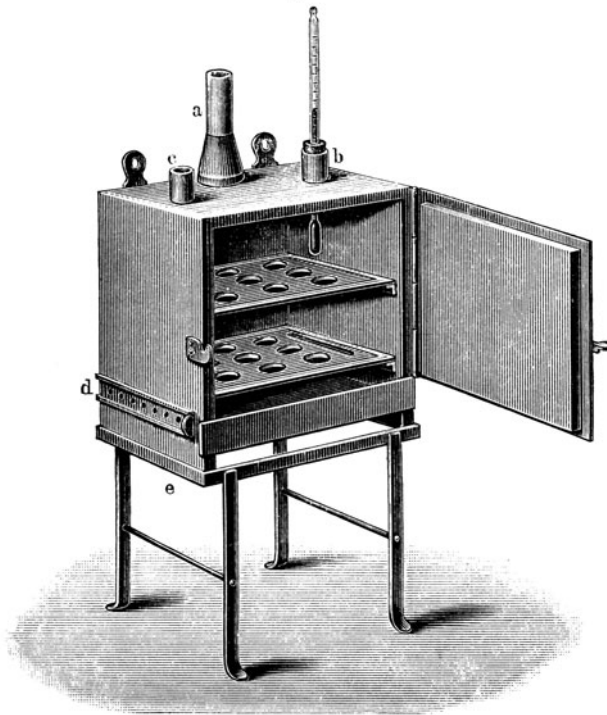
Die zu diesem Zwecke benutzten Trockenschränke müssen durch ihre Einrichtung die Gewißheit bieten, daß in ihnen tat-

sächlich die von dem Thermometer angezeigte Temperatur herrscht, und daß diese während der Benutzung nicht unter 105°C sinkt, aber die obere Grenze von 110°C auch nicht überschreitet.

Im ersteren Falle würde die Austrocknung eine nicht vollständige sein, im letzteren Falle treten, namentlich bei invertzuckerhaltigen Stoffen, leicht tiefer gehende Veränderungen oder Zersetzungen derselben auf, welche zu unrichtigen Angaben führen müßten.

Diese Forderungen bedingen Trockenschränke mit Doppelwandungen, wie Fig. 56 einen solchen zeigt.

Fig. 56.



Er ist ein entweder an der Wand aufgehängter oder auf einem Eisengestell befestigter, aus starkem Kupfer- oder verbleitem Stahlblech gefertigter Kasten mit einem Innenraum von etwa 22 cm Höhe, 28 cm Breite und 22 cm Tiefe, welcher allseitig von doppelten Wandungen umgeben und auch mit doppelwandiger Tür versehen ist. Von den drei oben sichtbaren Ansätzen dient *a* als Schornstein für die Heizluft, *b* trägt ein durch Kork gehaltenes Thermometer, *c* ist das Abzugsrohr für den Innenraum. Bei geschlossener Tür tritt die Außenluft, durch einen Schieber regulierbar, bei *d* unter den Boden des Innenraumes, gelangt, bereits stark erhitzt, durch

einen am entgegengesetzten Ende befindlichen Schlitz in jenen und verläßt ihn, den Kasten in seiner ganzen Ausdehnung durchstreichend und mit der ausgetriebenen Feuchtigkeit beladen, bei *c*. Die Heizung geschieht durch Gas, Spiritus, oder Petroleum, die Luft tritt durch einen bei *e* befindlichen Schlitz zunächst unter den Boden und gelangt, stark erhitzt, dann erst zwischen die Doppelwände, wodurch der Innenraum sehr gleichmäßig erwärmt wird. Die Schälchen mit dem zu trocknenden Zucker finden ihren Platz auf mit passenden Ausschnitten versehenen, beweglichen Einlagen, so daß sie allseitig von der heißen Luft umgeben sind. Die Einlagen selbst werden zweckmäßig von Asbestpappe hergestellt, so daß die Schälchen nicht unmittelbar mit dem heißen Metall in Berührung kommen können.

Nach den Angaben des Thermometers, dessen Kugel bis etwa in die Mitte des inneren Raumes reicht, bemißt man die Größe der untergestellten Heizflamme derart, daß die Temperatur im Inneren des Kastens 110°C nicht übersteigt.

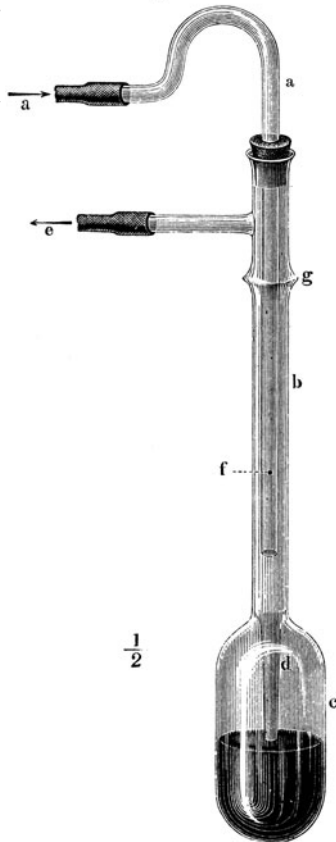
Man hat verschiedene Apparate erdacht, um diese Regulierung der Temperatur durch eine selbsttätige Vorrichtung zu bewirken, einerseits also zu verhindern, daß die Wärme im Trockenschrank über einen gewissen Punkt — hier 110°C — sich steigere, andererseits unter eine bestimmte Grenze herabsinke.

Solche „Wärmeregulatoren“ sind nur bei Gasheizung benutzbar, ihre Wirkung beruht bei den älteren, zahlreichen Konstruktionen auf der Ausdehnung einer Quecksilberfüllung des im erwärmten Trockenschrank befindlichen Apparates, durch welche bei einer bestimmten Temperatur der bis dahin ungehinderte Zutritt von Gas zu der Heizvorrichtung des Trockenschrankes teilweise abgesperrt wird.

Den einfachsten derartigen Apparat, welcher zugleich die Art und Weise seiner Wirkung gut erkennen läßt, zeigt Fig. 57.

Das Gas tritt durch die unten offene Röhre *a* in die Röhre *b*, welche unten ein zur Hälfte mit Quecksilber gefülltes Gefäß *c* trägt. Dieses ist oben geschlossen und steht nur durch die untere Öffnung

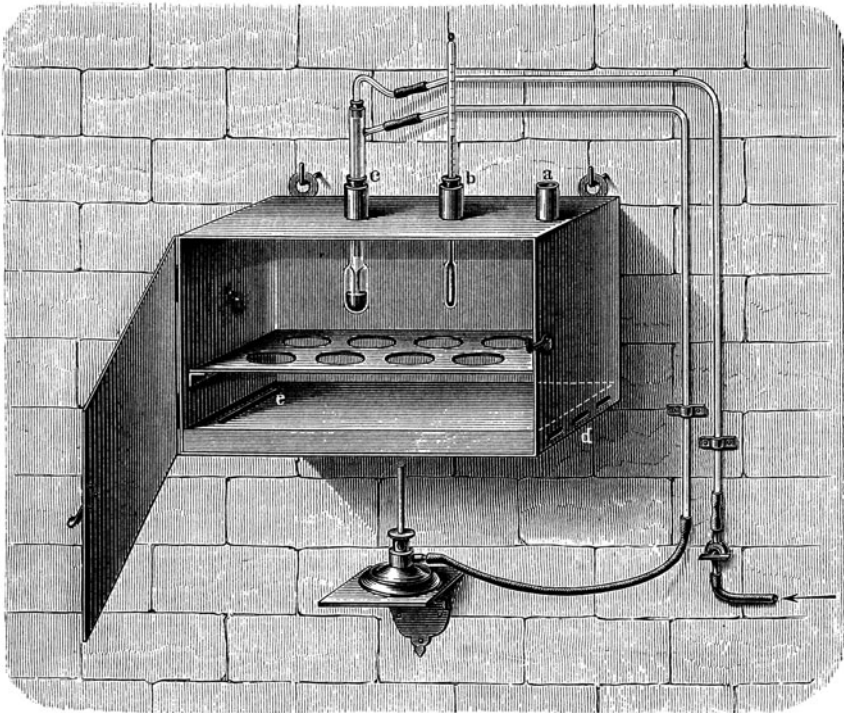
Fig. 57.



der bis fast auf den Boden reichenden Ansatzröhre *d* mit *b* in Verbindung. Bei gewöhnlicher Temperatur erfüllt das Heizgas die oben durch einen Kork geschlossene Röhre *b* und tritt durch den seitlichen Ansatz *c* in den Schlauch, welcher zu dem den Trockenschrank erwärmenden Brenner führt. Sobald jedoch durch eine Erwärmung von *c* die über dem Quecksilber befindliche Luft und dieses selbst sich ausdehnt, so steigt dasselbe in *d* und *b* in die Höhe, bis es schließlich die untere Öffnung von *a* erreicht und damit hier den ferneren Gaszutritt sperrt.

Um ein gänzlich Verlöschen der Flamme zu verhindern, befindet sich bei *f* eine feine Öffnung, die so viel Gas durchläßt, daß ein Fortbrennen mit sehr kleiner Flamme ermöglicht wird.

Fig. 58.



Die Fig. 58 veranschaulicht die Art und Weise, wie man die Verbindung mit der Gasleitung herzustellen hat¹⁾.

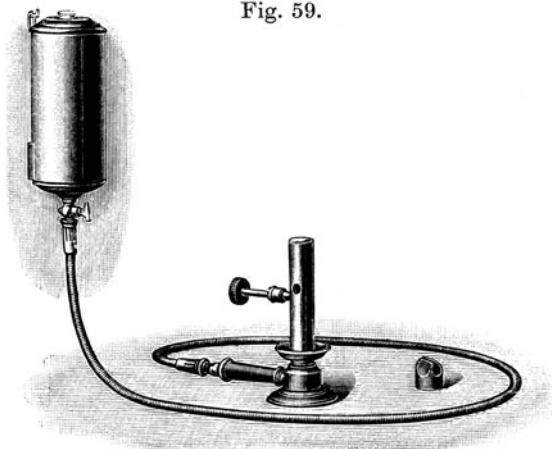
Mittels des neben dem Regulator befindlichen Thermometers regelt man die Wärmezufuhr in der Weise, daß man die Röhre *a*

¹⁾ Bei dem Trockenschranke Fig. 56 würde der Ansatz *c* den Regulator aufzunehmen haben, für den Abzug der Innenluft aber dann innerhalb bei *a* noch eine besondere Öffnung herzustellen sein.

in dem durchbohrten Korke so weit hinabschiebt, bis bei dem gewünschten Temperaturmaximum — hier 110°C — das Quecksilber den Gaseintritt sperrt. Sobald bei der nunmehr klein gewordenen Flamme die Temperatur im Inneren des Kastens allmählich sinkt, fällt auch das Quecksilber in *b* und *d*, das Gas strömt wieder ungehindert aus, die Flamme vergrößert sich sofort wieder und so wiederholt sich das Spiel des Apparates in sicherer und jede Beaufsichtigung ersparender Weise.

Wo Heizgas nicht vorhanden ist, wird man sich mit Spiritus- oder Benzinbrennern behelfen müssen; da eine selbsttätige Regelung der Wärmezufuhr hierbei ausgeschlossen ist, erfordern sie häufige Beobachtung und sorgfältige Überwachung. Einen geeigneten Spiritusbunsenbrenner zeigt Fig. 59, der in drei Größen entsprechend

Fig. 59.



4, 2 und 1 Gasbunsenbrenner im Handel geführt wird und bei einem gleichen Behälterinhalt von 0,92 Liter eine Brenndauer von 3 bis 10 Stunden gewährleistet; eine genaue Beschreibung und Gebrauchsanweisung wird beim Kauf einem jeden Brenner beigegeben.

Die Beaufsichtigung und jeweilige Regulierung der Temperatur wird durch Anwendung von Trockenschränken mit Doppelwandungen vermieden, bei welchen die Erwärmung und Innehaltung einer bestimmten Temperatur durch geeignete, zwischen den Doppelwänden zum Sieden erhitzte Flüssigkeiten erreicht wird. Einen solchen Trockenschrank, das „Modell des Vereins für Rübenzuckerindustrie des Deutschen Reiches“, zeigt Fig. 60.

Dieser Apparat ist gleichzeitig für Luftleere zur Evakuierung des Innenraumes eingerichtet, aber in dieser Weise natürlich nur dort zu verwenden, wo eine gute Luftpumpe zur Verfügung steht. Als Heizflüssigkeit verwendet man das bei 110°C siedende Toluol, dessen brennbare (daher Vorsicht) Dämpfe in einem Rückflußkühler wieder verdichtet werden müssen. Eine empfehlenswerte

Fig. 60.

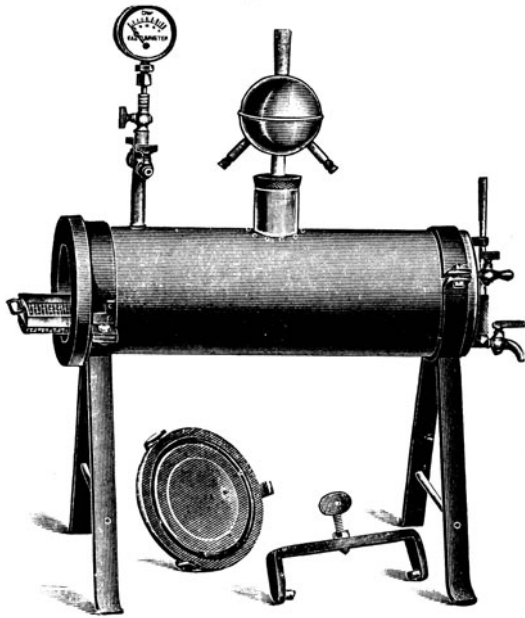
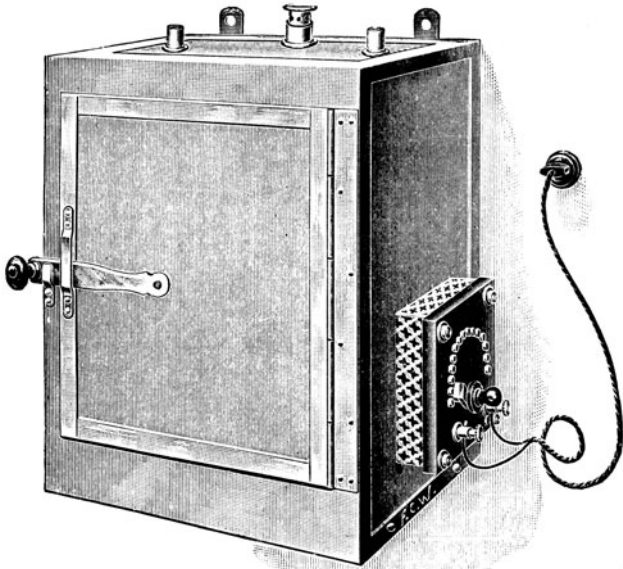


Fig. 61.



Heizflüssigkeit bilden nach Soxhlet wässrige Glycerinlösungen, von denen die mit 55 Proz. Glycerin (entsprechend 1,1430 spez. Gew.) einen Siedepunkt von 107,5° C, diejenige mit 60 Proz. Glycerin (entsprechend 1,1570 spez. Gew.) einen solchen von 109° C und damit auch gleichbleibende Temperatur erreichen läßt. Auch hier ist die Anwendung eines Rückflußkühlers notwendig, um sonst eintretenden Änderungen in der Konzentration der Lösungen vorzubeugen. Diese Trockenschränke mit Evakuierung sind besonders da angebracht, wo es sich um Trocknung sehr wasserhaltiger Substanzen (Säfte, Melasse, s. weiter unten) handelt, welche zur völligen Austrocknung ohne Luftleere einer sehr langen Zeit bedürfen. Eine fortdauernde Evakuierung ist nicht erforderlich; die Luftpumpe kann, wenn hinreichende Luftverdünnung erzielt ist, abgestellt werden. Zur Bindung des beim Trocknen sich entwickelnden Wasserdampfes werden Ätzkalkstücken im Inneren eingebracht, die von Zeit zu Zeit erneuert werden.

Trockenschränke mit elektrischer Heizung sind mehrfach konstruiert; eine geeignete Form zeigt Fig. 61.

C. Bestimmung des Asche- und Salzgehaltes.

Wie schon bemerkt, begreift man unter dem Namen „Nichtzucker“ die sämtlichen organischen und anorganischen (mineralischen) Stoffe, welche neben Zucker und Wasser in zuckerhaltigen Substanzen enthalten sind.

Man findet ihre Gesamtmenge, wie oben gezeigt, durch die Bestimmung von Zucker und Wasser, als „Rest“ oder „Differenz“, und gibt das, was nach Addition jener beiden Zahlenwerte an 100 Th. fehlt, als die vorhandenen Prozente Nichtzucker an. Bei einer gleichzeitigen Bestimmung des Aschegehaltes verbleibt die Differenz ausschließlich den organischen Nichtzuckerstoffen allein.

Die im Zucker enthaltenen Salze sind hauptsächlich lösliche Alkalisalze organischer Säuren, Sulfate und Chloralkalien. Beim vollständigen Verbrennen des Zuckers bleiben sie zurück, und zwar entstehen, da die organischen Säuren bei einem solchen Verfahren sich in Kohlensäure umsetzen, an Stelle der organisch-sauren Salze, entsprechende Mengen von Kohlensäureverbindungen. Daneben finden sich auch lösliche organisch-saure Kalksalze, welche bei der Verbrennung in gleicher Weise sich umsetzen. Manche Zucker, besonders minderwertige Nachprodukte, enthalten daneben gewisse „mechanische Verunreinigungen“, zum Teil aus Sandkörnchen und dergleichen, im wesentlichen aus kohlen-saurem Calcium bestehend. Beim Vorhandensein des letzteren ist der Zucker „trüblöslich“, d. h. er gibt mit Wasser eine mehr oder weniger trübe, undurchsichtige Lösung.

Den Verbrennungsrückstand eines Zuckers einschließlich der etwa vorhandenen mechanischen Verunreinigungen nennt man

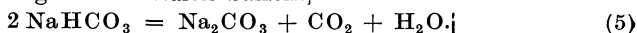
seine „Asche“, den Verbrennungsrückstand eines von mechanischen Verunreinigungen freien oder durch vorherige Behandlung befreiten Zuckers bezeichnet man mit dem Worte „Salze“.

Je nach den Umständen wird man das eine oder das andere zu bestimmen haben; es ist einleuchtend, daß klarlösliche, also von mechanischen Verunreinigungen freie Zucker, wie sie für gewöhnlich zur Untersuchung kommen, für „Asche“ und „Salze“ gleiche Zahlen geben müssen, und so werden denn auch beide Bezeichnungen in der Praxis meist als gleichbedeutend angesehen.

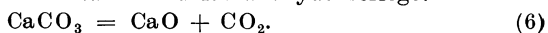
Was die Veraschung von Zucker selbst anbetrifft, so ist sie durch einfache Verbrennung des organischen Anteils ohne weiteres nicht zu ermöglichen; die leicht schmelzbaren Alkalisalze hüllen kleine Teilchen der anfangs reichlichen und schwer verbrennlichen Kohle ein, und eine reine, kohlefreie Asche ist auf diese Weise nicht zu erzielen. Fernere Umstände, welche einem solchen Verfahren entgegenstehen würden, sind außerdem die Verluste, welche man sowohl durch die bei starkem Glühen eintretende Verflüchtigung von Chloralkalien als auch der Kohlensäure aus organisch-sauren Kalksalzen¹⁾ erleiden würde.

Um bei Anwendung dieser Methode die erwähnten Übelstände zu vermeiden, verkohlt man den Zucker (etwa 20,0 g) in einer geräumigen Platinschale bei gelinder Hitze, bis keine Gase mehr entweichen, befeuchtet die kalt gewordene Kohle mit Wasser und zerdrückt sie in einer Reibschale mit dem Pistill zu feinem Brei. Nach Zugabe von wenig heißem Wasser, Erwärmen und Abfiltrieren wäscht man den auf dem kleinen Filter zurückgebliebenen Rückstand wiederholt mit heißem Wasser aus, bringt das vorsichtig aus dem Trichter genommene Filter samt Inhalt in die benutzte Platinschale zurück und verbrennt den ausgelaugten, von Alkalisalzen fast ganz freien Rest bei starker Hitze nun leicht und vollständig. Die geringe Aschenmenge des Filters kann man, ohne einen wesentlichen Fehler zu begehen, vernachlässigen. Es bleibt ein weißer, geringer Rückstand, zu welchem man nunmehr das die Hauptmenge der löslichen Salze enthaltende Filtrat vorsichtig hinzufügt. Man verdampft nun auf dem Wasserbade zur Trockne und befeuchtet den Rückstand mit einigen Tropfen einer Lösung von kohlen-saurem Ammon, um etwa beim Glühen entstandenes Calciumoxyd wieder in Carbonat zurückzuführen. Der bei 100° C

¹⁾ Die neutralen Kohlensäuresalze (Carbonate) der Alkalimetalle Kalium und Natrium sind durch Hitze fast unzerlegbar; die sogenannten sauren Salze (Bicarbonat) erleiden durch Temperatursteigerung eine Zerlegung unter Abgabe von Kohlensäure und Wasser und unter Bildung von neutralen Salzen:]



Die Carbonate von Calcium, Magnesium u. a. werden dabei ganz oder nur zum Teil in Kohlensäure und Metalloxyde zerlegt:

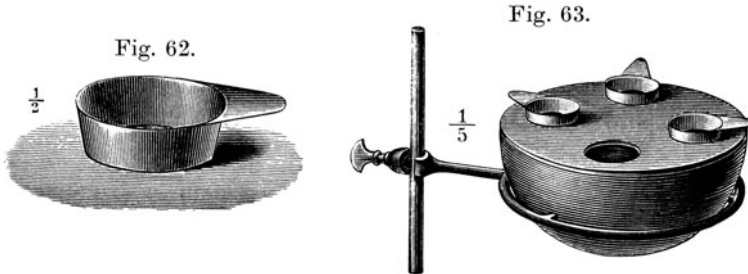


getrocknete Rückstand wird ganz gelinde geglüht, ist bei richtiger Ausführung rein weiß und wird nach dem Erkalten gewogen.

Man erhält auf diese Weise bei trüblöslichen Zuckern den Gehalt an „Asche“; zur Feststellung ihres Gehaltes an „Salzen“ löst man eine abgewogene Menge Zucker in einer bestimmten Menge destillierten Wassers (etwa 25,0 g zu 250 ccm), filtriert die trübe Lösung und dampft einen Teil des klaren Filtrates (etwa 200 ccm = 20,0 g Zucker) in derselben größeren Platinschale, in welcher die Veraschung erfolgen soll, auf dem Wasserbade so weit wie möglich ein. Erst dann erfolgt die Verkohlung und weitere Behandlung in der oben beschriebenen Weise.

Das Verfahren ist umständlich und erfordert verhältnismäßig viel Zeit. Nach dem Vorschlage von Reiche bewirkt man die Veraschung des Zuckers deshalb auf eine andere, schnellere und für die hier in Betracht kommenden Zwecke vollkommen genügende Weise, indem man die zersetzenden Eigenschaften der konzentrierten Schwefelsäure zu Hilfe nimmt.

Man verwendet zu dieser von Scheibler weiter ausgebildeten und durch Beschluß der internationalen Kommission für die Zwecke des Zuckerhandels behufs Angabe des Aschegehaltes ausschließlich vorgeschriebenen Methode¹⁾ kleine, flache Platinschälchen von



nebenstehender Form, Fig. 62, glüht dieselben vor dem Gebrauche über einer Flamme aus, läßt sie im Exsikkator erkalten und bestimmt auf einer empfindlichen Wage ihr Gewicht.

Man wägt auf dem Tarierblech genau 3,0 g Zucker ab, bringt ihn verlustlos in das Platinschälchen, drückt ihn auf dem Boden des Schälchens möglichst gleichmäßig verteilt fest, und durchfeuchtet ihn vollständig mit chemisch reiner, konzentrierter Schwefelsäure. Es genügt ein Zusatz von 20 bis 30 Tropfen.

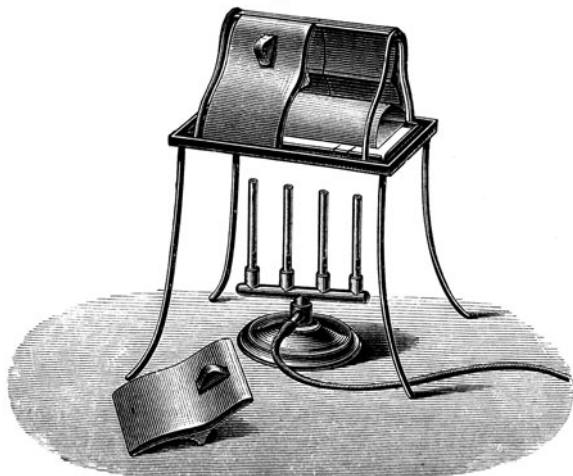
¹⁾ Beschluß der internationalen Kommission: „Behufs Ermittlung des Aschegehaltes in Rohzuckern ist die Veraschung nach der Scheiblerschen Methode unter Anwendung von reiner, konzentrierter Schwefelsäure vorzunehmen. Die Veraschung ist in Platinschalen mittels Platin- oder Tonmuffeln bei möglichst niedriger Temperatur vorzunehmen (nicht über 750° C). Von dem ermittelten Gewichte der Sulfatasche sind 10 Proz. in Abzug zu bringen und der so korrigierte Aschegehalt in das Zertifikat zu stellen.“ (Zeitschrift 1900, S. 362.)

Nach wenigen Minuten beginnt diese den Zucker zu schwärzen und zu zerstören, und beim Erhitzen, am besten über einer großen Flamme, erfolgt schnell eine vollständige Verkohlung unter bedeutendem Aufblähen, Zischen und lebhaftester Gasentbindung¹⁾. Nur bei Veraschung von Nachprodukten empfiehlt es sich, die anfängliche Erhitzung auf einer kleineren Flamme vorsichtig vorzunehmen.

Man nimmt diese Verkohlung und spätere Veraschung unter einem gut ziehenden Abzuge vor, die reichliche Entwicklung von schwefliger Säure und die Schwefelsäuredämpfe wirken anderenfalls sehr belästigend.

An Stelle der sehr teuren Platinschalen kann man für diese Zwecke solche aus einer viel billigeren Gold-Platinlegierung

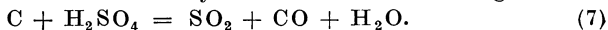
Fig. 64.



verwenden, doch vertragen diese nicht das Glühen auf einem Gebläse. Auch die noch wohlfeileren, glühbeständigen, aber zerbrechlichen Schalen aus Quarzglas sind neuerdings in Aufnahme gekommen.

Bei Untersuchung trüblöslicher Zucker tritt, wenn die Umstände es erfordern, die oben erwähnte Abänderung ein. Man

¹⁾ Die Schwefelsäure verkohlt zuerst den Zucker wie alle organischen Stoffe unter Entziehung der Elemente des Wassers, Wasserstoff und Sauerstoff, und setzt sich mit dem zurückbleibenden Kohlenstoff in schweflige Säure und Kohlenoxyd um nach der Gleichung:



Aus den vorhandenen anorganischen Salzen werden deren Säuren durch die Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und durch das Glühen, mit Ausnahme unbedeutlicher Mengen von Kieselsäure und Phosphorsäure, verflüchtigt; es entsteht eine „Sulfatasche“; der Überschuss an Schwefelsäure wird dabei gleichfalls verdampft.

wägt 15,0 g Zucker ab, bringt ihn mittels des Neusilbertrichters in ein 50-ccm-Kölbchen, löst, füllt bis zur Marke auf, mischt und filtriert bei bedecktem Trichter durch ein trocknes Filter. Von dem klaren Filtrate werden 10,0 ccm = 3,0 g Zucker mittels einer Pipette in das gewogene Platinschälchen gebracht und auf einem passend eingerichteten Wasserbade (Fig. 63) so weit wie möglich eingedampft. Den dickflüssigen Rest verkohlt man vorsichtig nach Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure, wie oben angegeben.

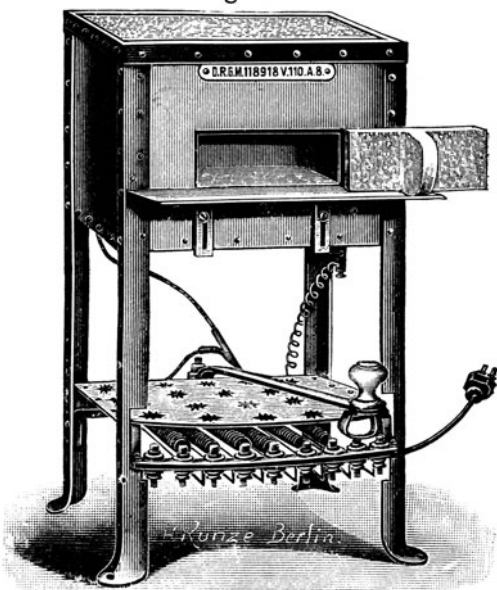
Zur vollständigen Verbrennung der nach dem einen oder anderen Verfahren verbliebenen Kohle überträgt man sodann das Schälchen in eine aus Platinblech bestehende Muffel.

Einen zweckmäßig hergestellten Muffelofen stellt Fig. 64 dar. Die Platina- oder Quarzglas- muffel, durch einen vierstrahligen Gasbrenner erhitzt, liegt auf vier quergespannten Platindrähten und ist mit vier abnehmbaren Tonkacheln oder auch mit Scheiben von starker Asbestpappe umgeben, um die Hitze zusammenzuhalten. Das Muffelgestell ist hinten um einige Zentimeter höher als vorn; die dadurch bewirkte, schräge Lage der Muffel bedingt einen gelinden Luftzug und damit eine schnellere Verbrennung.

Wo Gas nicht zur Verfügung steht, ist zu diesem Zwecke ein Spiritusbunsenbrenner größter Nummer (Fig. 59, S. 137) zu empfehlen, welcher einen Breitbrenneraufsatz erhält. An Stelle der teuren und bald brüchig werdenden Platinmuffeln sind vorteilhaft Muffeln aus Quarzglas zu verwenden, welche aber ähnlich wie die Tonmuffeln eine sehr starke Heizquelle beanspruchen, die am besten aus Teclubrennern hergestellt wird. Andere Veraschungsöfen sind von Wiesnegg, Courtonne u. a. konstruiert, von Issem in Berlin ein Ofen mit Gasolingasfeuerung, elektrisch heizbare Veraschungsöfen von Herzfeld u. a. Eine geeignete Form eines elektrisch geheizten Muffelofens zeigt Fig. 65.

Die Veraschung soll bei einer Temperatur von nicht über 750° C vor sich gehen, ihr entspricht eine schwache dunkle Rotglut

Fig. 65.



der Muffel; bei sorgfältiger Einhaltung dieser Bedingung verbleibt in kurzer Zeit — $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde — eine meist schneeweiße, bisweilen (durch ganz geringen Eisengehalt) rötlich gefärbte Salzmasse, die nun natürlich nicht mehr aus Chlorverbindungen und kohlen-sauren, sondern aus schwefelsauren Salzen besteht.

Wird die Muffel bei starkem Gasdruck zu heiß, ihre Glut zu hell, so nimmt man die Kacheln ab und verkleinert die Flammen; der Verbrennungsrückstand muß ganz locker sein und darf nicht geschmolzen oder gesintert erscheinen, anderenfalls kommen die Ergebnisse zu niedrig aus und sind zu verwerfen.

Nach richtigem und vollständigem Verlauf der Veraschung nimmt man das Schälchen vorsichtig, bei Vermeidung jedes Luft-zuges, der leicht einzelne Teilchen verwehen könnte, mittels einer geraden, sogenannten Muffelzange aus der Muffel heraus, überzeugt sich durch vorsichtiges Auseinanderlegen der lockeren Asche mittels eines dünnen Platindrahtes, daß keine schwarzen, unverbrannten Kohlentelchen mehr vorhanden, läßt in einem Exsikkator erkalten und wägt.

Durch vielfache Versuche stellte Scheibler fest, daß das Ge-wicht der neugebildeten, schwefelsauren Salze in dem so erhaltenen Verbrennungsrückstande wegen des höheren Molekulargewichtes der Schwefelsäure unter gewöhnlichen Umständen fast genau um 10 Proz. gegen das Gewicht der bei Veraschung ohne Schwefelsäure erhaltenen kohlen-sauren und Chlorverbindungen zu hoch ausfällt. Man zieht deshalb, nach allgemein angenommenem Gebrauch, um diesen Fehler auszugleichen, von der gefundenen Gewichtsmenge den zehnten Teil derselben (10 Proz.) ab und gibt den Rest als den Aschengehalt des Zuckers an.

Beispiel 25. Bei der Untersuchung des oben als Beispiel ge-wählten Zuckers habe man bei Veraschung von 3,0 g Zucker folgende Zahlen erhalten:

Schälchen mit Asche	10,4060 g,
,, leer	10,3650 g,
	<u>0,0410 g,</u>
abzüglich ein Zehntel dieses Betrages =	0,0041 g,
	Salze 0,0369 g.

Demnach ergibt die Prozentrechnung:

$$3,0 : 0,0369 = 100 : x,$$

$$x = 1,23 \text{ Proz. Asche.}$$

Einfacher und schneller berechnet sich der gesuchte Prozent-gehalt bei Anwendung von 3,0 g Zucker, wenn man die ge-fundene Zahl ohne weiteres, d. h. ohne den zehnten Teil abzuziehen, mit 30 multipliziert (oder mit 3 unter nachträglicher Verschiebung des Kommas um eine Stelle nach rechts):

$$0,0410 \times 30 = 1,23 \text{ Proz.}$$

Die Zusammenstellung der bisher ermittelten Zahlen würde für den betreffenden Zucker also ergeben:

	95,20	Proz. Zucker,
	1,90	,, Wasser,
	1,23	,, Asche,
und als Rest:	1,67	,, organischen Nichtzucker,
	100,00	Proz.

D. Bestimmung des Invertzuckergehaltes.

Wie oben (S. 105) bereits ausgeführt, geschieht die Ermittlung des Gehaltes an Invertzucker durch Behandlung der Zuckerlösung mit kochender Fehlingscher Kupferlösung; bei Gegenwart außerordentlich großer Mengen desselben kann auch auf die optische Inversionsmethode (S. 101) zurückgegriffen werden.

Die Bestimmung von Invertzucker in den üblichen Fabrikationsprodukten bietet wegen der gleichzeitigen Anwesenheit größerer Mengen von Rohrzucker, welcher an der Reduktion der Kupferlösung sich stets in gewissen, wenn auch engen Grenzen beteiligt, Schwierigkeiten, die durch die Gegenwart von mancherlei, auf Fehlingsche Lösung zersetzend wirkenden Nichtzuckerstoffen noch erhöht werden können.

Man vermag die dabei in Frage tretenden Umstände im allgemeinen noch so wenig zu beherrschen, daß man sich vorläufig darauf beschränken muß, bei dem Mangel an absolut richtigen Zahlen wenigstens solche zu erzielen, welche annähernd richtig sind. Die Reinheit und Zusammensetzung, die Konzentration und das gegenseitige Mengenverhältnis der verschiedenen Lösungen zueinander, die Zeitdauer, während welcher sie in Berührung bleiben, die Temperatur und die Art der Erhitzung und der benutzten Gefäße und manche andere Umstände noch beeinflussen die Zersetzung der Kupferlösung, die Menge des dabei sich ausscheidenden Oxyduls und damit die darauf zu gründenden Schlußfolgerungen und Berechnungen ganz außerordentlich. Es ist deshalb durchaus erforderlich, bei gleichartigen Untersuchungsgegenständen stets genau dieselben Verhältnisse und die nachstehend gegebenen, auf Vereinbarungen der maßgebenden Stellen sich stützenden Vorschriften¹⁾ in jeder Beziehung einzuhalten.

Wie schon oben, S. 131 gesagt, wird nach Handelsgebrauch ein bei der quantitativen Bestimmung gefundener Betrag an Invertzucker in einem Handelszucker nicht gesondert mit in die prozentische Zusammensetzung desselben eingestellt, sondern ist in dem für „organischen Nichtzucker“ sich berechnenden Betrage mit enthalten. Der Betrag für den gefundenen Invertzucker wird daneben für sich aufgeführt.

¹⁾ Zeitschrift 1886, S. 6; 1890, S. 439.

a) Qualitative Bestimmung.

Bei ihrer Ausführung wird bezüglich der Menge der zuckerhaltigen Substanz und der Fehlingschen Lösung sowie der Dauer des Kochens genau so verfahren wie bei den quantitativen Bestimmungen. (10 g Zucker in 50 ccm Wasser gelöst, oder, wenn vorhanden, 38,4 ccm der Polarisationsflüssigkeit, mit Wasser auf 50 ccm verdünnt, werden mit 50 ccm frisch gemischter Fehlingscher Lösung 2 Minuten lang in einem Becherkolben von 250 ccm Fassungsraum gekocht.) Ergibt sich dabei keine oder eine offensichtlich nicht wägbare Ausscheidung von rotem Kupferoxydul, so ist auf Abwesenheit von Invertzucker zu erkennen¹⁾.

Ist Invertzucker zugegen, so kann seine Bestimmung, ähnlich wie bei der Inversionsmethode S. 106 u. 116 angegeben, gewichtsanalytisch oder maßanalytisch (volumetrisch) erfolgen.

b) Quantitative gewichtsanalytische Bestimmung
[Methode Herzfeld²⁾].

Die Ausführung der Untersuchung ist eine verschiedene, je nachdem der zu untersuchende Zucker über oder unter 1 Proz. Invertzucker enthält, und richtet sich nach dem Ausfall nachstehender Vorprüfung:

Man löst in einer Porzellanschale oder einer weiten Reagenzröhre 5 g Zucker in 20 ccm heißen Wassers, oder nimmt, wenn vorhanden, 20 ccm Polarisationsflüssigkeit, fügt 12 ccm frisch gemischter Fehlingscher Lösung hinzu, mischt gut und kocht 2 Minuten lang. Bleibt nach dem Absitzen des entstandenen roten Niederschlages die Flüssigkeit blau oder gibt sie, filtriert, mit einer durch Essigsäure angesäuerten Lösung von gelbem Blutlaugensalz eine braune Fällung (von Ferrocyanokupfer), so enthält der Zucker unter, oder doch nicht wesentlich über 1 Proz. Invertzucker, und man verfährt dann nach Vorschrift I; zeigt sich aber die Flüssigkeit völlig entfärbt, oder tritt die gedachte Kupferreaktion nicht ein, so ist Vorschrift II anzuwenden.

¹⁾ Die mehrerwähnten österreichischen „Beschlüsse“ schreiben vor: „Der qualitative Nachweis des Invertzuckers ist mit Soldainischem Reagens vorzunehmen, wobei 10 g Zucker in 100 ccm Soldainischem Reagens zu lösen sind, worauf die Mischung durch 5 Minuten, vom Beginn des Kochens an gerechnet, gekocht wird.“ (Österr.-ungar. Zeitschrift 1912, S. 676.) Wegen Bereitung von Soldainis Reagens s. Anhang II. Nach den Beschlüssen der diesbezüglichen deutschen Sachverständigenkommission ist „die Verwendung der Soldainischen Lösung bei Handelsanalysen zu vermeiden“. (Zeitschrift 1890, S. 179, 439.)

²⁾ Beschluß der internationalen Kommission (Paris, 24. Juli 1900): „Die quantitative Bestimmung des Invertzuckers in Rohzuckern ist nach der Methode Dr. A. Herzfelds (Zeitschrift des Vereins für die Rübenzuckerindustrie des Deutschen Reiches 1886, S. 6 u. 7) auszuführen.“ (Zeitschrift 1900, S. 362.)

Vorschrift I. Man wägt 27,5 g Zucker genau ab, spült mit Wasser in ein 125-ccm-Kölbchen, löst, klärt mit Bleiessig usw. — genau wie zum Zwecke der Polarisierung (S. 123 u. f.) —, füllt bis zur Marke auf, mischt und filtriert.

In einen trockenen (oder, wenn naß, vorher mit einem Anteil des Filtrates ausgespülten) Maßkolben mit 100- und 110-Marke mißt man 100 ccm des Filtrates ab, fällt das überschüssig zugesetzte Bleisalz durch Zusatz von 10 ccm Natriumcarbonatlösung¹⁾ (bis zur zweiten Marke), mischt und filtriert abermals.

Trübe laufende Filtrate gießt man wiederholt auf das Filter zurück, bis sie klar erscheinen.

Von Zuckern, welche wegen ihrer Reinheit einer Klärung mit Bleiessig nicht bedürfen, löst man 20,0 g zu 100 ccm Flüssigkeit, mischt und filtriert²⁾.

50 ccm des auf die eine oder andere Weise erhaltenen Filtrates = 10,0 g der ursprünglich abgewogenen Zuckermenge werden in einen Becherkolben von 250 ccm Fassungsraum pipettiert, mit 50 ccm frisch gemischter Kupferlösung versetzt und nun genau nach der S. 107 gegebenen Vorschrift erhitzt. Die eigentliche Kochdauer, die man von dem Zeitpunkt an rechnet, wo Blasen nicht nur aus der Mitte, sondern auch an den Wandungen des Gefäßes aufsteigen, wird auf genau zwei Minuten bemessen, worauf die Hinzufügung von 100 ccm kalten Wassers und sofortige Filtration, entweder durch ein Papierfilter oder eine Asbeströhre erfolgt.

Der nach stattgehabter Reduktion (S. 111 u. f.) durch die Schlußwägung ermittelte Betrag an Kupfer läßt in nachstehender Tafel X die ihm entsprechende Menge Invertzucker ohne weitere Rechnung ablesen, und zwar gleich in Prozenten des untersuchten Zuckers³⁾. Die Reduktion des aus der Fehlingschen

¹⁾ Von einer Verwendung von Natriumsulfat zur Entbleiung der Zuckerlösungen, wie sie früher hier und da üblich war, soll nach einem Beschluß der deutschen Handelschemiker ganz abgesehen werden. Zeitschrift 1914, I, S. 102.

²⁾ Ist der Zucker bereits polarisiert und, wie üblich, mit Bleiessig geklärt worden, so kann man auch nach den österreichischen Beschlüssen [s. S. 146, Anm. 1)] 76,9 ccm der Polarisationsflüssigkeit abmessen, in einem 100-ccm-Kolben mit einer gesättigten Lösung von Natriumsulfat bis zur Marke versetzen, durchschütteln, filtrieren, und vom Filtrat 50 ccm (= 10 g Substanz) zur Analyse verwenden.

³⁾ Da reiner Rohrzucker sowie invertzuckerfreie Rübenzucker bei vorstehender Behandlung erwiesenermaßen stets geringe Mengen (bis 25 mg) Kupfer finden lassen, die quantitative Bezifferung sehr geringer Mengen von Invertzucker aber aus den obenerwähnten Ursachen auf vorläufig nicht zu überwindende Schwierigkeiten stößt, so war vereinbart worden (Zeitschrift 1890, S. 441), daß bei einem Befunde von Kupfer unter 50 mg (aus 10,0 g Zucker) auf Abwesenheit von Invertzucker zu schließen und in dem betreffenden Atteste anzugeben sei: „Invertzucker quantitativ nicht bestimmbar.“

In den „Schlußscheinbedingungen des Deutschen Zuckerexportvereins zu Magdeburg, gültig vom 1. Mai 1909 an“, be-

Tafel X¹⁾

zur Berechnung des Prozentgehaltes an Invertzucker bei Gegenwart von Rohrzucker aus dem gefundenen Kupfer und Anwendung von 10 g Substanz.

Kupfer mg	Invertzucker Proz.	Kupfer mg	Invertzucker Proz.	Kupfer mg	Invertzucker Proz.
50	0,05	120	0,40	185	0,76
55	0,07	125	0,43	190	0,79
60	0,09	130	0,45	195	0,82
65	0,11	135	0,48	200	0,85
70	0,14	140	0,51	205	0,88
75	0,16	145	0,53	210	0,90
80	0,19	150	0,56	215	0,93
85	0,21	155	0,59	220	0,96
90	0,24	160	0,62	225	0,99
95	0,27	165	0,65	230	1,02
100	0,30	170	0,68	235	1,05
105	0,32	175	0,71	240	1,07
110	0,35	180	0,74	245	1,10
115	0,38				

Tritt dieses z. B. bei Anwendung von 6 ccm Zuckerlösung ein (0,6 g Zucker + 5,0 ccm Kupferflüssigkeit), so würde demnächst auch das Zehnfache, also auf 50 ccm Kupferflüssigkeit 6,0 g Zucker zur Fällung kommen dürfen; bleibt jedoch die Mischung von 5 ccm Kupferlösung und nur 4 ccm Zuckerlösung (0,4 g Zucker) noch blau, so darf man zur Analyse auch nicht mehr als 4,0 g Zucker verwenden.

Bei Ausführung der Untersuchung verfährt man zunächst genau, wie bei I angegeben, löst 27,5 g Zucker in einem 125-ccm-Kölbchen und prüft zunächst mittels eines hineingeworfenen kleinen Stückchens Lackmuspapier, ob die Lösung sauer oder alkalisch. Im letzteren Falle ist sie durch Zusatz einiger Tropfen Essigsäure zu neutralisieren und dann erst mit einer Auflösung von neutralem essigsäuren Blei zu klären²⁾. Man füllt dann mit Wasser bis zur Marke, mischt und filtriert. Von diesem Filtrat aber verwendet man nicht, wie dort, 100 ccm, sondern bringt mittels der Pipette je nach dem Ausfall der Vorprüfung 80, 60, 40, 20 oder 10 ccm Flüssigkeit (je 17,6, 13,2, 8,8, 4,4, 2,2 g Zucker enthaltend) in einen Maßkolben mit 100- bzw. 110-Marke, fügt Wasser bis zur ersten, Natriumcarbonatlösung bis zur zweiten Marke hinzu, mischt und filtriert. 50 ccm dieses Filtrats (je nach der stattgehabten Ab-

¹⁾ Herzfeld, Zeitschrift 1885, S. 967.

²⁾ Man vergleiche die Bemerkung unter S. 124.

messung entweder 8, 6, 4, 2 oder 1 g Zucker enthaltend) werden nun im Becherkolben mit 50 ccm frisch gemischter Fehlingscher Kupferlösung in bekannter Weise zwei Minuten lang gekocht; der Niederschlag wird filtriert, reduziert und gewogen.

Tafel XI¹⁾.

Rechnungsfaktoren bei Bestimmung von mehr als 1 Proz. Invertzucker im Zucker.

Verhältnis von Rohrzucker zu Invertzucker (<i>R</i> : <i>J</i>)	Annähernde absolute Menge Invertzucker (<i>Z</i>)						
	200 mg	175 mg	150 mg	125 mg	100 mg	75 mg	50 mg
0 : 100	56,4	55,4	54,5	53,8	53,2	53,0	53,0
10 : 90	56,3	55,3	54,4	53,8	53,2	52,9	52,9
20 : 80	56,2	55,2	54,3	53,7	53,2	52,7	52,7
30 : 70	56,1	55,1	54,2	53,7	53,2	52,6	52,6
40 : 60	55,9	55,0	54,1	53,6	53,1	52,5	52,4
50 : 50	55,7	54,9	54,0	53,5	53,1	52,3	52,2
60 : 40	55,6	54,7	53,8	53,2	52,8	52,1	51,9
70 : 30	55,5	54,5	53,5	52,9	52,5	51,9	51,6
80 : 20	55,4	54,3	53,3	52,7	52,2	51,7	51,3
90 : 10	54,6	53,6	53,1	52,6	52,1	51,6	51,2
91 : 9	54,1	53,6	52,6	52,1	51,6	51,2	50,7
92 : 8	53,6	53,1	52,1	51,6	51,2	50,7	50,3
93 : 7	53,6	53,1	52,1	51,2	50,7	50,3	49,8
94 : 6	53,1	52,6	51,6	50,7	50,3	49,8	48,9
95 : 5	52,6	52,1	51,2	50,3	49,4	48,9	48,5
96 : 4	52,1	51,2	50,7	49,3	48,9	47,7	46,9
97 : 3	50,7	50,3	49,8	48,9	47,7	46,2	45,1
98 : 2	49,9	48,9	48,5	47,3	45,8	43,3	40,0
99 : 1	47,7	47,3	46,5	45,1	43,3	41,2	38,1

Vor Benutzung der hierher gehörenden Umrechnungstafel XI ist zunächst das gegenseitige Mengenverhältnis von Rohrzucker zu Invertzucker, *R* : *J*, auszumitteln, welches in dem zur Untersuchung vorliegenden Zuckermuster besteht; denn es ist, wie schon oben betont wurde, die Fällung von Kupferoxydul ihrer Menge nach abhängig von der Menge des gleichzeitig in der Lösung vorhandenen Rohrzuckers, der sich dementsprechend an der Reduktion beteiligt.

Die Berechnung erfolgt durch nachstehende Formeln, in welchen *Cu* die Menge des gewogenen Kupfers bedeutet, *p* die des angewandten Zuckers und *Pol.* den Betrag der Polarisation desselben.

¹⁾ Von Meißl und Hiller, Zeitschrift 1889, S. 735.

Z dient zum Hinweis auf die senkrechten Spalten, $R:J$ zum Hinweis auf die wagerechten Spalten der nebenstehenden Tafel XI.

1. $\frac{Cu}{2} = Z$, annähernde absolute Menge Invertzucker¹⁾,
2. $\frac{100 \times Z}{p} = Y$, annähernde prozentische Menge Invertzucker,
3. $\frac{100 \times Pol.}{Pol. + Y} = R$, Verhältniszahl für den Rohrzucker,
4. $100 - R = J$, Verhältniszahl für den Invertzucker,

mithin $R:J =$ Verhältnis von Rohrzucker zu Invertzucker. Die so gefundenen Zahlenwerte lassen aus der Tafel einen Faktor F finden, welcher zu der Schlußrechnung dient:

5. $\frac{Cu}{p} \times F =$ richtige Prozente Invertzucker.

Beispiel 26. Ein stark invertzuckerhaltiges Nachprodukt polarisierte 90,1 ($Pol.$); bei der Vorprüfung blieb die Mischung von 6,0 ccm Zuckerlösung mit 5,0 ccm Kupferlösung noch deutlich blau, wonach demnächst also 60 ccm Filtrat zur Fällung zu nehmen waren, welche 6,0 g Zucker (p) enthielten und bei der Schlußwägung 0,242 g Kupfer (Cu) lieferten. Die Einstellung dieser Zahlen in obenstehende Formeln gibt folgende Werte:

1. $\frac{0,242}{2} = 0,121 = Z$,
 2. $\frac{100 \times 0,121}{6} = 2,01 = Y$,
 3. $\frac{100 \times 90,1}{90,1 + 2,01} = 97,8 = R$,
 4. $100 - 97,8 = 2,2 = J$,
- mithin $R:J = 97,8:2,2$.

¹⁾ Die Zersetzung der Fehlingschen Kupferlösung durch die Lösung reduzierender Zuckerarten läßt sich durch chemische Formeln nicht ausdrücken, da sich die Reaktion nicht mit stöchiometrischer Gesetzmäßigkeit vollzieht und die Zersetzungsprodukte je nach den begleitenden Umständen, wie schon S. 145 hervorgehoben wurde, der Menge nach verschieden ausfallen.

Dagegen ist durch zahlreiche Versuche festgestellt worden, daß die Menge des Invertzuckers annähernd gleich ist der Hälfte der Kupfermenge, welche bei dem Kochen mit Fehlingscher Lösung in Form von Kupferoxydul ausgeschieden wird. Daher der Ausdruck $\frac{Cu}{2}$ in obiger Formel. (Hiller, Zeitschrift 1889, S. 736. Wein, Tabellen zur quantitativen Bestimmung der Zuckerarten, 1888.) So entsprechen z. B. 98 mg $Cu = 50,0$ mg Invertzucker, 120 mg $Cu = 61,5$ mg, 180 mg $Cu = 93,2$ mg Invertzucker usw.

Das diesem Zahlenverhältnis 97,8 zu 2,2 am nächsten kommende Verhältnis in der mit $R:J$ überschriebenen, ersten, senkrechten Spalte der Tafel XI ist das vorletzte, nämlich 98:2, während dem in Formel 1 für Z gefundenen Werte 0,121 die in der obersten Querspalte der Tafel befindliche Zahl 0,125 am nächsten steht. Der Schnittpunkt der betreffenden beiden Spalten läßt als Faktor F die Zahl 47,3 ablesen, welche in die Formel 5 eingestellt:

$$5. \frac{0,242}{6} \times 47,3 = 1,90 \text{ Prozent Invertzucker}$$

als richtigen Wert ergibt.

Es stehen bisweilen zur Untersuchung nur so kleine Muster zu Gebote, daß die zur Bestimmung des Invertzuckers nach Herzfelds Methode erforderliche Menge Substanz nicht zur Verfügung bleibt.

Für solche Fälle hat Baumann¹⁾ auf Grund sorgfältiger Versuche die Tafel XII berechnet, welche die Verwendung von nur 5 g Zucker gestattet.

Tafel XII

zur Berechnung des Prozentgehaltes an Invertzucker bei Gegenwart von Rohrzucker aus dem gefundenen Kupfer bei Anwendung von 5 g Substanz. (Von Baumann.)

Kupfer mg	Invertzucker Proz.	Kupfer mg	Invertzucker Proz.	Kupfer mg	Invertzucker Proz.
(35)	(0,04)	135	1,10	230	2,16
40	0,09	140	1,15	235	2,21
45	0,14	145	1,21	240	2,27
50	0,19	150	1,26	245	2,33
55	0,25	155	1,31	250	2,39
60	0,30	160	1,37	255	2,44
65	0,35	165	1,42	260	2,50
70	0,40	170	1,48	265	2,56
75	0,45	175	1,54	270	2,62
80	0,51	180	1,59	275	2,68
85	0,56	185	1,65	280	2,74
90	0,61	190	1,70	285	2,79
95	0,66	195	1,76	290	2,85
100	0,72	200	1,82	295	2,91
105	0,77	205	1,87	300	2,97
110	0,83	210	1,93	305	3,03
115	0,88	215	1,98	310	3,09
120	0,93	220	2,04	315	3,15
125	0,99	225	2,10	320	3,21
130	1,04				

¹⁾ Zeitschrift 1892, S. 824.

Ist ihre Benutzung geboten, so löst man 10,42 g Zucker mit Wasser in einem Maßkölbchen zu 50 ccm, klärt mit Bleiessig, füllt zur Marke, mischt und filtriert durch ein kleines Filter. Vom Filtrat pipettiert man 40 ccm in einen 50-ccm-Kolben, setzt Natriumcarbonatlösung bis zur Marke hinzu, mischt und filtriert wieder. Von diesem Filtrat pipettiert man 30 ccm (= 5 g) in einen Becherkolben, fügt 20 ccm Wasser und 50 ccm Fehlingscher Lösung hinzu und verfährt im übrigen genau nach Vorschrift I. Auch diese Tafel XII läßt, wie jene auf S. 149, ohne jede weitere Berechnung aus dem ermittelten Kupferbetrage den Prozentgehalt an Invertzucker in der untersuchten Substanz ablesen.

Ist eine Klärung mit Bleiessig nicht erforderlich, so löst man 5 g des Zuckers in 50 ccm Wasser, setzt 50 ccm Fehlingscher Lösung hinzu und verfährt wie vorstehend. Ist der Zucker trüblöslich, so löst man 10 g in einem 50-ccm-Kolben in Wasser, füllt zur Marke, schüttelt, filtriert und benutzt 25 ccm des Filtrats mit 25 ccm Wasser.

c) Maßanalytische (volumetrische) Bestimmung oder Titriermethode.

Für Betriebe, in denen sehr viele Invertzuckerprüfungen vorgenommen werden, wie z. B. bei der Verarbeitung von Zuckerrohr und Kolonialzuckern, ist die maßanalytische Bestimmung des Invertzuckers¹⁾ ihrer Schnelligkeit und Einfachheit wegen vorzuziehen. Sie beruht auf demselben Grundsatz wie die gleichartige Bestimmung des Rohrzuckers (S. 116), nur wird selbstverständlich hier die nicht invertierte Lösung der Zucker verwendet.

Die Titerstellung der Fehlingschen Lösung geschieht in gleicher Weise wie S. 116 angegeben, mit einer durch Inversion reinsten Zuckers hergestellten Invertzuckerlösung. Da die Titration nur mit solchen Zuckerlösungen ausgeführt werden soll, welche nicht mehr als 1 g Invertzucker in 100 ccm der Lösung enthalten, so ist von vornherein auf eine richtige Verdünnung der zu prüfenden Zuckerlösung Bedacht zu nehmen. In den meisten Fällen wird man bereits in der Natur und Beschaffenheit der zu prüfenden Zucker bzw. im Ausfall einer qualitativen Vorprüfung (nach S. 146) einen Anhaltspunkt finden. In zweifelhaften Fällen oder bei invertzuckerreichen Produkten wird am einfachsten eine annähernde Titration einer nach Gutdünken hergestellten Lösung Auskunft über die demnächst stattzufindende Verdünnung geben.

1. Invertzucker unter 1 Proz.

Man wäge auf einem Trierblech oder, bei flüssigen Substanzen, in einer Neusilberschale (s. weiter hinten) 55 g der zu untersuchenden Substanz ab und bringe sie mit Hilfe eines Trichters durch Spritz-

¹⁾ Richtiger „reduzierenden Zuckers“ (vgl. S. 13), im Auslande gewöhnlich als Glykose bezeichnet.

flasche oder Auflösen in Wasser und Nachspülen verlustlos in einen 250-cm-Kolben, löse, kläre, wenn erforderlich, mit neutralem Bleiacetat¹⁾, fülle zur Marke, schüttele und filtriere durch ein trockenes Faltenfilter in ein trockenes Glas. Vom Filtrat fülle man 200 ccm in einen Kolben mit Doppelmarke 200/220 ccm²⁾, fälle den Bleiüberschuß durch eine konzentrierte Lösung von Natriumcarbonat und fülle auf 220 ccm, schüttele und filtriere nach dem Absetzen des Niederschlages wiederum. Bei Substanzen, welche einer Klärung mit Bleiessig nicht bedürfen, wäge man 20 g ab und löse in einem Kolben zu 100 ccm. 1 ccm dieser Lösungen enthält 0,2 g ursprünglicher Substanz.

Nun pipettiere man mit Hilfe einer sehr genauen Pipette je 10 ccm der blauen und ebensoviel der weißen Fehlingschen Lösung in eine tiefe Porzellanschale, verdünne mit etwa 50 ccm Wasser, erhitze zum Sieden und lasse aus einer Bürette die Zuckerlösung in Absätzen unter stetigem Umrühren so lange zufließen, bis die blaue Farbe der Flüssigkeit verschwunden ist und ein Tropfen davon in einer auf einem Stück Fließpapier befindlichen, mit Essigsäure angesäuerten Lösung von Ferrocyankalium keine rote Färbung mehr hervorruft (vgl. S. 117). Die verbrauchte Anzahl Kubikzentimeter der Zuckerlösung enthält die dem Titer der Fehlingschen Lösung entsprechende Menge Invertzucker (vgl. S. 118).

Beispiel 27. Der Titer der Fehlingschen Lösung sei wie S. 119 im Beispiel 21 angegeben, für 50 ccm = 0,2430 Invertzucker. Da im vorliegenden Falle nur insgesamt 20 ccm der ersten verwendet wurden, entsprochen sie nach dem Ansatz

$$50 : 0,243 = 20 : x$$

$$x = 0,0972$$

nur 0,0972 g Invertzucker, welche auch in der verbrauchten Menge Zuckerlösung enthalten sind. Letztere sei 48,8 ccm und enthält also $48,8 \times 0,2 = 9,76$ g. Demnach enthält der Zucker nach dem Ansatz

$$9,76 : 0,0972 = 100 : x$$

$$x = 0,996$$

0,996 Proz. Invertzucker.

2. Invertzucker über 1 Proz.

Die Auflösung und Vorbereitung der Substanz geschieht in derselben Weise und mit denselben Mengen wie eben beschrieben, aber unter Anwendung von 50 ccm Fehlingscher Lösung (je 25 ccm der blauen und weißen). Aus der Menge der zu einem vorläufigen annähernden Versuche verbrauchten Zuckerlösung läßt sich dann die Verdünnung der Zuckerlösung berechnen, welche zur Ein-

¹⁾ Vgl. Anmerkung S. 124.

²⁾ Steht ein solcher Maßkolben nicht zur Verfügung, so pipettiere man 200 ccm in einen gewöhnlichen Kolben und füge 20 ccm der Natriumcarbonatlösung unter Umschütteln hinzu.

haltung der Vorschrift einer Konzentration von etwa 1 Proz. Invertzucker nötig ist.

Beispiel 28. Zur völligen Zersetzung der 50 ccm Fehlingscher Lösung seien erstmalig 12,4 ccm der Zuckerlösung obiger Konzentration = $12,4 \times 0,2 = 2,48$ g Substanz verbraucht, was nach dem Ansatz

$$2,48 : 0,243 = 100 : x$$

entspricht.

$$[x = 9,8 \text{ Proz.}]$$

Um nun zum endgültigen Versuch eine Lösung mit etwa 1 Proz. Invertzucker herzustellen, ist anzusetzen:

$$9,8 : 100 = 1 : x,$$

und man erhält $x = 10,2$ als Verdünnungsgrad der ursprünglichen Lösung, d. h. letztere ist annähernd auf das 10,2fache oder rund 10fache zu verdünnen.

Man entleere jetzt die Bürette, vereinige die darin enthaltene Restmenge der Zuckerlösung mit der Hauptmenge der geklärten Lösung, entnehme dieser einen bestimmten Teil, z. B. 50 ccm, mit der Pipette, und verdünne auf das Zehnfache, also auf 500 in einem $\frac{1}{2}$ Liter-Kolben, schüttele tüchtig um, spüle die gebrauchte Bürette mehrmals mit kleinen Anteilen dieser Lösung tüchtig aus und wiederhole den Versuch.

Beispiel 29. Zur Zersetzung von 50 ccm Fehlingscher Lösung seien nun 126,5 ccm der Zuckerlösung verbraucht, von der jeder Kubikzentimeter jetzt auch den zehnten Teil Substanz, nämlich 0,02 g, also zusammen $126,5 \times 0,02 = 2,530$ g, enthält. Nach dem Ansatz

$$2,530 : 0,243 = 100 : x$$

erhält man $x = 9,486$ Proz. Invertzucker.

E. Bestimmung des Raffinosegehaltes.

Falls der zu untersuchende Zucker verdächtig ist, Raffinose zu enthalten (vgl. S. 129) (namentlich in Produkten der Melasse-Entzuckerungsverfahren) und dadurch die Anwendung der optischen Inversionsmethode nach S. 103 erforderlich ist, so berechnet sich, wie dort angegeben, der Gehalt an Rohrzucker Z nach der Formel:

$$Z = \frac{(0,5124 P) - J}{0,8390},$$

und danach der Gehalt an Raffinoseanhydrid R nach der Formel:

$$R = \frac{P - Z}{1,852},$$

wobei P den Betrag der direkten Polarisation und J den Drehungsbetrag nach stattgehabter Inversion, auf das ganze Normalgewicht berechnet, bedeutet¹⁾.

¹⁾ Wegen des Vorzeichens von J in der Formel beachte man die Anmerkung auf S. 104.

Liegt ein Anlaß vor, die Raffinose nicht als Anhydrid, sondern als Hydrat aufzuführen, so lautet die betreffende Formel:

$$R = \frac{P - Z}{1,572}.$$

Die Zahl 1,852 ist der Betrag, um welchen das Drehungsvermögen des Raffinoseanhydrids, die Zahl 1,572 diejenige, um welche der Drehungsbetrag des Raffinosehydrats stärker ist als der des Rohrzuckers.

Ein Beispiel findet sich bereits auf S. 104, Nr. 19. Die Polarisation vor der Inversion P betrug daselbst $+ 94,5^{\circ}$, der Rohrzuckergehalt $Z = 90,6$ Proz. Mit Einstellung dieser Werte in die erstaufgeführte Formel erhält man:

$$R = \frac{94,5 - 90,6}{1,852} = 2,11 \text{ Proz. Raffinoseanhydrid,}$$

in gleicher Weise mit der letzteren Formel 2,48 Proz. Raffinosehydrat.

Bei stark durch andere Nichtzuckerstoffe verunreinigten Zuckern, namentlich aber bei Gegenwart größerer Mengen Invertzucker, wird die Bestimmung der Raffinose nach obengedachter Methode sehr unsicher.

Stellt sich die Notwendigkeit heraus, den Gehalt an Rohrzucker in einem stark invertzucker- und gleichzeitig raffinosehaltigen Handelszucker tunlichst genau bestimmen zu müssen — es könnte sich nur um Mischzucker oder um ein geringes Nachprodukt aus Melasse-Entzuckerungsanstalten handeln —, so ist nach 4, S. 196, zu verfahren, wo ein solches Bestimmungsverfahren für Melassen, bei welchen eine derartige Zusammensetzung sich bisweilen findet, ausführlich angegeben worden ist.

F. Bestimmung der Farbe.

Zur Bestimmung der Farbe der verschiedenen zuckerhaltigen Fabrikationsprodukte — wie zugleich auch zur Bestimmung der Entfärbungskraft der Knochenkohle — dient der Vergleich zweier Farben, deren eine eine unveränderliche „Normalfarbe“ ist, auf welche die der zu prüfenden Flüssigkeit bezogen wird.

Zu der im allgemeinen selten ausgeführten Bestimmung benutzt man das von Schmidt & Haensch verbesserte Farbenmaß von Stammer, Fig. 66, welches bei gleichmäßiger Handhabung brauchbare Ergebnisse in Form absoluter Zahlen gibt.

Der Apparat besteht aus dem unten durch eine farblose Glasscheibe geschlossenen, oben offenen und mit einem Ausguß versehenen röhrenförmigen Gefäße A , welches die zu prüfende Flüssigkeit aufzunehmen bestimmt ist, und dem ebenfalls unten durch farbloses Glas geschlossenen und in A verschiebbaren Tauchrohr B , durch dessen Hebung oder Senkung der in A befindlichen Flüssigkeit ein höherer oder niedrigerer Stand gegeben werden kann.

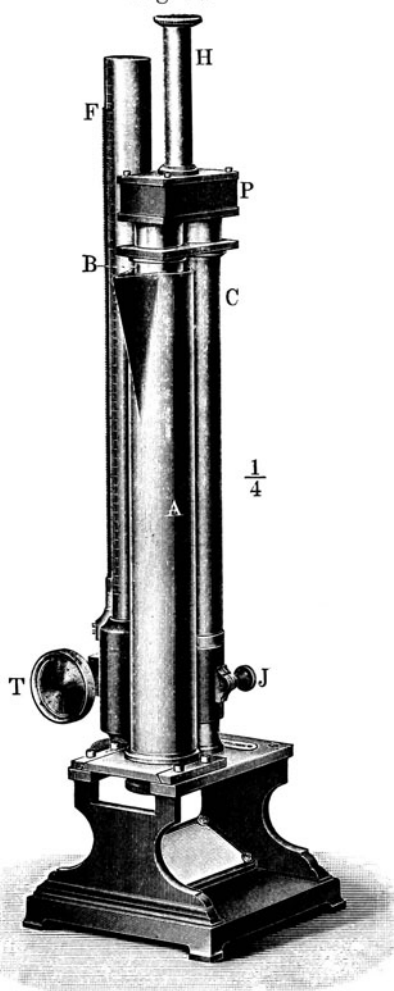
Neben diesem Tauchrohre *B* und durch die Farbenvergleichsvorrichtung *P* mit ihm fest verbunden und gemeinschaftlich mittels des seitlichen Triebes *T* auf und ab verschiebbar, befindet sich das Farbenglasrohr *C*, welches, leicht über eine feststehende, beiderseits offene Blendröhre gleitend, durch diese bei der Bewegung Führung erhält, während letztere zugleich auch die Ablendung des Lichtes bewirkt, wenn *C* in die Höhe geschraubt wird.

Hinter den beiden Doppelrohren steht eine starke Metallsäule *F*, welche die Zahnstange für den Trieb *T* und auf ihrer ganzen Höhe eine in Millimeter geteilte, unten mit 0 beginnende und oben mit etwa 300 endigende Skala trägt. Auf dieser Säule gleitet, durch den Trieb *T* gehalten und bewegt und den Bewegungsmechanismus einschließend, eine kräftige Metallhülse, mit der das Farbenglasrohr *C* bei *J* fest verschraubt ist und demnach, gemeinsam mit der Tauchröhre *B*, jeder Bewegung des Triebes aufwärts oder abwärts folgen muß. Ein auf der Metallhülse befestigter Zeiger, der sich mit ihr an der Skala entlang bewegt, dient zur Ablesung der vorgenommenen Höhenverschiebung.

Am Fuße des Apparates ist eine weiße Glasplatte angebracht, durch welche das Licht in passendem Winkel in die Rohre geworfen wird. Der obere, zur Beobachtung dienende Teil *P* ist mit einer optischen Vorrichtung derart versehen, daß die Gesichtsfelder beider Rohre *B* und *C*, durch das Fernrohr *H* betrachtet, sich als eine einzige, durch einen feinen Strich in zwei gleiche Hälften geteilte Kreisscheibe darstellen.

Die für den Apparat hergestellten Farbengläser, welche zum Vergleich mit den zu prüfenden Flüssigkeiten dienen und das Maß

Fig. 66.



für deren Färbung abgeben, bestehen aus Glasscheiben von einem ganz bestimmten gelben, durch physikalische Messungen festgelegten Farbenton. Die von zwei derartigen Glasscheiben hervorgerufene Färbung gilt als Normalfarbe und wird mit 100 bezeichnet. Außerdem sind dem Instrumente noch zwei einfache Farbegläser beigegeben, die einzeln an Stelle des Normalglases oder mit diesem zugleich benutzt werden können; man erhält so die halbe, andert-halb-fache oder doppelte Normalfarbe zur Benutzung bei sehr hellen oder sehr dunklen Flüssigkeiten.

Diese gefärbten Glasscheiben werden, je nach Bedarf, oben in das Rohr *C* eingelegt, und zu diesem Zwecke ist der Teil *P* abnehmbar. Steht der Zeiger bei *T* auf dem Nullpunkt der Skala, dann liegt die das Tauchrohr *B* verschließende Glasplatte genau auf der Verschußplatte des Gefäßes *A*, das eintretende Licht bleibt also, auch wenn in *A* eine gefärbte Flüssigkeit enthalten ist, durch diese unbeeinflußt und ungefärbt, die Höhe der Flüssigkeitsschicht zwischen *A* und *B* ist = 0. Beim Heben des Tauchrohres *B*, vermittelt Drehen von *T*, tritt aber die Flüssigkeit unter *B*, und mit der wachsenden, an der Skala ersichtlichen Höhe der Flüssigkeitsschicht wächst natürlich auch ihre Farbentiefe.

Beim Gebrauche des Apparates gibt man ihm eine solche Stellung, daß die weiße Glasplatte volles Licht erhält, füllt die zu prüfende Flüssigkeit, die völlig klar und zu diesem Zwecke sorgfältig filtriert sein muß, in das Gefäß *A*, legt das entsprechende Farbenglas in *C* ein, stellt das Fernrohr so, daß der die beiden Glasscheiben des Gesichtsfeldes trennende Strich dem Auge vollkommen deutlich erscheint und sucht dann durch Drehen an *T* unter fortwährendem Beobachten den Punkt, bei welchem die beiden Hälften des Gesichtsfeldes gleiche Färbung zeigen.

Die Höhe der Flüssigkeitsschicht wird dann an der Skala abgelesen. Man tut wohl, einige Male einzustellen und aus den Beobachtungen das Mittel zu nehmen.

Da die Farbe der Flüssigkeit im umgekehrten Verhältnis zu der Höhe der Schicht derselben steht, welche erforderlich ist, um eine bestimmte Farbe hervorzubringen, und diese letztere hier durch 100 ausgedrückt ist, so erhält man die Farbe der Flüssigkeit, indem man die abgelesene Millimeterzahl in 100 dividiert.

Die Reinigung des Instrumentes ist leicht zu bewerkstelligen. Werden mehrere Beobachtungen nacheinander ausgeführt, so genügt Ausgießen des Rohres *A* und dann ein Nachspülen mit den zu beobachtenden Flüssigkeiten selbst. Anderenfalls schraubt man das Rohr *B* so hoch, daß es über das Gefäß *A* hinausragt, dann läßt sich letzteres leicht seitlich aus einer Schienenführung seiner Bodenplatte herausziehen. Das Rohr *B* reinigt man am besten mit nassem Filtrierpapier.

Zur Ausführung der Untersuchung löst man von einem Zucker, dessen Gehalt an reinem Zucker durch die gewöhnliche

Polarisation vorher festgestellt war, eine bestimmte, einfache Menge, am geeignetsten 20,0 g, von sehr dunklen Zuckern entsprechend weniger, zu 100 ccm Flüssigkeit und ermittelt auf die angegebene Weise deren Farbe. Die berechnete Zahl bezieht man auf 100 Gew.-Tle. reinen Zuckers.

Beispiel 30. 20,0 g eines Rohzuckers von 90,5 Proz. Zuckergehalt sind zu 100 ccm Flüssigkeit gelöst, welche 16,0 an der Skala des Farbenmaßes anzeigte, also 16,0 mm Höhe bedurfte, um Farbengleichheit im Apparate zu bewirken. Die Farbe ist demnach:

$$\frac{100}{16,0} = 6,25.$$

Da der absolute Zuckergehalt der untersuchten Substanz 90,5 Proz. betrug, so enthalten die zur Prüfung verwendeten 20,0 g Rohzucker nach dem Ansatz:

$$\begin{aligned} 100 : 90,5 &= 20,0 : x, \\ x &= 18,1 \text{ g reinen Zuckers.} \end{aligned}$$

Zur Berechnung der gefundenen Farbenzahl auf 100 Gew.-Tle. reinen Zuckers ist anzusetzen:

$$\begin{aligned} 18,1 : 6,25 &= 100 : x, \\ x &= 34,5 \text{ Proz.,} \end{aligned}$$

welche Zahl also die Farbe des untersuchten Rohzuckers für 100 Tle. darin enthaltenen reinen Zuckers ausdrückt.

G. Prüfung auf schweflige Säure.

Die schweflige Säure (Schwefeldioxyd) dient bekanntlich in der Zuckerfabrikation im wesentlichen als ein Bleichmittel für dunkle Säfte, welche zu diesem Zwecke mit der gasförmigen Säure, ähnlich wie mit Kohlensäure „saturiert“ werden¹⁾. Bei diesem Verfahren entstehen in den Säften gewisse Mengen schwefligsaurer Salze, welche, schwer löslich, zum größten Teile sich ausscheiden, jedoch zu kleinen Anteilen in ihnen verbleiben und sich schließlich auch in den dargestellten Zuckern vorfinden können. Der Nachweis so stattgehabter „Schwefelung“ wird bisweilen gefordert.

Man verwendet 10 bis 15 g Zucker, löst in einem kleinen Kolben mit etwa 25 ccm destilliertem Wasser, fügt einige Stückchen (0,3 bis 0,4 g) Magnesiumdraht²⁾ nebst 5 ccm reiner Salzsäure hinzu und hängt mittels eines lose aufgesetzten Korkes einen Streifen be-

¹⁾ Die schweflige Säure wird entweder als Gas im „Schwefelofen“ durch Verbrennung von festem Schwefel erzeugt, oder in durch Druck und Abkühlung verflüssigter Form im Kesselwagen als „flüssige“ schweflige Säure bezogen.

²⁾ Magnesium ist dem sonst hier benutzten Zink vorzuziehen, weil letzteres nicht selten schwefelhaltig ist und somit selbst Anlaß zur Bildung von Schwefelwasserstoff geben kann.

feuchtetes Bleipapier¹⁾ so in den Hals des Kolbens, daß er von der Flüssigkeit noch nicht berührt wird.

Ist schweflige Säure vorhanden, so wird sie durch die Salzsäure aus ihren Verbindungen freigemacht und setzt sich mit dem durch Magnesium und Salzsäure gleichzeitig entwickelten Wasserstoffgase sofort zu Wasser und Schwefelwasserstoffgas um; durch letzteres wird das Bleipapier unter Bildung von dunklem Schwefelblei mehr oder weniger gebräunt²⁾.

Bei Abwesenheit von schwefliger Säure tritt eine Bräunung des Bleipapiers nicht ein.

Bequemer noch ist der Nachweis mittels Jodsäurestärkepapiers, welches jedoch nicht lange haltbar ist und öfter frisch hergestellt werden muß. Man löst den Zucker wie vorhin in Wasser, setzt etwas verdünnte Schwefelsäure hinzu, hängt in den Hals des Becherkolbens ein Stückchen des befeuchteten Papiers und erwärmt den Kolben gelinde über einer kleinen Heizflamme. Schon Spuren von schwefliger Säure bewirken Bläuung, welche bei großen Mengen der Säure allmählich wieder verschwindet³⁾.

H. Bestimmung der Alkalität.

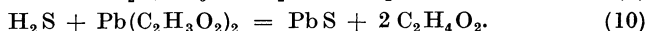
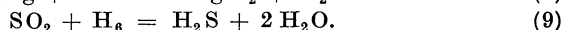
Unter Alkalität versteht man in der Zuckerfabrikation die alkalische Reaktion zuckerhaltiger Substanzen, ohne weitere Berücksichtigung, welche alkalischen Stoffe diese Eigenschaft verursachen.

Man mißt den Grad der Alkalität, indem man auf dem Wege des Titrierverfahrens diejenige Menge Säure bestimmt, welche zur Neutralisation der alkalischen Reaktion erforderlich ist.

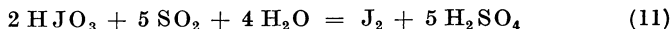
Die Alkalität der verschiedenen Fabrikationsprodukte wird durch die Oxyde und Kohlensäuresalze des Kaliums, Calciums und Ammoniums, welche letztere durch längeres Kochen allmählich ausgetrieben werden, bedingt und hervorgerufen, doch hat es sich in der Praxis eingeführt, die verwendete Menge der „Probesäure“ auf das Calciumoxyd allein zu beziehen und die Größe oder Stärke der Alkalität in Prozenten „Kalk“ auszudrücken. (In manchen Fällen, namentlich bei Alkalitätsbestimmungen von Melassen, wird dieselbe richtiger in Prozenten Kali angegeben.)

¹⁾ Mit Bleiacetatlösung getränktes und wieder getrocknetes Fließpapier (s. Anhang).

²⁾ Die Umsetzungen hierbei gehen nach folgenden Gleichungen vor sich:



³⁾ Bereitung im Anhang. Die Reaktionen verlaufen nach den Gleichungen:



und



Bei deutschen Handelsanalysen benutzt man als „Indikator“ ausschließlich Phenolphthalein¹⁾.

Von der Annahme ausgehend, daß nicht alkalische oder gar saure Zucker für die Zwecke der Raffination und des Exportes oder für längeres Lagern weniger geeignet sind als solche von alkalischer Reaktion, haben die am Zuckerhandel beteiligten Kreise Deutschlands in die „Bedingungen für den Handel mit Rohzucker“²⁾ die Bestimmung aufgenommen, daß „saure Reaktion (Indikator Phenolphthalein)“ zu einem Abzug bei der Wertbemessung der Ware berechtigten soll (s. weiter hinten unter Rendement).

Die im Laboratorium des Vereins der deutschen Zuckerindustrie ausgearbeitete Vorschrift zu dieser Prüfung auf Alkalität, zu deren Innehaltung die am Zuckerhandel beteiligten deutschen Handelschemiker sich verpflichtet haben, lautet zurzeit folgendermaßen:

Vorschrift für die Ausführung der Alkalitätsbestimmung für Rohzucker³⁾.

„Zur Ausführung der Alkalitätsbestimmung benötigt man einer Reihe von Flüssigkeiten, deren Herstellung zunächst beschrieben werden soll.

1. Eine konzentrierte Phenolphthaleinlösung.

„Eine konzentrierte Phenolphthaleinlösung wird hergestellt durch Lösen käuflichen Phenolphthaleins in 90proz. Alkohol, und zwar im Verhältnis 1 : 30.

Bei der Untersuchung sollen von dieser Lösung auf je 100 ccm Flüssigkeit zwei Tropfen genommen werden.

Das käufliche Phenolphthalein ist mehr oder weniger sauer reagierend, worauf jedoch keinerlei Rücksicht genommen wird. Die Phenolphthaleinlösung wird nicht neutral oder schwach alkalisch gemacht.

2. Das Lösungswasser.

„Zur Bereitung des Lösungswassers wird eine größere Menge frisch ausgekochten destillierten Wassers mit $\frac{1}{2000}$ seines Volumens

¹⁾ In Österreich-Ungarn ist nach den mehrerwähnten „Beschlüssen der österr.-ungar. Chemiker“ als Indikator Lackmus „entweder in frisch bereiteter, empfindlicher Lösung oder als frisches Lackmuspapier zu verwenden“ und genau anzugeben, ob der Zucker „alkalisch, sauer oder neutral reagiert“.

²⁾ „Bedingungen für den Handel mit Rohzucker. Revidiert vom Ausschusse des Vereins der deutschen Zuckerindustrie unter Zustimmung der beiden Abteilungen dieses Vereins sowie des Deutschen Zuckerexportvereins zu Magdeburg und des Vereins der am Zuckerhandel beteiligten Firmen in Hamburg am 8. Juni 1910.“

³⁾ Festgestellt in der Versammlung der Handelschemiker im Institut für Zuckerindustrie zu Berlin am 14. Mai 1907.

an Phenolphthaleinlösung (also z. B. 10 Liter Wasser mit 5 ccm der Phenolphthaleinlösung) versetzt und darauf mit Natronlauge so stark alkalisch gemacht, bis eine anhaltende deutliche Rotfärbung der Flüssigkeit eintritt. Da diese Rotfärbung nach ein bis zwei Tagen wieder verschwindet, soll man immer nur eine für einen solchen Zeitraum ausreichende Menge des Lösungswassers herstellen. Dasselbe muß jedoch immer mehrere Stunden vor dem Gebrauch bereitet worden sein.

3. Die Probesäure.

„Die Probesäure wird so eingestellt, daß 1 ccm derselben einer Kalkalkalität von 0,0001 entspricht. Man stellt die Lösung mit genügender Genauigkeit her, indem man 36 ccm $\frac{1}{1}$ -Normalschwefelsäure mit Wasser bis zu einem Volumen von 10 Liter verdünnt.

4. Die Probelaug.

„Als Probelaug dient Natronlauge, welche derartig verdünnt ist, daß, wie bei der Schwefelsäure, 1 ccm einer Kalkalkalität von 0,0001 entspricht. Für den vorliegenden Zweck genügt es, die entsprechend verdünnte Natronlauge gegen die, wie oben angegeben, bereitete Probesäure einzustellen.

Die Alkalitätsbestimmung.

„Für die Prüfung des Rohzuckers auf Alkalität wägt man sich einerseits 10 g Rohzucker ab, andererseits mißt man 100 ccm des schwach geröteten Lösungswassers, dessen Bereitung unter 2. beschrieben wurde, ab und neutralisiert dasselbe in einer weißen Porzellanschale zunächst möglichst genau bis zur Farblosigkeit mit der unter 3. beschriebenen Probesäure. Darauf setzt man so viel von der Probelaug hinzu, daß die Flüssigkeit wiederum schwach rötlich gefärbt erscheint.

Die Färbung soll jedoch nur so stark sein, daß sie unmittelbar vor dem Rohzuckerzusatz durch Zusatz eines Kubikzentimeters der Probesäure wieder zum Verschwinden gebracht werden kann.

Nummehr werden ohne Verzug die bereits vorher abgewogenen 10 g Rohzucker in der Flüssigkeit aufgelöst. Bleibt die Indikatorrotfärbung des Wassers beim Lösen des Zuckers bestehen oder wird sie stärker, so ist der Zucker alkalisch, verschwindet dieselbe, so ist er sauer.

In Zweifelsfällen überzeugt man sich durch Titrieren sowohl mit Probesäure als auch mit Probelaug, nach welcher Richtung der Farbenumschlag eintritt. Auch soll die Alkalitätsbestimmung in solchen Fällen unbedingt bei Tageslicht ausgeführt werden¹⁾.

¹⁾ Beschlußfassung der deutschen Handelschemiker zu Magdeburg am 28. März 1914. Zeitschrift 1914, I, S. 101.

Bei dunklen Zuckern genügen in der Regel 100 ccm des Lösungswassers nicht, es muß vielmehr so viel Wasser verwendet werden, bis die Zuckerlösung hell genug erscheint, um die Titration ausführen zu können. Dies soll jedoch nur dann geschehen, wenn es sich als unmöglich erweist, mit 100 ccm auszukommen.

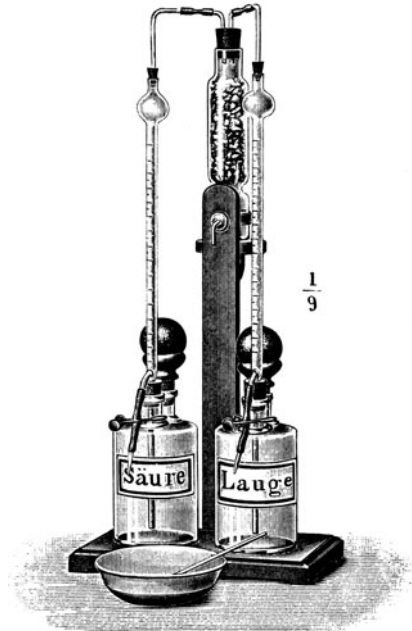
Schließlich sei ausdrücklich bemerkt, daß bei Anwendung dieser Methode die neutralen Zucker mit zu den alkalischen gerechnet werden.“

Zur Ausführung dieser Titrationen bedient man sich zweckmäßig eines Apparates, den Fig. 67 veranschaulicht. Zwei doppelt tubulierte Woulffsche Flaschen enthalten die Probesäure und die Probelaug. Durch einen Druck mit der Hand auf den der einen Öffnung aufgesetzten Gummiball steigen die Flüssigkeiten in die der anderen Öffnung eingefügten, in Zehntelkubikzentimetern geteilten Glasbüretten, welche am unteren Ende durch Gummischlauch, Glasspitze und Quetschhahn geschlossen sind. Das obere, zur Kugel erweiterte Ende ist mit einem Glasrohre verbunden, das in einen, beiden Büretten gemeinsam dienenden und mit grobkörnigem Natronkalk gefüllten Glaszylinder eintritt, der den Säuregehalt der Luft von den Titrierlösungen abhält. Beim Aufheben des Druckes stellen sich die Flüssigkeiten durch Rückfließen selbsttätig auf den Nullpunkt der Büretten ein. Durch Öffnen des Quetschhahnes füllt man zunächst den Gummischlauch und die Glasspitze mit der in der Bürette enthaltenen Flüssigkeit vollständig an, ehe man mit der Titration beginnt.

Die quantitative Bestimmung der Alkalität in fertigen, festen Zuckern wird selten erforderlich, während sie bei den Zwischenprodukten der Fabrikation eine sehr wichtige Stelle einnimmt und fortdauernd ausgeübt wird. Die Beschreibung und Erläuterung des bei dieser Untersuchung einzuschlagenden Verfahrens findet sich aus diesem Grunde erst im nächstfolgenden Abschnitte („Füllmasse“) eingehend behandelt.

Soll die Alkalität quantitativ bestimmt werden, so würde genau nach S. 175 u. f. zu verfahren sein, und zwar in einer Lösung, welche

Fig. 67.



genau 20 g, bei ganz schwachen Alkalitäten bis 50 g des zu prüfenden Zuckers enthält. Die Berechnung der gewonnenen Resultate und die Art ihrer Angabe ist den dort angeführten Beispielen genau entsprechend.

Berechnung des Rendements oder des Raffinationswertes.

Unter Rendement oder Raffinationswert versteht man die Zahl, welche angibt, wieviel an kristallisiertem Zucker bei der Raffinationsarbeit aus einem Rohzucker zu gewinnen oder „auszubringen“ ist.

Der im deutschen Handel zurzeit üblichen Rendementsberechnung liegt die Annahme zugrunde, daß bei der Raffinationsarbeit durch je 1 Gew.-Tl. der in den Rohzuckern enthaltenen löslichen Salze 5 Gew.-Tle. Rohrzucker am Kristallisieren verhindert und der Melasse zugeführt werden. Die „Bedingungen für den Handel mit Rohzucker“ (s. S. 161) schreiben u. a. folgendes vor:

„Die Ermittlung des Rendements findet in der Weise statt, daß von der Polarisation des Zuckers der fünffache Aschengehalt in Abzug gebracht wird. Mit Anwendung eines Melasseentzuckerungsverfahrens — Saccharatverfahren und Osmose — gewonnene Produkte erleiden einen Extraabzug von 1 Proz. Rendement — sofern sie bei der Anstellung nicht als solche bezeichnet sind¹⁾.“

„Zucker, welche 0,05 Proz. oder mehr Invertzucker zeigen, sind nicht als normale Lieferungsware zu betrachten, und hat der Käufer das Recht, solche zurückzuweisen. Versteht er sich aber zu deren Annahme, so ist er berechtigt, den Invertzucker fünfmal von dem Rendement zu kürzen; Invertgehalt unter 0,05 Proz. soll unberücksichtigt bleiben. Saure Reaktion (Indikator: Phenolphthalein) berechtigt zu einem Abzuge von 0,25 vom Rendement bei geringerem Invertgehalt als 0,05 Proz., und zwar auch bei 0 Invert.“

„Wird Basis maximal Rendement 92 gehandelt und nach dem Durchschnitt der beiden Analysen ein höheres Rendement geliefert, so tritt bei saurer Reaktion der Abzug von 0,25 Proz. von 92 ein.“

Beispiel 31. Bei einem Zucker von 94,5 Proz. Polarisation, 1,12 Proz. Asche und 0,11 Proz. Invertzucker würde ein Rendement von $94,5 - (1,12 \times 5) = 88,90$ sich berechnen, welches aber des vorhandenen Invertzuckers wegen noch um $0,11 \times 5 = 0,55$ gekürzt wird und somit auf 88,35 sich erniedrigt.

Besäße der Zucker auch saure Reaktion (Indikator: Phenolphthalein), so würde der Käufer berechtigt sein, das Rendement von 88,35 noch um 0,25 zu kürzen, so daß schließlich 88,10 als endgültige Zahl für des Rendement übrig bliebe.

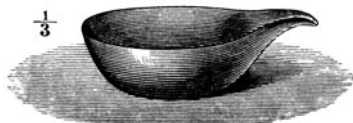
¹⁾ Der Grund zu dieser Maßnahme liegt, wie leicht ersichtlich, in dem Umstande, daß sogenannte „Melassezucker“ mehr oder weniger Raffinose enthalten können, welche letztere wegen ihrer hohen Rechtsdrehung die übliche einfache Polarisation zu hoch ausfallen lassen würde. Ist ein solcher Handelszucker aber bereits bei seiner Anstellung als „Melassezucker“ bezeichnet, so wird bei der Analyse nicht „Polarisation“, sondern „Zuckergehalt nach Berechnung mittels der Raffinoseformel“ verlangt und letztere Zahl bei der Rendementsberechnung herangezogen werden.

2. Füllmassen.

A. Bestimmung des Zuckergehaltes.

Von der Füllmasseprobe wird eine für alle Untersuchungen hinreichend große Menge in einer innen glasierten Porzellanreißschale mit Hilfe eines glasierten Pistills innig verrieben, bis die ganze Masse eine gleichmäßig salbenartige Beschaffenheit angenommen hat. Zum Abwägen des Normalgewichtes bedient man sich der in Fig. 68 abgebildeten Schale von Neusilber, tariert sie¹⁾ und bringt mit Hilfe eines Hornlöffels, Spatels oder Glasstabes die erforderliche Menge Substanz hinein, löst unter vorsichtigem Umrühren mittels eines kurzen Glasstäbchens, mit wenig heißem oder kaltem Wasser, und gießt den Inhalt der Schale ohne Verlust und unter sorgfältigem, wiederholtem Nachspülen in ein Maßkölbchen von 100 ccm Inhalt.

Fig. 68.



Durch weiteren Zusatz von Wasser und Umschwenken bewirkt man die völlige Lösung, nachdem man beim Zugeben des Wassers die dem Halse etwa anhängenden Teilchen vollständig hinabspülte.

War mit heißem Wasser gelöst, so kühlt man die Lösung zunächst ab, setzt erst dann 3 bis 5 ccm Bleiessig und Tonerdehydrat hinzu, füllt mit Wasser annähernd bis zur Marke, temperiert in einem Wasserbade auf Normaltemperatur, füllt mit Wasser genau bis zur Marke auf, schüttelt kräftig durch, filtriert und polarisiert, wie beim Zucker angegeben. Der Polarisationsbefund ergibt die Prozente Zucker.

Ist auf Invertzucker oder Raffinose Bedacht zu nehmen, so erfolgt Inversionspolarisation nach den S. 100 u. f. gegebenen Vorschriften, s. auch S. 195 u. f.

B. Bestimmung des Gehaltes an Wasser, Trockensubstanz und Nichtzucker.

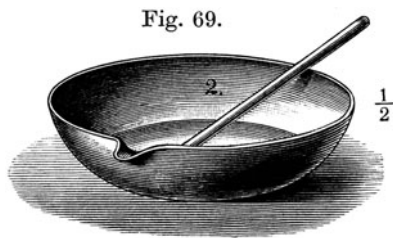
Bei Substanzen, welche, wie die vorliegende, eine zähe und strengflüssige Beschaffenheit besitzen, vermag man durch einfaches Erwärmen ein völliges Austrocknen nicht zu bewirken. Man muß

¹⁾ Zu der Neusilberschale wird gewöhnlich ein besonderes Tara-gewicht mitgegeben, welches genau deren Schwere besitzt. Da sich indessen bei längerem Gebrauche der Schale ihr Gewicht durch das Abreiben und Reinigen allmählich etwas vermindert, so muß ab und zu ein dementsprechendes Berichtigen des Gewichtsstückes stattfinden. Es befindet sich zu diesem Zwecke im Inneren des Gewichtsstückes unter dem abschraubbaren Griff ein kleines Stückchen Blei oder Stanniol, durch dessen Verkleinerung man den Gewichtsbetrag angemessen vermindern kann.

darauf bedacht sein, der auszutrocknenden Masse eine möglichst große Oberfläche zu geben, eine gewissermaßen poröse Beschaffenheit, um zu vermeiden, daß unter einer hart und undurchlässig gewordenen Kruste die Substanz im Inneren Feuchtigkeit zurückhält.

Man erreicht dies durch einen angemessenen Zusatz von reinem, eisenfreiem, ausgeglühtem, scharfem und grobkörnigem Quarzsande.

In ein trockenes, flaches Porzellanschälchen, Fig. 69, von etwa 8,5 cm Durchmesser und 2,3 cm Tiefe (bei mehreren gleichzeitigen Bestimmungen jedes Schälchen mit eingebrannter, laufender Nummer versehen), bringt man etwa 50,0 g



gewaschenen, staubfreien Quarzsand, welcher durch Erhitzen in einer Schale von aller Feuchtigkeit befreit worden. Man hält eine größere Menge davon in einem gut verschlossenen Glase vorrätig. Das sandgefüllte Schälchen enthält einen dünnen, 5 cm langen, an beiden Enden rund geschmol-

zenen Glasstab, worauf man das gemeinschaftliche Gewicht genau ermittelt. Von der zu untersuchenden Substanz fügt man 2 bis 3 g hinzu, bestimmt die Gewichtszunahme genau und bringt das so beschickte Schälchen eine Viertelstunde lang in den erwärmten, beim Zucker erwähnten, doppelwandigen Trockenschrank. Nach Verlauf dieser Zeit hat sich die Zuckermasse verflüssigt, zum Teil in den heißen Sand hineingezogen; man nimmt das Schälchen heraus, setzt es auf einen Bogen Glanzpapier und arbeitet mittels des Glasstäbchens den Sand und die zu trocknende Substanz so lange durcheinander, bis ein tunlichst gleichartiges, lockeres, unzusammenhängendes Gemisch entstanden. Der Glasstab verbleibt in der Masse, welche so viel Sand enthalten muß, daß sie niemals breiartig erscheint; etwa verstreute Sandkörnchen werden von dem Glanzpapier in das Schälchen zurückgebracht, und dieses wird nunmehr im Trockenschrank anhaltend einer Temperatur von 105 bis 110° C ausgesetzt. Bei zäheren Nachproduktfüllmassen empfiehlt es sich, nach dem Verreiben zunächst 2 Stunden lang bei etwa 70° C im Lufttrockenapparat vorzutrocknen und die völlige Trocknung im Vakuumtrockenschrank vorzunehmen.

Man trocknet 6 bis 8 Stunden, ehe man das im Exsikkator erkaltete Schälchen wägt, setzt nach dieser ersten Wägung das Trocknen noch 2 bis 3 Stunden fort und wägt abermals. Hat eine fernere Gewichtsabnahme stattgefunden, so muß man noch länger trocknen, bis endlich eine neue Wägung mit der vorhergegangenen übereinstimmt oder doch nur wenig — höchstens um 0,005 g — von ihr abweicht.

Beispiel 32.

Schälchen + Sand, Glasstab und Füllmasse . . .	82,831 g,
Schälchen + Sand und Glasstab	80,311 g,
	Füllmasse 2,520 g.
Nach sechstündigem Trocknen wog das Schälchen . . .	82,658 g,
„ siebenstündigem Trocknen	82,634 g,
„ neunstündigem Trocknen	82,632 g.
Mithin Schälchen vor dem Trocknen	82,831 g,
Dasselbe nach dem Trocknen	82,632 g,
	Verlust = Wasser 0,199 g.

$$2,520 : 0,199 = 100 : x,$$

$$x = 7,9 \text{ Proz. Wasser.}$$

Zieht man den Betrag der ermittelten Prozente Wasser von 100 ab, so erhält man die Trockensubstanz, in vorliegendem Falle also $100 - 7,9 = 92,1$ Proz. Trockensubstanz. Nach Abzug der Prozente Zucker und Wasser von 100 erhält man den Gesamtnichtzucker in Prozenten. Hätte die Füllmasse eine Polarisation von 84,1 ergeben, so würde sich eine Zusammensetzung von

84,1	Proz. Zucker,		
7,9	„ Wasser,		
8,0	„ Nichtzucker,		
100,0			

herausstellen.

Ein anderes, überaus schnell und einfach ausführbares Verfahren zur Bestimmung des Gehaltes an Wasser in Zuckerlösungen ist auf deren Eigenschaft gegründet, hindurchstrahlendes Licht je nach der Menge des aufgelösten Zuckers stärker oder schwächer zu brechen oder zu reflektieren¹⁾.

Zur Messung der Größe dieser Brechung — des Brechungsquotienten — stellt man die Lage der Grenzlinie der Totalreflexion fest zu den Flächen eines Doppelprismas, in welches das Licht aus der zu untersuchenden Flüssigkeit durch Brechung eintritt.

Der hierzu dienende Apparat ist das Abbesche Refraktometer von Carl Zeiss in Jena, dessen perspektivische Ansicht Fig. 70 in etwa halber natürlicher Größe gibt.

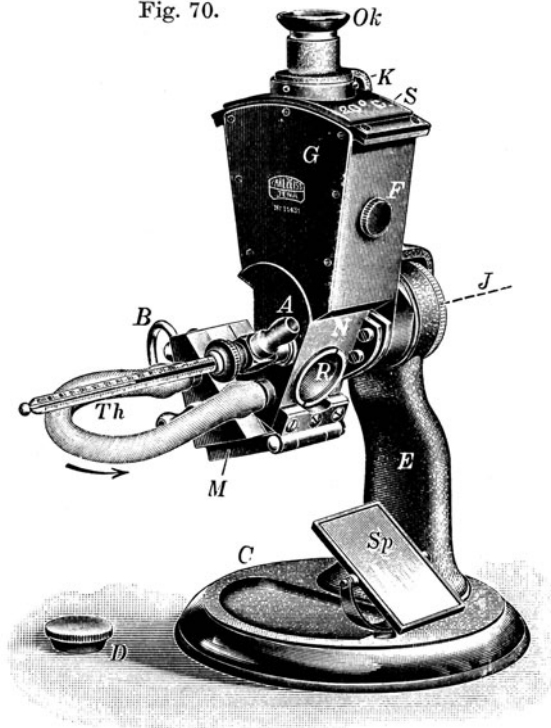
Ursprünglich ergab das Instrument in anderer Form nur den Brechungsindex der untersuchten Substanz, und aus besonderen

¹⁾ Die Bestimmungsmethode ist zuerst von Strohmer bearbeitet (Zeitschrift 1884, S. 256), später von Müller und Stolle (das. 1888, S. 91 und 1901, S. 335, 469), in neuerer Zeit und wesentlich vervollkommenet von Hugh Main (das. 1907, S. 1008 bis 1015), von v. Lippmann (Deutsche Zuckerindustrie 1908, S. 106 bis 108) und Lange (Zeitschrift 1908, S. 177 bis 198). Eine ausführliche Literaturangabe aber kann hier nicht gegeben werden, sie findet sich in der von der Firma Carl Zeiss herausgegebenen Beschreibung des Instrumentes.

Tafeln mußte der Wassergehalt entnommen werden. Den Bedürfnissen der Technik nach einer bequemeren Form Rechnung tragend, berechnete dann Schönrock¹⁾ ein neues „Zuckerrefraktometer“, welches die genannte Fabrik jetzt an Stelle des ersten in den Handel bringt, bei dessen Handhabung ohne Hilfe von Tafeln sich ohne weiteres die Prozente Trockensubstanz ablesen lassen.

Das Untergestell des Refraktometers besteht (Fig. 70) aus dem runden Fuß *C* und der als Handgriff ausgebildeten Säule *E*, die das Achsenlager *J* trägt. Auf dieser Kippachse ruht das Obergestell,

Fig. 70.



nämlich das Gehäuse *G* und das für sich drehbare Fernrohr, von dem die Abbildung nur das Okular *Ok* und den Bügel *K* zeigt. Beim Verschieben dieses Bügels *K* bewegt sich nicht nur das sichtbare Okular *Ok*, sondern innerhalb des Gehäuses *S* zugleich auch das Objektiv und das Kompensatorprisma. Das Doppelprisma *MN* und die Skala sind am Gehäuse *S* befestigt. Letztere befindet sich auf einem zylindrischen Glasstreifen, wird durch die Staubkappe *S'* bedeckt und ist von 0 bis 50 nach ganzen und von 50 bis 85 nach halben Prozenten Trockensubstanz geteilt. Das mittels Wasser-

¹⁾ Zeitschrift 1914, II, S. 10. Dasselbst auch die Erklärung der Optik.

spülung heizbare Doppelprisma MN ist in der Abbildung aufgeklappt; das Temperierwasser fließt im Sinne des Pfeiles durch die Prismengehäuse und tritt bei A am Thermometer vorbei aus. Bei R befindet sich ein für gewöhnlich durch einen Deckel D verschlossenes Fenster, durch welches Licht bei der Messung mit reflektiertem Licht eintritt. Die Scheibe F kann herausgeschraubt werden und es ist sodann die Justiervorrichtung zur Berichtigung des Nullpunktes der Teilung zugänglich.

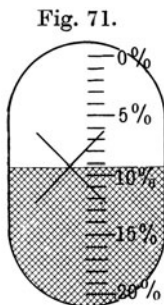
Zum Gebrauche des Instrumentes stelle man es so auf, daß die Säule E von dem Beobachter links steht; dann ist der Bügel B des aufklappbaren Prismas dem Beobachter zugewandt, der Spiegel Sp aber abgewandt. Man stellt das Instrument nahe am Fenster auf oder eine helle Lampe etwa $\frac{1}{2}$ m vom Spiegel entfernt. Die Lichtquelle soll so stehen, daß die Seitenflächen G des Instrumentes möglichst genau auf die Lichtquelle zeigen. Der Spiegel Sp soll alsdann das Licht von unten durch den Rahmen M in das Doppelprisma werfen, zu welchem Zwecke man das ganze drehbare Gehäuse passend neigen und den Spiegel nachstellen muß, was einige Übung erfordert.

Man stellt nun das Okular Ok , das mittels des Bügels K über die ganze Skala bewegt werden kann, zunächst auf den Nullpunkt der letzteren und regelt die Spiegelstellung so, daß der Anfang der Skala hell beleuchtet ist. Dann geht man durch Drehen am Bügel K zu höheren Skalenteilen und rückt mit dem Spiegel nach; wenn nötig, dreht man das ganze Gehäuse um seine Achse J . Die Mitte des Gesichtsfeldes muß immer hell bleiben; schließlich erscheint dieses durch eine dem Streifen der Skala parallel laufende Grenze abgeschnitten, jenseits davon mehr oder weniger dunkel. Durch geringe Neigung des Spiegels prüft man die Helligkeit des Gesichtsfeldes, wobei die Grenzlinie unverrückt stehen bleibt.

Man öffnet nun mittels des Bügels B das Doppelprisma und klappt es soweit auf, daß man auf das nun sichtbare matt geschliffene Prisma einige Tropfen des zu untersuchenden Saftes mittels eines gut abgerundeten Glasstabes bringen kann; alsdann schließt man das Doppelprisma sorgfältig. Es empfiehlt sich dafür zu sorgen, daß die zu prüfende Substanz schon vor dem Einbringen in das Refraktometer nahezu die Temperatur des Doppelprismas besitzt, damit die Grenzlinie sofort scharf erscheint und man möglichst bald mit der Beobachtung beginnen kann. Anderenfalls verdunstet aus den Lösungen mit der Zeit doch etwas Wasser.

Zur Temperierung auf Normaltemperatur $+ 20^{\circ} C$, läßt man aus einem mehrere Liter fassenden beliebigen Blechgefäß durch Rohr- oder Schlauchleitung, welche man mit dem am Doppelprisma angebrachten Stutzen verbindet, auf $+ 20^{\circ} C$ temperiertes Wasser durch das Prismengehäuse hindurch und bei A durch einen Schlauch wieder austreten, wozu man A mit einem Ableitungsschlauch verbindet.

Wenn das Thermometer *Th* konstante Temperatur angibt, dreht man am Bügel des Okulars so lange, bis die Grenze genau durch den Schnittpunkt des Fadenkreuzes geht, welches auf einem Glasplättchen im Führungsrohre des Okulars befestigt (Fig. 71) ist. Alsdann liest man ab, an welcher Stelle die Skala von der Grenze durchschnitten wird, wobei Bruchteile eines Intervalles geschätzt werden; die Ablesung liefert direkt die Prozente Trockensubstanz. Gleichzeitig ist die Anzeige des Thermometers zu notieren. In der nebenstehenden Figur würde man 9,3 Proz. ablesen.



Als Normaltemperatur gilt in der gemäßigten Zone $+20^{\circ}\text{C}$ für die Tropen $+28^{\circ}\text{C}$ ¹⁾. Weicht die Angabe des Thermometers von der auf dem Refraktometer eingravierten Normaltemperatur ab, so ist die abgelesene Prozentzahl mit Hilfe einer Korrekturtafel (XIII bzw. XIV) zu berichtigen.

Tafel XIII.
Temperaturkorrektur für das Normalmodell,
bezogen auf 20°C .

Temperatur $^{\circ}\text{C}$	Trockensubstanzgehalt in Prozenten									
	5	10	15	20	30	40	50	60	70	75
Von dem Trockensubstanzgehalte ist abzuziehen										
15	0,25	0,27	0,31	0,31	0,34	0,35	0,36	0,37	0,36	0,36
16	0,21	0,23	0,26	0,27	0,29	0,31	0,31	0,32	0,31	0,29
17	0,16	0,18	0,20	0,20	0,22	0,23	0,23	0,23	0,20	0,17
18	0,11	0,12	0,14	0,14	0,15	0,16	0,16	0,15	0,12	0,09
19	0,06	0,07	0,08	0,08	0,08	0,09	0,09	0,08	0,07	0,05
Zu dem Trockensubstanzgehalte ist hinzuzuzählen										
21	0,06	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07
22	0,12	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,15	0,14	0,14	0,14
23	0,18	0,20	0,20	0,21	0,21	0,21	0,23	0,21	0,22	0,22
24	0,24	0,26	0,26	0,27	0,28	0,28	0,30	0,28	0,29	0,29
25	0,30	0,32	0,32	0,34	0,36	0,36	0,38	0,36	0,36	0,37
26	0,36	0,39	0,39	0,41	0,43	0,43	0,46	0,44	0,43	0,44
27	0,43	0,46	0,46	0,48	0,50	0,51	0,55	0,52	0,50	0,51
28	0,50	0,53	0,53	0,55	0,58	0,59	0,63	0,60	0,57	0,59
29	0,57	0,60	0,61	0,62	0,66	0,67	0,71	0,68	0,65	0,67
30	0,64	0,67	0,70	0,71	0,74	0,75	0,80	0,76	0,73	0,75

¹⁾ Es werden zwei Modelle gebaut, „normales Modell“ und „Tropenmodell“.

Beispiel 33.

Bei 22° C seien gefunden 52 Proz. Trockensubstanz
 Korrektion + 0,15 „
 Berichtigter Prozentgehalt $\frac{52,15 \text{ Proz.}}{52,15 \text{ Proz.}} = 52,2 \text{ Proz.}$

Beispiel 34.

Bei 18° C seien gefunden 52 Proz. Trockensubstanz
 Korrektion - 0,16 „
 Berichtigter Prozentgehalt $\frac{51,84 \text{ Proz.}}{51,84 \text{ Proz.}} = 51,8 \text{ Proz.}$

Erscheint bei der Messung eines dunkeln Saftes die hellere Hälfte des Gesichtsfeldes so dunkel, daß man die Lage der Grenzlinie in der Teilung nicht mehr auf $\frac{1}{10}$ genau ablesen kann, so klappt man den Spiegel um, nimmt den Deckel *D* ab und benutzt nun das durch das Fenster *R* eintretende Licht zur Messung. Zunächst erscheint dem ungeübten Beobachter das ganze Gesichtsfeld fast gleichmäßig weiß, und die Grenzlinie verschwunden zu sein. Bewegt man jedoch das Fernrohr hin und her, so erkennt man sehr bald eine feine Grenze zwischen einem sehr hellen und einem weniger hellen Teile, die Grenzlinie zwischen den total und den partiell an der Substanz reflektierten Strahlen. Man stellt nunmehr diese Grenze wie sonst auf den Schnittpunkt des Fadenkreuzes und liest ihre Lage in der Prozentskala ab.

Bei sehr dicken Säften, die schon bei geringer Abkühlung zum Auskristallisieren neigen, oder bei Füllmassen, die bereits kristallisiert sind, wende man die am Schluß dieses Kapitels angegebene Verdünnungsmethode an und korrigiere den abgelesenen Gehalt an Trockensubstanz der Verdünnung entsprechend¹⁾.

Nach jeder einzelnen Messung sind die Innenflächen des Doppelprismas mit Hilfe eines in warmes Wasser getauchten Bausches von Fließpapier sorgfältig zu reinigen.

Zur Prüfung der Justierung prüft man unter Verwendung von reinem destilliertem Wasser wiederholt bei 20° C; es soll den Skalenteil 0 anzeigen. Weicht die Einstellung von diesem Werte ab, so öffnet man das Fenster *F* und verstellt mittels eines beigegebenen Schlüssels das Objektiv ein wenig, so lange, bis die Grenzlinie für

¹⁾ Soll in einer kleinen Füllmasseprobe auf diese Art die Bestimmung ausgeführt werden, so wäge man in einem kleinen, weithalsigen, mit eingeschliffenem Stopfen versehenen Glasgefäß etwa 10 g der gut durchgemischten Probe ab, setze aus einer Pipette etwa die gleiche Menge Wasser hinzu, schließe das Gefäß, um Verdunstung zu verhüten, und wäge wiederum genau. Danach bringe man durch Schütteln die Substanz in Lösung und verfahre wie vorstehend angegeben. Sind z. B. 10,250 g Füllmasse und 10,460 g Wasser = 20,710 g abgewogen und habe die Ablesung im Refraktometer bei 20° C 45,0 Proz. ergeben, so berechnet sich die Trockensubstanz in der unverdünnten Füllmasse wie folgt:

$$100 : 45 = 20,71 : x \quad x = 9,32$$

und

$$10,46 : 9,32 = 100 : x \quad x = 89,1 \text{ Proz.}$$

Wasser von 20° C gleichzeitig auf dem Strichkreuz und auf dem Nullstrich der Teilung einsteht. Das Objektiv wird dabei in seiner Ebene senkrecht zur Grenzlinie des Gesichtsfeldes bewegt. Diese Justierung ist unbedingt vorzunehmen, damit das Refraktometer richtige Ergebnisse liefert, denn die Teilintervalle der Skala sind nicht untereinander gleich.

Tafel XIV.
Temperaturkorrektion für das Tropenmodell,
bezogen auf 28° C.

Temperatur ° C	Trockensubstanz in Prozenten											
	5	10	15	20	25	30	40	50	60	70	80	90
Von den Trockensubstanzprozenten ist abzuziehen												
20	0,54	0,55	0,56	0,57	0,58	0,60	0,62	0,64	0,62	0,61	0,60	0,58
21	0,47	0,48	0,49	0,50	0,51	0,52	0,54	0,56	0,54	0,53	0,52	0,50
22	0,41	0,42	0,42	0,43	0,44	0,45	0,47	0,48	0,47	0,46	0,45	0,44
23	0,33	0,34	0,35	0,36	0,37	0,38	0,39	0,40	0,39	0,38	0,38	0,38
24	0,26	0,27	0,28	0,28	0,29	0,30	0,31	0,32	0,31	0,31	0,30	0,30
25	0,20	0,21	0,21	0,22	0,22	0,23	0,23	0,24	0,23	0,23	0,23	0,22
26	0,12	0,13	0,14	0,14	0,14	0,15	0,15	0,16	0,16	0,16	0,15	0,14
27	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,07
Zu den Trockensubstanzprozenten ist hinzuzuzählen												
29	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,07
30	0,12	0,13	0,14	0,14	0,14	0,15	0,15	0,16	0,16	0,16	0,15	0,14
31	0,20	0,21	0,21	0,22	0,22	0,23	0,23	0,24	0,23	0,23	0,23	0,22
32	0,26	0,27	0,28	0,28	0,29	0,30	0,31	0,32	0,31	0,31	0,30	0,30
33	0,33	0,34	0,35	0,36	0,37	0,38	0,39	0,40	0,39	0,38	0,38	0,38
34	0,41	0,42	0,42	0,43	0,44	0,45	0,47	0,48	0,47	0,46	0,45	0,44
35	0,47	0,48	0,49	0,50	0,51	0,52	0,54	0,56	0,54	0,53	0,52	0,50

Berechnung der Reinheitsquotienten.

Reinheitsquotient oder kurz Quotient eines zuckerhaltigen Stoffes nennt man diejenige Zahl, welche angibt, wieviel Prozente Zucker in der Trockensubstanz vorhanden sind.

Eine Füllmasse ist daher um so besser und reiner, je größer ihr Quotient.

Zur Berechnung dieser Zahl legt man am richtigsten die gewichtsanalytische Bestimmung des Gehaltes an Trockensubstanz zugrunde und erhält auf diese Weise den „wirklichen“ Reinheitsquotienten; bei Flüssigkeiten nimmt man aber auch häufig die Anzeige der Ballingspindel [entweder mit der Spindel selbst gefunden, oder indem man das spezifische Gewicht ermittelt und den Betrag in Grade Balling (Brix) umrechnet] als die Angabe der Trockensubstanz an.

Die Benutzung der auf letztere Weise gefundenen Zahl bei der Berechnung gibt dann den „scheinbaren“ Reinheitsquotienten, so genannt, weil die Angabe der Ballingspindel in Flüssigkeiten, welche neben dem Zucker auch gelöste Nichtzuckerstoffe enthalten, nur eine scheinbar richtige sein kann, indem die letzteren das spezifische Gewicht der Lösung auch und in anderer Weise beeinflussen, als es der Zucker tut¹⁾.

Beispiel 35. Die obenstehende Analyse der Füllmasse ergab:

$$\begin{array}{r} 7,9 \text{ Proz. Wasser, mithin enthält sie} \\ 92,1 \text{ „ Trockensubstanz,} \\ \hline = 100,0 \text{ Proz.} \end{array}$$

in welcher 84,1 Proz. Zucker enthalten sind.

Nach dem Ansatz:

$$92,1 : 84,1 = 100 : x,$$

berechnet sich demnach als wirklicher Reinheitsquotient jener Füllmasse:

$$x = 91,3.$$

C. Bestimmung des Aschegehaltes.

Sie wird genau so wie beim Zucker ausgeführt; man wägt 2 bis 3 g in das tarierte Platinschälchen ein, übergießt mit wenig Schwefelsäure und mischt durch vorsichtiges Rühren mittels eines Platindrahtes die Substanz mit der Säure zusammen. Den Platindraht wischt man in einem sehr kleinen Stückchen Filtrierpapier ab und wirft dieses mit in das Schälchen, erhitzt anfänglich schwach, dann stärker bis zur völligen Verkohlung, verbrennt die häufig hoch aufgeblähte Kohle schließlich in der Muffel und berechnet den Glührückstand, wie oben angegeben.

Beispiel 36. Platinschälchen mit Füllmasse . 13,2361 g,
 „ leer 10,3651 g,
 Angewendete Füllmasse 2,8710 g.

Nach dem Veraschen:

Platinschälchen mit Salzen . . 10,4540 g,
 „ leer 10,3651 g,
0,0889 g,
 abzüglich $\frac{1}{10}$ für Mehrgewicht der Schwefelsäure. . 0,00889 g,
Asche 0,08001 g.

$$2,871 : 0,08001 = 100 : x,$$

$$x = 2,79 \text{ Proz. Asche.}$$

¹⁾ Der wirkliche Quotient ist stets größer als der scheinbare; da aber dieser Unterschied zu der Menge des Nichtzuckers in keiner bestimmten Beziehung steht, so hat eine Berichtigung, wie sie mehrfach vorgeschlagen ist, keinen Wert, und vom Gebrauch von Berichtigungstafeln, welche zu diesem Zwecke aufgestellt wurden, ist abzusehen.

Die Rechnung wird wesentlich abgekürzt, wenn man auch hier, wie beim Zucker (S. 144), genau 3,000 g Füllmasse verascht. Man hat dann das Aschegewicht einfach mit 30 zu multiplizieren, um sofort die Prozente zu erhalten.

Von 3,000 g obiger Füllmasse würde man 0,0929 g Asche erhalten.

$$0,0929 \times 30 = 2,79 \text{ Proz. Salze.}$$

Es vervollständigt sich dementsprechend die obenstehende Zusammensetzung der Füllmasse folgendergestalt:

	84,10	Proz. Zucker,
	7,90	,, Wasser,
	2,79	,, Salze,
Rest:	5,21	,, organischer Nichtzucker,
	100,00	Proz.

D. Bestimmung des Invertzuckers.

Sie erfolgt genau nach den Vorschriften S. 145 u. f.

E. Bestimmung der Farbe.

In bezug auf diese Untersuchung ist dem unter F., S. 156 Gesagten nur noch wenig hinzuzufügen.

Liegen Füllmassen, Sirupe, Melassen oder Säfte zur Bestimmung vor, deren Farbe zu dunkel für den Vergleich mit dem Normalfarbengläse ist (zwei gefärbte Glasscheiben), so prüft man mit dem doppelten Glase (vier Glasscheiben) oder man verdünnt die Flüssigkeit mit Wasser genau auf das zwei-, vier- bis zwanzigfache Volumen und beobachtet dann. Die am Apparate abgelesene Zahl wird der Verdünnung entsprechend durch 2, 4 bzw. 20 geteilt, bevor man die Division in 100 (oder, bei Anwendung des doppelten Normalfarbglases, in 200) vornimmt.

Beispiel 37. Von einer Füllmasse von 70,0 Proz. Zuckergehalt sind 15,0 g zu 100,0 ccm gelöst. Diese Lösung wurde ihrer dunklen Färbung halber auf 200 ccm verdünnt und mittels des doppelten Farbglases im Apparate geprüft.

Die abgelesene Zahl betrug 46,0, welche, der Verdünnung halber, durch 2 geteilt und in 200 (wegen des doppelten Normalfarbglases) dividiert wurde:

$$\frac{200}{23,0} = 8,7.$$

Der absolute Zuckergehalt der 15,0 g Füllmasse enthaltenden Lösung beträgt:

$$\begin{aligned} 100,0 : 70,0 &= 15,0 : x, \\ x &= 10,5 \text{ Proz.,} \end{aligned}$$

so daß sich, auf 100 Gew.-Tle. reinen Zucker bezogen, nach dem Ansatz:

$$10,5 : 8,7 = 100 : x,$$

$$x = 82,8$$

die Farbe der untersuchten Füllmasse auf 82,8 beziffert.

F. Bestimmung der Alkalität.

Den Grad der Alkalität mißt man durch die Ermittlung derjenigen Menge einer Säure von bestimmtem Wirkungswert (Probensäure), welche hinreicht, um die alkalische Reaktion von Sirupen und sonstigen Zuckerflüssigkeiten genau aufzuheben.

Als „Probensäure“ verwendet man verdünnte Schwefelsäure; da aber die eigentliche Normalsäure¹⁾ für diese Untersuchungen zu konzentriert ist, so arbeitet man besser und richtiger mit einer Säure von schwächerem Gehalte. Man stellt sich eine zehnfach verdünnte oder zehntelnormale Säure dar, indem man 100 ccm Normalsäure in einem Literkolben abmißt und zu 1000 ccm (bis zur Marke) mit destilliertem Wasser von + 20° C verdünnt. Die Normalschwefelsäure enthält 40,0 g Schwefelsäureanhydrid (SO₃), die zehntelnormale Säure also 4,0 g davon im Liter.

1 ccm Normalsäure vermag 0,028 g Kalk (Calciumoxyd = CaO), 1 ccm $\frac{1}{10}$ -Normalsäure demnach nur 0,0028 g CaO zu neutralisieren. Von der vielfach gebrauchten Probensäure, der $\frac{1}{28}$ -Normalsäure, neutralisiert 1 ccm nur 0,001 g CaO²⁾.

Man wägt in der Neusilberschale (Fig. 68) 10 g Füllmasse, bei dunkeln Produkten 5 g, genau ab. Hierauf bringt man etwa 200 ccm des alkalischen, mit Phenolphthalein geröteten Lösungswassers, wie es zur Alkalitätsbestimmung im Rohzucker (S. 162) benutzt wird, in einen Becherkolben, erhitzt auf Drahtnetz und Heizflamme bis nahe zum Kochen und läßt von der ebendort angegebenen Probensäure aus der Bürette (Fig. 67) langsam, zuletzt tropfenweise soviel zufließen, bis das Wasser nur eine schwache, bleibende Rotfärbung zeigt. Mit Hilfe dieses „Neutralwassers“ löst man die Füllmasse in der Neusilberschale und spült verlustlos in eine flache Porzellanschale, in welcher unter fortwährendem Rühren die Titration mit $\frac{1}{10}$ -Normalsäure oder $\frac{1}{28}$ -Normalsäure, welche sich in einer Quetschhahnbürette (Fig. 46) befindet, vorgenommen wird, nachdem man noch einige Tropfen der Phenolphthaleinlösung (S. 161) zugesetzt hat. Die Flüssigkeit in der Porzellanschale ist mit dem Neutralwasser so weit zu verdünnen, daß die durch das Phenolphthalein bewirkte Rotfärbung deutlich zu sehen ist. Die Titration ist beendet, wenn ein Tropfen der Normalsäure eben dauernde Ent-

¹⁾ Siehe über den Begriff „Normalsäure“ unter dem Abschnitt „Soda“.

²⁾ Darstellung im Anhang.

färbung der Flüssigkeit hervorgerufen hat. Die verbrauchte Anzahl Kubikzentimeter der $\frac{1}{10}$ -Normalsäure multipliziert man mit 0,0028, oder, bei Anwendung der $\frac{1}{28}$ -Normalsäure, mit 0,001, um die in der angewandten Menge der Füllmasse enthaltene Alkalität zu erhalten. Die letztere, als „Kalkalkalität“ in Prozenten Kalk in 100 g der Füllmasse, ergibt sich durch weitere Multiplikation mit 10 oder 20, je nachdem 10 oder 5 g der letzteren zu dem Versuche angewandt wurden.

Beispiel 38. 10 g Füllmasse erforderten zur Neutralisation 5,2 ccm $\frac{1}{10}$ -Normalsäure; demnach

$$5,2 \times 0,0028 = 0,01456$$

und $10 \times 0,01456 = 0,1456$ Kalkalkalität.

Beispiel 39. 10 g Füllmasse erforderten zur Neutralisation 14,6 ccm $\frac{1}{28}$ -Normalsäure; demnach

$$14,6 \times 0,001 = 0,0146$$

und $10 \times 0,0146 = 0,146$ Kalkalkalität.

Bei Anwendung von 10 g Substanz und der $\frac{1}{28}$ -Normalsäure läßt sich ohne weitere Rechnung die Alkalität bestimmen, da man nur das in der Angabe der verbrauchten Kubikzentimeter stehende Dezimalkomma zwei Stellen nach links zu rücken hat.

Die Auflösung der Füllmasse in heißem Neutralwasser ist vorzuziehen, da bei der Schwerlöslichkeit der Zuckerkrystalle in kaltem Wasser die Alkalität bei längerem Rühren infolge der Einwirkung des Säuregehaltes der Luft zurückgeht. Es ist dabei aber zu berücksichtigen, daß die Alkalität bei Temperaturerhöhung erheblich kleiner wird als sie bei gewöhnlicher Temperatur ist.

Sind die Lösungen so dunkel gefärbt, daß selbst bei sehr erheblicher Verdünnung die Rotfärbung nicht zu erkennen wäre, so prüft man die Flüssigkeit nach jedem Zusatz von Säure mittels schmalen Streifen von blauvioletter, empfindlichem Lackmuspapier.

Sobald dieses nach dem Eintauchen in die Flüssigkeit sich rötlich umzufärben beginnt, ist der weitere Zusatz von Säure zu unterbrechen und der Verbrauch daran festzustellen.

G. Bestimmung des Kalkgehaltes.

Bekanntlich wird den in den Säften enthaltenen Kalkverbindungen ein nachteiliger Einfluß auf das Verkochen und die Kristallisation zugeschrieben, und namentlich sind es die Kalksalze organischer Säuren, welche in dieser Beziehung den Betrieb erschweren. Eine gesonderte quantitative Bestimmung des an diese Säuren gebundenen Kalkes, unter Trennung von dem gleichzeitig vorhandenen, an anorganische Säuren und Zucker gebundenen, ist nicht ausführbar, so daß man sich darauf beschränken muß, die Gesamtmenge des

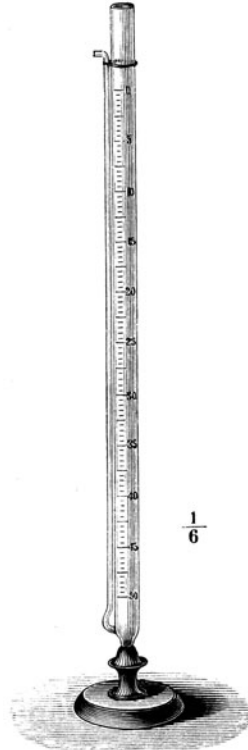
nach völliger Aussaturierung mit Kohlensäure in Lösung gebliebenen Kalkes zu bestimmen.

Das genaueste, aber für eine schnelle Betriebskontrolle wegen der langen Dauer der Ausführung nicht wohl anwendbare Verfahren der Kalkbestimmung beruht auf der Fällung des Kalkes in Form seines oxalsauren Salzes. Man würde eine angemessene Menge Füllmasse, etwa 50 g, mit der doppelten Menge Wasser verdünnen und nach reichlichem Zusatz von Essigsäure mit einer Lösung von oxalsaurem Ammon in der Siedehitze fällen können. Eine ausführliche Beschreibung des Verfahrens befindet sich bei der Bestimmung des Kalkgehaltes im „Wasser“ (Abschnitt III) angegeben.

Ein anderes, für diesen Zweck schon vor längerer Zeit von Pellet vorgeschlagenes, später mehrfach bearbeitetes Verfahren¹⁾, welches sich wegen seiner schnellen und einfachen Ausführung sehr empfiehlt, benutzt zur Bestimmung der löslichen Kalksalze deren Fällbarkeit durch Seifenlösung in Form sogenannter Kalkseifen²⁾. Man bedarf dazu einer alkoholischen Seifenlösung, deren Wirkungswert vermittelt einer Chlorbaryumlösung von bestimmtem Gehalte festgestellt wird. Die Bereitung beider Flüssigkeiten findet sich im Anhang beschrieben.

In eine mit eingeschliffenem Stopfen und einer Marke für 100 ccm Flüssigkeit versehene Standflasche von etwa 200 ccm Fassungsraum mißt man mit einer Pipette 40 ccm obiger Chlorbaryumlösung (gleichwertig mit 0,004 g Calciumoxyd) ab und verdünnt mit destilliertem Wasser bis zur Marke. Aus einer mit Seifenlösung bis zum Nullpunkt gefüllten Bürette von nachstehender Form (Fig. 72) läßt

Fig. 72.



¹⁾ Pellet, Journ. d. fabr. d. sucre 17, 49; Wolf, Österr.-Ungar. Zeitschrift f. Zuckerindustrie 1892, S. 96; Müller, Deutsche Zuckerindustrie 1894, S. 40.

²⁾ Unter dem Namen „Seifen“ versteht man die Salze der höheren Fettsäuren (Stearinsäure, Palmitinsäure, Margarinsäure), hervorgegangen aus den Verbindungen dieser mit Glycerin, sogenannten Estern, durch Zersetzung („Verseifung“) mittels Kali- oder Natronhydrat. Es entstehen dabei die mehr oder weniger löslichen Kali- oder Natronseifen. Wird deren Lösung mit einem anderen Salz, z. B. einem Kalk- oder Barytsalz versetzt, so wandelt sich die lösliche Alkaliseife in eine unlösliche Kalk- oder Barytseife um. Die Lösungen der Alkaliseifen zeigen beim Schütteln die Eigenschaft des Schäumens.

man sodann durch vorsichtiges Neigen einige Tropfen Seifenlösung in die Flasche einfließen, setzt den Stopfen auf und schüttelt kräftig durch.

Solange die Seifenlösung noch hinreichende Mengen von Chlorbaryum vorfindet, mit dem sie sich, unter Ausscheidung einer unlöslichen Barytseife, umsetzt, vermag sich beim Schütteln kein Seifenschaum zu bilden; erst wenn die Zersetzung sich nach wiederholtem Zutropfen kleiner Mengen von Seifenlösung ihrem Ende zuneigt, bleibt nach dem Schütteln auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine anfangs großblasige, rasch vergehende Schaumdecke, bis endlich, nach völliger Zersetzung des vorhandenen Chlorbaryums, ein dichter, ganz feinblasiger Schaum nach dem Schütteln auf der Flüssigkeit stehen bleibt, der während eines Zeitraums von mindestens fünf Minuten nicht verschwinden darf und damit die Beendigung der Reaktion anzeigt.

Um bei häufigen Bestimmungen alle Umrechnungen und den Gebrauch von Tafeln zu vermeiden, stellt man zweckmäßig die Seifenlösung so ein, daß jeder verbrauchte Kubikzentimeter 0,001 g Calciumoxyd entspricht, so daß also auf die angewandten 40 ccm Chlorbaryumlösung genau 4,0 ccm Seifenlösung bis zur Bildung bleibenden Schaums gebraucht werden müssen.

Sind beispielsweise von der ursprünglichen Seifenlösung 1,6 ccm erforderlich gewesen, so würden je 1,6 ccm derselben auf 4,0 ccm zu verdünnen sein. Nach dem Ansatz:

$$4,0 : 1,6 = 1000 : x,$$

$$x = 400,$$

hätte man also 400 ccm der ursprünglichen Seifenlösung in einen Literkolben abzumessen und mit Alkohol von etwa 60 Vol.-Proz. bis zur Marke zu verdünnen. Mit dieser Lösung ist sodann die Titerstellung in oben beschriebener Weise genau zu wiederholen.

Zur Ausführung der Kalkbestimmung in Füllmasse wägt man 10 g in der Neusilberschale ab, löst in destilliertem Wasser, gießt unter wiederholtem Nachspülen in die Schüttelflasche ab, verdünnt mit destilliertem Wasser bis zur Marke und setzt allmählich, nach jedem Zusatze kräftig schüttelnd, so lange und tropfenweise Seifenlösung hinzu, bis die feinblasige, bleibende Schaumdecke sich einstellt.

Die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter Seifenlösung drückt ohne weitere Rechnung hundertstel Gewichtsprocente Calciumoxyd aus.

Beispiel 40. 10 g Füllmasse, auf 100 ccm Flüssigkeit verdünnt, beanspruchten bis zur Bildung des bleibenden Schaumes 2,9 ccm Seifenlösung. Da 1,0 ccm derselben = 0,001 g Calciumoxyd, so entsprechen 2,9 ccm = 0,0029 g in 10 g Füllmasse, oder 0,029 Proz. Kalk (Calciumoxyd).

H. Bestimmung der schwefligen Säure.

Man verfährt wie S. 159 angegeben. Bei erheblichen Mengen von schwefliger Säure kann man auch als Reagens Chlorbaryum verwenden, welches mit schwefligsauren Salzen in neutraler Lösung einen weißen Niederschlag von Baryumsulfit gibt, der in Säuren löslich ist. Man beachte, daß auch andere Salze, die Silikate, Phosphate, Carbonate, einen ähnlichen Niederschlag geben, während der mit Sulfaten entstehende in Säuren unlöslich ist.

Eine quantitative Bestimmung dürfte nur selten erforderlich sein. Die Intensität der erwähnten Reaktionen läßt schon genügend Rückschlüsse über die vorhandene Menge zu.

Für die Betriebskontrolle, bei der es sich meistens um Untersuchung größerer Sammelproben aus den verschiedenen Soden handelt, stößt die Entnahme kleinerer gleichmäßiger Gewichtsmengen, wie sie im vorstehenden angegeben sind, wegen der Beschaffenheit der Füllmasse auf Schwierigkeiten. Dann ist es zweckmäßiger, die sogenannte „Verdünnungsmethode“ anzuwenden. Man entnimmt der gut gemischten, am besten angewärmten Gesamtprobe eine größere Menge als Durchschnittsprobe, löst diese zu einem bestimmten Volumen in Wasser auf und verwendet geeignete Mengen dieser Lösung zu den einzelnen Bestimmungen.

Man wäge das $2\frac{1}{2}$ -fache Normalgewicht = 65 g oder das Fünffache = 130 g ab und löse in Wasser zu 250 oder 500 ccm.

1. Zur Bestimmung der Dichte wäge man 50 oder 100 ccm im Pyknometer nach den Vorschriften S. 69 u. f. ab.

Beispiel 41. Das Gewicht von 100 ccm dieser verdünnten Lösung sei 108,70; darin sind enthalten 26 g (Normalgewicht), demnach $108,7 - 26,0 = 82,7$ g zugefügtes Wasser. Das Volumen des Normalgewichtes Füllmasse ist bei 20°C demnach $100 - 82,7 \times 0,99823^1) = 100 - 82,5536 = 17,4464$ ccm, also die Dichte der ursprünglichen Füllmasse $\frac{26}{17,4464} = 1,4903$, entsprechend $91,5^{\circ}$

Balling nach Tafel V, S. 80.

2. Zur Polarisation pipettiere man 50 ccm (enthaltend 13 g) der Lösung in ein 100-ccm-Kölbchen, kläre mit Bleiessig, fülle bei 20°C zur Marke, schüttele, filtriere und polarisiere. Die gefundene Drehung ist der Verdünnung wegen zu verdoppeln.

3. Zur Bestimmung der Trockensubstanz pipettiere man 10 ccm der Lösung (enthaltend 2,6 g) in eine mit Sand gefüllte Schale und verfare nach B, S. 166. Man erhält so die wahre Trockensubstanz, nach Angabe der Dichte in Graden Balling unter 1. die scheinbare Trockensubstanz. Die Differenz der Trockensubstanz von 100 ergibt den Wassergehalt der Füllmasse.

¹⁾ Siehe Tafel XXXI im Anhang.

4. Zur Bestimmung der Salze (Asche) pipettiere man 10 ccm (enthaltend 2,6 g) der obigen Lösung in ein gewogenes Platinschälchen und verfähre wieder nach S. 143.

5. Zur Bestimmung der Alkalität sind wegen notwendiger Anwendung von Neutralwasser zur Auflösung 10 g der ursprünglichen Füllmasse abzuwägen und ist ebenso, wie vorher angegeben, zu verfahren.

Selbstverständlich kann man auch ein beliebig anderes Verhältnis von Füllmasse und Wasser anwenden, z. B. 250 g mit genau ebensoviel Wasser in Lösung bringen. In einer solchen Lösung läßt sich die Dichte durch Spindelung in Graden Balling ermitteln, welche, verdoppelt, diejenigen der ursprünglichen Füllmasse angeben¹⁾. Zur Polarisation muß man dann das Normalgewicht von dieser verdünnten Lösung abwägen und nach Zusatz von Bleiessig auf 100 ccm auffüllen; die Grade Drehung wären dann zu verdoppeln. Wegen des sogenannten „Substitutionsverfahrens“ wird auf das Kapitel 5 verwiesen.

3. Dicksäfte.

A. Bestimmung des spezifischen Gewichtes.

Die Ermittlung des spezifischen Gewichtes geschieht bei Dicksäften am richtigsten mittels des Pyknometers. Auch das Aräometer ist noch anwendbar, dagegen muß vom Gebrauche der Mohr-Wostphalsehen Wage meistens abgesehen werden.

Im ersteren Falle verfährt man genau, wie S. 69 u. f. angegeben, bringt die zu untersuchende Flüssigkeit auf Normaltemperatur (20° C) und benutzt als Pyknometer am einfachsten ein 50-ccm-Kölbchen mit so kurzem Halse, daß die Marke nur etwa 1 cm unter dem oberen Rande befindlich ist. Es wird dadurch das Füllen des Kolbens wesentlich erleichtert.

In dünnem Strahle gießt man die Flüssigkeit in das gewogene und völlig trockene Kölbchen ein, bis fast zur Marke, läßt das noch Fehlende vermittelt eines Glasstäbchens hinzutropfen und nimmt auch mit einem solchen durch vorsichtiges Eintauchen einen etwaigen kleinen Überschuß wieder heraus. Als Beispiele gelten hierfür Nr. 1 u. 5 auf S. 70 u. 81. Die Grade Balling (Brix) sind aus der Tafel V, S. 76, zu entnehmen.

Zieht man den Gebrauch eines Aräometers vor, so ist nach S. 92 u. f. zu verfahren.

B. Bestimmung des Zuckergehaltes.

Man wäge das Normalgewicht in einer Neusilberschale (Fig. 68) ab und verfähre wie unter A. angegeben. Sind die Säfte stark alkalisch, so neutralisire man sie vor dem Zusatz von Bleiessig nach Zusatz

¹⁾ Vgl. dazu das Kapitel „Melasse“.

einiger Tropfen Phenolphthaleinlösung mit Essigsäure bis eben zum Verschwinden der entstandenen roten Färbung, da aus Bleiessig durch alkalisch wirkende Substanzen Bleioxydhydrat ausgeschieden wird, welches mit dem Zucker unlösliches Bleisaccharat bilden und dadurch Zuckerverluste bewirken kann.

C. Bestimmung des Gehaltes an Wasser, Trockensubstanz und Nichtzucker.

Man verfährt wie S. 166 unter B. angegeben oder benutzt das Refraktometer nach S. 168; eine Verdünnung zu letzterem Zwecke ist nicht notwendig.

Die Berechnung des Reinheitsquotienten erfolgt nach S. 172.

D. Bestimmung des Aschegehaltes.

Man verfährt nach S. 173 unter C. Da beim Vermischen wasserhaltiger Substanzen mit konzentrierter Schwefelsäure leicht ein Übersteigen der sich stark erhitzenden Massen eintreten kann, ist mit Vorsicht zu verfahren; ein Auftröpfeln einiger Tropfen Äther verhindert diese Erscheinung.

E. Bestimmung des Invertzuckers.

Sie erfolgt nach den Vorschriften unter D., S. 145.

F. Bestimmung der Farbe.

Wie S. 174 unter E. angegeben.

G. Bestimmung der Alkalität.

Wie S. 175 unter F. angegeben.

H. Bestimmung des Kalkgehaltes.

Wie S. 176 unter G. angegeben.

Nach Rümpler ist im allgemeinen anzunehmen, daß normale, d. h. mit einer ausreichenden Menge Kalk behandelte und mit Kohlensäure richtig aussaturierte Säfte sich gut verkochen, sobald der Gehalt des Dicksaftes an Kalk unter 0,1 Proz. (0,1 in 100 ccm Saft) beträgt, je weniger, desto besser. Merkwürdig schwerer schon kochen Säfte mit 0,12 Proz. und darüber; bei 0,2 Proz. und darüber treten schon Betriebsstörungen ein, und Säfte von 0,25 Proz. Kalk müssen meist blank oder mit sehr wenig Korn abgelassen werden. Solche Säfte kommen aber nur bei unreifen, faulen oder sonst stark veränderten Rüben vor, oder wenn grobe Versehen bei der Saftgewinnung oder Saftreinigung stattgefunden haben¹⁾.

¹⁾ Rümpler, Deutsche Zuckerindustrie 1894, S. 44. Von anderer Seite wird weniger die Menge der organisch sauren Kalksalze, als vielmehr ihre Natur für die Ursache des verschiedenen Verhaltens beim Verkochen angesehen. (Rydlewsky, Deutsche Zuckerindustrie 1894, S. 42.)

I. Bestimmung der schwefligen Säure.

Wie S. 179 unter H. angegeben.

4. Abläufe, Melassen.

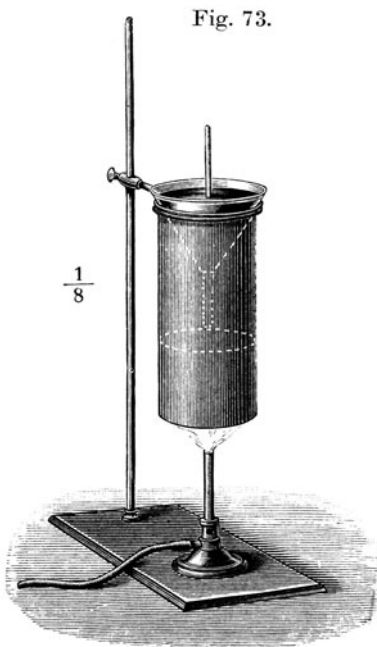
A. Bestimmung des spezifischen Gewichtes.

Die Melassen verlangen dazu besondere Behandlung. Sie sind sehr häufig voller Luftbläschen — schaumig —, es finden sich Holzstückchen und Verunreinigungen aller Art, welche im Verein mit der bisweilen sehr großen Zähflüssigkeit die genaue Bestimmung

des spezifischen Gewichtes teils beeinflussen, teils äußerst erschweren.

Zur Beseitigung dieser Übelstände müssen die Melassen zuvor erwärmt werden, was in durchaus geeigneter Weise, wie nachstehend beschrieben, ausgeführt wird.

Ein geräumiger Trichter (von etwa 10 bis 12 cm oberem Durchmesser, mit 9 cm langer, unten schräg abgeschliffener Trichterröhre von 6 mm lichter Weite) wird mittels eines starken Glasstabes, dessen unteres Ende in die Trichterröhre eingeschliffen ist, geschlossen, mit Melasse gefüllt und in nebenstehender Weise (Fig. 73) in ein zum Teil mit kochendem Wasser gefülltes Kupfergefäß eingehängt. Durch die heißen Wasserdämpfe wird die Melasse schnell erwärmt, sie wird dünnflüssig, die Luftbläschen steigen an die Oberfläche und bilden hier mit dem



größten Teile der Verunreinigungen eine dichte Schaumdecke, welche gleichzeitig einen Wasserverlust verhindert, während Sand u. dgl. sich unten im Trichter ablagern.

Sobald die Schaumdecke sich ganz scharf von der darunter stehenden Melasse abgrenzt, während man das im Kupfergefäß befindliche Wasser fortwährend in lebhaftem Kochen hielt, ist die Melasse schaumfrei; man bringt den Trichter auf ein Filtriergestell und läßt, nachdem der heiße Inhalt auf 25 bis 30° sich abgekühlt hat, durch vorsichtiges Lüften des Glasstabes und nach Entfernung des zuerst ablaufenden, den Sand und dergleichen Verunreinigungen mit sich nehmenden Anteiles das dicht unter-

gestellte, zuvor genau gewogene, trockene Maßkölbchen in ununterbrochenem Strahle sich füllen. Sobald die Melasse bis an die Marke herantritt, schließt man schnell den Trichter mittels des Glasstabes und setzt das Kölbchen beiseite. Man hat sorgfältig zu beachten, daß der über der Marke liegende Teil des Kolbenhalses von Melasse rein bleibt; anderenfalls muß er demnächst durch Auswischen mit Filtrierpapier vollständig gereinigt werden.

Die durch das Erwärmen dünnflüssig gewordene Melasse bleibt eine Zeitlang stehen, um den beim Einlaufen etwa entstandenen Luftblasen Zeit zu lassen, sich auf der Oberfläche zu sammeln, wo sie allmählich, ohne weiteres Zutun, von selbst verschwinden; man bringt sodann den Inhalt des Kölbchens durch Einstellen in Wasser von 20°C auf diese Temperatur, trocknet das Kölbchen sorgfältigst außen ab und wägt.

Sollten sich, was bei vorsichtiger und richtiger Ausführung tatsächlich ganz vermieden werden kann, dennoch einige Luftblasen auf der Oberfläche der nun wieder zähe gewordenen Melasse vorfinden, so sind diese nach der Wägung durch Auftropfen von zwei oder drei Tropfen Wasser leicht zum Verschwinden zu bringen. Man fügt nun mittels der Heberspritzflasche Wasser von 20°C bis zur Marke hinzu und wägt abermals. Bei vorsichtigem Überschieben bleibt — und darauf ist zu halten — das Wasser ganz ungefärbt, so daß die Einstellung sehr scharf bewirkt werden kann.

Die letzte Wägung läßt ermitteln, wieviel Gramm Wasser hinzugefügt worden sind, den übrigen Raum nimmt die eingefüllte Melasse ein, deren Gewicht ebenfalls bekannt ist, so daß eine Rechnung das gesuchte spezifische Gewicht ergibt.

$$\begin{array}{r} \text{Beispiel 42. Pyknometer + Melasse} = 81,2115 \text{ g,} \\ \text{,, leer . . .} = 12,9240 \text{ g,} \\ \hline \text{Melasse} = 68,2875 \text{ g.} \end{array}$$

Nach dem Einstellen zur Marke mit destilliertem Wasser von 20°C wurde gefunden:

$$\begin{array}{r} \text{Pyknometer + Melasse + Wasser} = 82,3243 \text{ g} \\ \text{oben war ,, + ,, ohne ,,} = 81,2115 \text{ g} \\ \hline \text{mithin Wasserzusatz} = 1,1128 \text{ g.} \end{array}$$

Die Wasserfüllung des Pyknometers betrage 49,8585 g (= 50,0 ccm). Dann ist

$$\frac{68,2875}{49,8585 - 1,1128} = \frac{68,2875}{48,7457} = 1,4009 \text{ die scheinbare Dichte,}$$

und nach S. 74 $1,4009 \times 0,99703 + 0,0012 = 1,3979$ die wahre Dichte = 77,9⁰ Bg (nach Tafel V, S. 79).

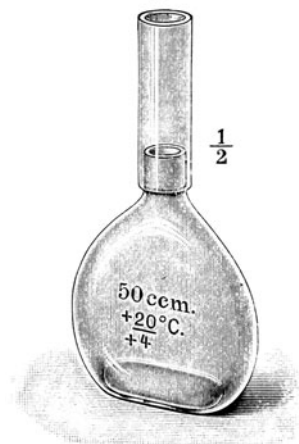
Oder nach S. 82

$$\frac{(68,2875 + 1,1128) - 49,8585}{68,2875} = 0,2862$$

und daraus nach Tafel VII, S. 85, 77,9⁰ Bg, denen nach Tafel V, S. 79, die Dichte 1,3979 entspricht (vgl. hierzu auch die Beispiele 4, S. 74, und 6 und 7, S. 81 u. 82).

Ein anderes, für dickflüssige Melassen geeignetes Pyknometer zeigt Fig. 74. Es faßt, vollständig bis zum Rande mit Wasser von + 20° C gefüllt, 50 ccm und kann ohne Schwierigkeit durch Abschleifen des kurzen Halses genau auf diesen Inhalt gebracht werden. Außen auf den Hals ist ein kurzes Glasrohr aufgeschliffen, welches vor dem Einlaufen der Melasse aufgesetzt wird und das man bis zu seinem oberen Rande sich füllen läßt. Nach stattgehabter Abkühlung des Inhaltes auf 20° C, welche durch die beiderseits abgeplattete Form des Kölbchens beschleunigt wird, entfernt man die Glasröhre und streicht zugleich mit ihr die Melasse auf dem Kolbenhalse glatt ab.

Fig. 74.



Das Gewicht des so gefüllten Kölbchens läßt nach Abzug seines Gewichtes im leeren und trockenen Zustande ohne weiteres das Gewicht von 50 ccm Melasse finden, das verdoppelt und durch 100 dividiert deren scheinbare Dichte bei 20° C angibt, welche nach S. 71 auf wahre Dichte umzurechnen ist.

Wird dieses Pyknometer nicht, wie oben angegeben, auf 50 Kubikzentimeter bei + $\frac{20^0}{4^0}$ [= 49,8585 g¹], sondern auf 50 Gramm justiert, so sind aus dem Quotienten das Melassegewicht und 50 nach S. 81 und Tafel VI gleich die wahren Graden Balling zu entnehmen, welche, wenn wünschenswert, nach Tafel V in die Angabe der wahren Dichte verwandelt werden können. Da es sich meist nur um erstere handelt, so ist diese Methode mit Hilfe eines solchen Pyknometers die einfachste dieser Art.

Beispiel 43.) Pyknometer + Melasse = 85,1940 g
 „ „ „ „ „ = 15,1540 g
 Melasse = 70,0400 g

Demnach $\frac{70,040}{50} = 1,4008$ scheinbare Dichte, welche in Tafel VI, S. 84, 77,9⁰ Balling und diese in Tafel V, S. 79, die wahre Dichte 1,3979 erkennen lassen.

Die vorbeschriebene Ermittlung des spezifischen Gewichtes von Melassen mittels Pyknometerwägung verlangt die Benutzung einer

¹⁾ Siehe S. 70, Anm. 2.

guten analytischen Wage, eine sorgfältige Arbeit und einige Rechnungen. Unter dieser Voraussetzung ist sie als das richtigste und als maßgebendes Bestimmungsverfahren zu bezeichnen.

Liegt besonderer Anlaß vor, von diesem Verfahren abzusehen und die aräometrische Wägung mittels des Saccharometers vorzunehmen, so muß die Melasse, deren direkte Spindelung unter allen Umständen unzulässig ist, zuvor in angemessener Weise verdünnt werden.

Eine diesbezügliche Vorschrift geben die zu dem deutschen Zuckersteuergesetze vom 27. Mai 1896 vom Bundesrat des Deutschen Reiches erlassenen „Ausführungsbestimmungen“, und zwar in der „Anleitung für die Steuerstellen zur Feststellung des Quotienten der weniger als 2 vom Hundert Invertzucker enthaltenden Zuckerabläufe“¹⁾.

Es heißt daselbst in Anlage A unter 2a:

„Ermittlung der Prozente Brix (Balling).

Man wägt in einem reinen Bechergläse von etwa $\frac{1}{2}$ Liter Raumgehalt zusammen mit einem hinlänglich langen Glasstabe 200 bis 300 g des Ablaufs auf 1 g genau ab. Nachdem man das Glas von der Wage heruntergenommen hat, fügt man etwa 150 ccm heißes destilliertes Wasser hinzu, rührt mit dem stets im Glase verbleibenden Stabe so lange vorsichtig (um das Glas nicht zu zerstoßen) um, bis der Ablauf im Wasser sich vollständig gelöst hat, stellt das Glas in kaltes Wasser und beläßt es daselbst, bis der Inhalt ungefähr die Zimmerwärme angenommen hat. Hierauf trocknet man das Glas sorgfältig ab, stellt es wieder auf die Wage, setzt auf die andere Schale zu den vorhandenen weitere Gewichtsstücke, welche dem Gewichte des Ablaufs entsprechen, und läßt in das Glas so lange destilliertes Wasser von Zimmerwärme, zuletzt vorsichtig und tropfenweise einlaufen, bis die Wage abermals einspielt.

Nachdem die zweite Wägung beendet ist, rührt man die Flüssigkeit mit dem inzwischen im Glase verbliebenen Glasstabe so lange gehörig um, bis sich auch nicht die geringste Schlierenbildung mehr zeigt. Der ursprüngliche Ablauf ist dann auf die Hälfte seines Gehaltes an Zucker verdünnt.

Zum Zwecke der Spindelung wird ein Teil der so vorbereiteten Flüssigkeit in einen Glaszylinder hineingegeben.“

Es soll dann die Spindelung mittels eines Aräometers nach Balling in vorschriftsmäßiger Weise ausgeführt (S. 92 u. f.) und bei Abweichung von der Normaltemperatur (+ 20° C) eine Berichtigung der abgelesenen Grade auf Grund der Tafel VIII (S. 98) vorgenommen werden.

¹⁾ Zuckersteuergesetz vom 27. Mai 1896 (Reichs-Gesetzbl., S. 117) in der durch das Gesetz vom 6. Januar 1903 (Reichs-Gesetzbl., S. 1) abgeänderten Fassung. Ausführungsbestimmungen, Anlage A.

Tafel XV zur Ermittlung der berichtigten Prozente Ball

Abgelesene Prozente	Wärme									
	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
	Berichtigte Prozente Balling zu nebenstehenden									
20,0	19,5	19,5	19,6	19,6	19,7	19,7	19,8	19,8	19,9	
2	19,7	19,7	19,8	19,8	19,9	19,9	20,0	20,0	20,1	
4	19,9	19,9	20,0	20,0	20,1	20,1	20,2	20,2	20,3	
6	20,1	20,1	20,2	20,2	20,3	20,3	20,4	20,4	20,5	
8	20,3	20,3	20,4	20,4	20,5	20,5	20,6	20,6	20,7	
21,0	20,5	20,5	20,6	20,6	20,7	20,7	20,8	20,8	20,9	
2	20,7	20,7	20,8	20,8	20,9	20,9	21,0	21,0	21,1	
4	20,9	20,9	21,0	21,0	21,1	21,1	21,2	21,2	21,3	
6	21,1	21,1	21,2	21,2	21,3	21,3	21,4	21,4	21,5	
8	21,3	21,3	21,4	21,4	21,5	21,5	21,6	21,6	21,7	
22,0	21,5	21,5	21,6	21,6	21,7	21,7	21,8	21,8	21,9	
2	21,7	21,7	21,8	21,8	21,9	21,9	22,0	22,0	22,1	
4	21,9	21,9	22,0	22,0	22,1	22,1	22,2	22,2	22,3	
6	22,1	22,1	22,2	22,2	22,3	22,3	22,4	22,4	22,5	
8	22,3	22,3	22,4	22,4	22,5	22,5	22,6	22,6	22,7	
23,0	22,5	22,5	22,6	22,6	22,7	22,7	22,8	22,8	22,9	
2	22,7	22,7	22,8	22,8	22,9	22,9	23,0	23,0	23,1	
4	22,9	22,9	23,0	23,0	23,1	23,1	23,2	23,2	23,3	
6	23,1	23,1	23,2	23,2	23,3	23,3	23,4	23,4	23,5	
8	23,3	23,3	23,4	23,4	23,5	23,5	23,6	23,6	23,7	
24,0	23,5	23,5	23,6	23,6	23,7	23,7	23,8	23,8	23,9	
2	23,6	23,7	23,7	23,8	23,8	23,9	24,0	24,0	24,1	
4	23,8	23,9	23,9	24,0	24,0	24,1	24,2	24,2	24,3	
6	24,0	24,1	24,1	24,2	24,2	24,3	24,4	24,4	24,5	
8	24,2	24,3	24,3	24,4	24,4	24,5	24,6	24,6	24,7	
25,0	24,4	24,5	24,5	24,6	24,6	24,7	24,8	24,8	24,9	
2	24,6	24,7	24,7	24,8	24,8	24,9	25,0	25,0	25,1	
4	24,8	24,9	24,9	25,0	25,0	25,1	25,2	25,2	25,3	
6	25,0	25,1	25,1	25,2	25,2	25,3	25,4	25,4	25,5	
8	25,2	25,3	25,3	25,4	25,4	25,5	25,6	25,6	25,7	
26,0	25,4	25,5	25,5	25,6	25,6	25,7	25,8	25,8	25,9	
2	25,6	25,7	25,7	25,8	25,8	25,9	26,0	26,0	26,1	
4	25,8	25,9	25,9	26,0	26,0	26,1	26,2	26,2	26,3	
6	26,0	26,1	26,1	26,2	26,2	26,3	26,4	26,4	26,5	
8	26,2	26,3	26,3	26,4	26,4	26,5	26,6	26,6	26,7	
27,0	26,4	26,5	26,5	26,6	26,6	26,7	26,8	26,8	26,9	
2	26,6	26,7	26,7	26,8	26,8	26,9	27,0	27,0	27,1	
4	26,8	26,9	26,9	27,0	27,0	27,1	27,2	27,2	27,3	
6	27,0	27,1	27,1	27,2	27,2	27,3	27,4	27,4	27,5	
8	27,2	27,3	27,3	27,4	27,4	27,5	27,6	27,6	27,7	

ling aus den abgelesenen Prozenten und Wärmegraden.

grade										
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29
abgelesenen Prozenten und obigen Wärmegraden.										
19,9	20,0	20,1	20,1	20,2	20,3	20,3	20,4	20,5	20,5	20,6
20,1	20,2	20,3	20,3	20,4	20,5	20,5	20,6	20,7	20,7	20,8
20,3	20,4	20,5	20,5	20,6	20,7	20,7	20,8	20,9	20,9	21,0
20,5	20,6	20,7	20,7	20,8	20,9	20,9	21,0	21,1	21,1	21,2
20,7	20,8	20,9	20,9	21,0	21,1	21,1	21,2	21,3	21,3	21,4
20,9	21,0	21,1	21,1	21,2	21,3	21,3	21,4	21,5	21,5	21,6
21,1	21,2	21,3	21,3	21,4	21,5	21,5	21,6	21,7	21,7	21,8
21,3	21,4	21,5	21,5	21,6	21,7	21,7	21,8	21,9	21,9	22,0
21,5	21,6	21,7	21,7	21,8	21,9	21,9	22,0	22,1	22,1	22,2
21,7	21,8	21,9	21,9	22,0	22,1	22,1	22,2	22,3	22,3	22,4
21,9	22,0	22,1	22,1	22,2	22,3	22,3	22,4	22,5	22,5	22,6
22,1	22,2	22,3	22,3	22,4	22,5	22,5	22,6	22,7	22,7	22,8
22,3	22,4	22,5	22,5	22,6	22,7	22,7	22,8	22,9	22,9	23,0
22,5	22,6	22,7	22,7	22,8	22,9	22,9	23,0	23,1	23,1	23,2
22,7	22,8	22,9	22,9	23,0	23,1	23,1	23,2	23,3	23,3	23,4
22,9	23,0	23,1	23,1	23,2	23,3	23,3	23,4	23,5	23,6	23,6
23,1	23,2	23,3	23,3	23,4	23,5	23,5	23,6	23,7	23,8	23,8
23,3	23,4	23,5	23,5	23,6	23,7	23,7	23,8	23,9	24,0	24,0
23,5	23,6	23,7	23,7	23,8	23,9	23,9	24,0	24,1	24,2	24,2
23,7	23,8	23,9	23,9	24,0	24,1	24,1	24,2	24,3	24,4	24,4
23,9	24,0	24,1	24,1	24,2	24,3	24,3	24,4	24,5	24,6	24,6
24,1	24,2	24,3	24,3	24,4	24,5	24,5	24,6	24,7	24,8	24,8
24,3	24,4	24,5	24,5	24,6	24,7	24,7	24,8	24,9	25,0	25,0
24,5	24,6	24,7	24,7	24,8	24,9	24,9	25,0	25,1	25,2	25,2
24,7	24,8	24,9	24,9	25,0	25,1	25,1	25,2	25,3	25,4	25,4
24,9	25,0	25,1	25,1	25,2	25,3	25,3	25,4	25,5	25,6	25,6
25,1	25,2	25,3	25,3	25,4	25,5	25,5	25,6	25,7	25,8	25,8
25,3	25,4	25,5	25,5	25,6	25,7	25,7	25,8	25,9	26,0	26,0
25,5	25,6	25,7	25,7	25,8	25,9	25,9	26,0	26,1	26,2	26,2
25,7	25,8	25,9	25,9	26,0	26,1	26,1	26,2	26,3	26,4	26,4
25,9	26,0	26,1	26,1	26,2	26,3	26,3	26,4	26,5	26,6	26,6
26,1	26,2	26,3	26,3	26,4	26,5	26,5	26,6	26,7	26,8	26,8
26,3	26,4	26,5	26,5	26,6	26,7	26,7	26,8	26,9	27,0	27,0
26,5	26,6	26,7	26,7	26,8	26,9	26,9	27,0	27,1	27,2	27,2
26,7	26,8	26,9	26,9	27,0	27,1	27,1	27,2	27,3	27,4	27,4
26,9	27,0	27,1	27,1	27,2	27,3	27,3	27,4	27,5	27,6	27,6
27,1	27,2	27,3	27,3	27,4	27,5	27,5	27,6	27,7	27,8	27,8
27,3	27,4	27,5	27,5	27,6	27,7	27,7	27,8	27,9	28,0	28,0
27,5	27,6	27,7	27,7	27,8	27,9	27,9	28,0	28,1	28,2	28,2
27,7	27,8	27,9	27,9	28,0	28,1	28,1	28,2	28,3	28,4	28,4

Tafel XV zur Ermittlung der berichtigten Procente Ball

Abgelesene Procente	Wärme									
	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
	Berichtigte Procente Balling zu nebenstehenden									
28,0	27,4	27,5	27,5	27,6	27,6	27,7	27,7	27,8	27,9	27,9
2	27,6	27,7	27,7	27,8	27,8	27,9	27,9	28,0	28,1	28,1
4	27,8	27,9	27,9	28,0	28,0	28,1	28,1	28,2	28,3	28,3
6	28,0	28,1	28,1	28,2	28,2	28,3	28,3	28,4	28,5	28,5
8	28,2	28,3	28,3	28,4	28,4	28,5	28,5	28,6	28,7	28,7
29,0	28,4	28,5	28,5	28,6	28,6	28,7	28,7	28,8	28,9	28,9
2	28,6	28,7	28,7	28,8	28,8	28,9	28,9	29,0	29,1	29,1
4	28,8	28,9	28,9	29,0	29,0	29,1	29,1	29,2	29,3	29,3
6	29,0	29,1	29,1	29,2	29,2	29,3	29,3	29,4	29,5	29,5
8	29,2	29,3	29,3	29,4	29,4	29,5	29,5	29,6	29,7	29,7
30,0	29,4	29,5	29,5	29,6	29,6	29,7	29,7	29,8	29,9	29,9
2	29,6	29,7	29,7	29,8	29,8	29,9	29,9	30,0	30,1	30,1
4	29,8	29,9	29,9	30,0	30,0	30,1	30,1	30,2	30,3	30,3
6	30,0	30,1	30,1	30,2	30,2	30,3	30,3	30,4	30,5	30,5
8	30,2	30,3	30,3	30,4	30,4	30,5	30,5	30,6	30,7	30,7
31,0	30,4	30,4	30,5	30,6	30,6	30,7	30,7	30,8	30,9	30,9
2	30,6	30,6	30,7	30,8	30,8	30,9	30,9	31,0	31,1	31,1
4	30,8	30,8	30,9	31,0	31,0	31,1	31,1	31,2	31,3	31,3
6	31,0	31,0	31,1	31,2	31,2	31,3	31,3	31,4	31,5	31,5
8	31,2	31,2	31,3	31,4	31,4	31,5	31,5	31,6	31,7	31,7
32,0	31,4	31,4	31,5	31,6	31,6	31,7	31,7	31,8	31,9	31,9
2	31,6	31,6	31,7	31,8	31,8	31,9	31,9	32,0	32,1	32,1
4	31,8	31,8	31,9	32,0	32,0	32,1	32,1	32,2	32,3	32,3
6	32,0	32,0	32,1	32,2	32,2	32,3	32,3	32,4	32,5	32,5
8	32,2	32,2	32,3	32,4	32,4	32,5	32,5	32,6	32,7	32,7
33,0	32,4	32,4	32,5	32,6	32,6	32,7	32,7	32,8	32,9	32,9
2	32,6	32,6	32,7	32,8	32,8	32,9	32,9	33,0	33,1	33,1
4	32,8	32,8	32,9	33,0	33,0	33,1	33,1	33,2	33,3	33,3
6	33,0	33,0	33,1	33,2	33,2	33,3	33,3	33,4	33,5	33,5
8	33,2	33,2	33,3	33,4	33,4	33,5	33,5	33,6	33,7	33,7
34,0	33,4	33,4	33,5	33,5	33,6	33,7	33,7	33,8	33,9	33,9
2	33,6	33,6	33,7	33,7	33,8	33,9	33,9	34,0	34,1	34,1
4	33,8	33,8	33,9	33,9	34,0	34,1	34,1	34,2	34,3	34,3
6	34,0	34,0	34,1	34,1	34,2	34,3	34,3	34,4	34,5	34,5
8	34,2	34,2	34,3	34,3	34,4	34,5	34,5	34,6	34,7	34,7
35,0	34,4	34,4	34,5	34,5	34,6	34,7	34,7	34,8	34,9	34,9
2	34,6	34,6	34,7	34,7	34,8	34,9	34,9	35,0	35,1	35,1
4	34,8	34,8	34,9	34,9	35,0	35,1	35,1	35,2	35,3	35,3
6	35,0	35,0	35,1	35,1	35,2	35,3	35,3	35,4	35,5	35,5
8	35,2	35,2	35,3	35,3	35,4	35,5	35,5	35,6	35,7	35,7

ling aus den abgelesenen Prozenten und Wärmegraden.

grade										
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29
abgelesenen Prozenten und obigen Wärmegraden.										
27,9	28,0	28,1	28,1	28,2	28,3	28,3	28,4	28,5	28,6	28,7
28,1	28,2	28,3	28,3	28,4	28,5	28,5	28,6	28,7	28,8	28,9
28,3	28,4	28,5	28,5	28,6	28,7	28,7	28,8	28,9	29,0	29,1
28,5	28,6	28,7	28,7	28,8	28,9	28,9	29,0	29,1	29,2	29,3
28,7	28,8	28,9	28,9	29,0	29,1	29,1	29,2	29,3	29,4	29,5
28,9	29,0	29,1	29,1	29,2	29,3	29,3	29,4	29,5	29,6	29,7
29,1	29,2	29,3	29,3	29,4	29,5	29,5	29,6	29,7	29,8	29,9
29,3	29,4	29,5	29,5	29,6	29,7	29,7	29,8	29,9	30,0	30,1
29,5	29,6	29,7	29,7	29,8	29,9	29,9	30,0	30,1	30,2	30,3
29,7	29,8	29,9	29,9	30,0	30,1	30,1	30,2	30,3	30,4	30,5
29,9	30,0	30,1	30,1	30,2	30,3	30,3	30,4	30,5	30,6	30,7
30,1	30,2	30,3	30,3	30,4	30,5	30,5	30,6	30,7	30,8	30,9
30,3	30,4	30,5	30,5	30,6	30,7	30,7	30,8	30,9	31,0	31,1
30,5	30,6	30,7	30,7	30,8	30,9	30,9	31,0	31,1	31,2	31,3
30,7	30,8	30,9	30,9	31,0	31,1	31,1	31,2	31,3	31,4	31,5
30,9	31,0	31,1	31,1	31,2	31,3	31,3	31,4	31,5	31,6	31,7
31,1	31,2	31,3	31,3	31,4	31,5	31,5	31,6	31,7	31,8	31,9
31,3	31,4	31,5	31,5	31,6	31,7	31,7	31,8	31,9	32,0	32,1
31,5	31,6	31,7	31,7	31,8	31,9	31,9	32,0	32,1	32,2	32,3
31,7	31,8	31,9	31,9	32,0	32,1	32,1	32,2	32,3	32,4	32,5
31,9	32,0	32,1	32,1	32,2	32,3	32,3	32,4	32,5	32,6	32,7
32,1	32,2	32,3	32,3	32,4	32,5	32,5	32,6	32,7	32,8	32,9
32,3	32,4	32,5	32,5	32,6	32,7	32,7	32,8	32,9	33,0	33,1
32,5	32,6	32,7	32,7	32,8	32,9	32,9	33,0	33,1	33,2	33,3
32,7	32,8	32,9	32,9	33,0	33,1	33,1	33,2	33,3	33,4	33,5
32,9	33,0	33,1	33,1	33,2	33,3	33,3	33,4	33,5	33,6	33,7
33,1	33,2	33,3	33,3	33,4	33,5	33,5	33,6	33,7	33,8	33,9
33,3	33,4	33,5	33,5	33,6	33,7	33,7	33,8	33,9	34,0	34,1
33,5	33,6	33,7	33,7	33,8	33,9	33,9	34,0	34,1	34,2	34,3
33,7	33,8	33,9	33,9	34,0	34,1	34,1	34,2	34,3	34,4	34,5
33,9	34,0	34,1	34,1	34,2	34,3	34,3	34,4	34,5	34,6	34,7
34,1	34,2	34,3	34,3	34,4	34,5	34,5	34,6	34,7	34,8	34,9
34,3	34,4	34,5	34,5	34,6	34,7	34,7	34,8	34,9	35,0	35,1
34,5	34,6	34,7	34,7	34,8	34,9	34,9	35,0	35,1	35,2	35,3
34,7	34,8	34,9	34,9	35,0	35,1	35,1	35,2	35,3	35,4	35,5
34,9	35,0	35,1	35,1	35,2	35,3	35,3	35,4	35,5	35,6	35,7
35,1	35,2	35,3	35,3	35,4	35,5	35,5	35,6	35,7	35,8	35,9
35,3	35,4	35,5	35,5	35,6	35,7	35,7	35,8	35,9	36,0	36,1
35,5	35,6	35,7	35,7	35,8	35,9	35,9	36,0	36,1	36,2	36,3
35,7	35,8	35,9	35,9	36,0	36,1	36,1	36,2	36,3	36,4	36,5

Tafel XV zur Ermittlung der berichtigten Procente Ball

Abgelesene Prozente	Wärme								
	10	11	12	13	14	15	16	17	18
	Berichtigte Procente Balling zu nebenstehenden								
36,0	35,4	35,4	35,5	35,5	35,6	35,7	35,7	35,8	35,9
2	35,6	35,6	35,7	35,7	35,8	35,9	35,9	36,0	36,1
4	35,8	35,8	35,9	35,9	36,0	36,1	36,1	36,2	36,3
6	36,0	36,0	36,1	36,1	36,2	36,3	36,3	36,4	36,5
8	36,2	36,2	36,3	36,3	36,4	36,5	36,5	36,6	36,7
37,0	36,4	36,4	36,5	36,5	36,6	36,7	36,7	36,8	36,9
2	36,5	36,6	36,7	36,7	36,8	36,9	36,9	37,0	37,1
4	36,7	36,8	36,9	36,9	37,0	37,1	37,1	37,2	37,3
6	36,9	37,0	37,1	37,1	37,2	37,3	37,3	37,4	37,5
8	37,1	37,2	37,3	37,3	37,4	37,5	37,5	37,6	37,7
38,0	37,3	37,4	37,5	37,5	37,6	37,7	37,7	37,8	37,9
2	37,5	37,6	37,7	37,7	37,8	37,9	37,9	38,0	38,1
4	37,7	37,8	37,9	37,9	38,0	38,1	38,1	38,2	38,3
6	37,9	38,0	38,1	38,1	38,2	38,3	38,3	38,4	38,5
8	38,1	38,2	38,3	38,3	38,4	38,5	38,5	38,6	38,7
39,0	38,3	38,4	38,5	38,5	38,6	38,7	38,7	38,8	38,9
2	38,5	38,6	38,7	38,7	38,8	38,9	38,9	39,0	39,1
4	38,7	38,8	38,9	38,9	39,0	39,1	39,1	39,2	39,3
6	38,9	39,0	39,1	39,1	39,2	39,3	39,3	39,4	39,5
8	39,1	39,2	39,3	39,3	39,4	39,5	39,5	39,6	39,7
40,0	39,3	39,4	39,5	39,5	39,6	39,7	39,7	39,8	39,9
2	39,5	39,6	39,7	39,7	39,8	39,9	39,9	40,0	40,1
4	39,7	39,8	39,9	39,9	40,0	40,1	40,1	40,2	40,3
6	39,9	40,0	40,1	40,1	40,2	40,3	40,3	40,4	40,5
8	40,1	40,2	40,3	40,3	40,4	40,5	40,5	40,6	40,7
41,0	40,3	40,4	40,5	40,5	40,6	40,7	40,7	40,8	40,9
2	40,5	40,6	40,7	40,7	40,8	40,9	40,9	41,0	41,1
4	40,7	40,8	40,9	40,9	41,0	41,1	41,1	41,2	41,3
6	40,9	41,0	41,0	41,1	41,2	41,3	41,3	41,4	41,5
8	41,1	41,2	41,2	41,3	41,4	41,5	41,5	41,6	41,7
42,0	41,3	41,4	41,4	41,5	41,6	41,7	41,7	41,8	41,9
2	41,5	41,6	41,6	41,7	41,8	41,9	41,9	42,0	42,1
4	41,7	41,8	41,8	41,9	42,0	42,1	42,1	42,2	42,3
6	41,9	42,0	42,0	42,1	42,2	42,3	42,3	42,4	42,5
8	42,1	42,2	42,2	42,3	42,4	42,5	42,5	42,6	42,7
43,0	42,3	42,4	42,4	42,5	42,6	42,7	42,7	42,8	42,9
2	42,5	42,6	42,6	42,7	42,8	42,9	42,9	43,0	43,1
4	42,7	42,8	42,8	42,9	43,0	43,1	43,1	43,2	43,3
6	42,9	43,0	43,0	43,1	43,2	43,3	43,3	43,4	43,5
8	43,1	43,2	43,2	43,3	43,4	43,5	43,5	43,6	43,7

ling aus den abgelesenen Prozenten und Wärmegraden.

grade										
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29
abgelesenen Prozenten und obigen Wärmegraden.										
35,9	36,0	36,1	36,1	36,2	36,3	36,4	36,4	36,5	36,6	36,7
36,1	36,2	36,3	36,3	36,4	36,5	36,6	36,6	36,7	36,8	36,9
36,3	36,4	36,5	36,5	36,6	36,7	36,8	36,8	36,9	37,0	37,1
36,5	36,6	36,7	36,7	36,8	36,9	37,0	37,0	37,1	37,2	37,3
36,7	36,8	36,9	36,9	37,0	37,1	37,2	37,2	37,3	37,4	37,5
36,9	37,0	37,1	37,1	37,2	37,3	37,4	37,4	37,5	37,6	37,7
37,1	37,2	37,3	37,3	37,4	37,5	37,6	37,6	37,7	37,8	37,9
37,3	37,4	37,5	37,5	37,6	37,7	37,8	37,8	37,9	38,0	38,1
37,5	37,6	37,7	37,7	37,8	37,9	38,0	38,0	38,1	38,2	38,3
37,7	37,8	37,9	37,9	38,0	38,1	38,2	38,2	38,3	38,4	38,5
37,9	38,0	38,1	38,1	38,2	38,3	38,4	38,5	38,5	38,6	38,7
38,1	38,2	38,3	38,3	38,4	38,5	38,6	38,7	38,7	38,8	38,9
38,3	38,4	38,5	38,5	38,6	38,7	38,8	38,9	38,9	39,0	39,1
38,5	38,6	38,7	38,7	38,8	38,9	39,0	39,1	39,1	39,2	39,3
38,7	38,8	38,9	38,9	39,0	39,1	39,2	39,3	39,3	39,4	39,5
38,9	39,0	39,1	39,1	39,2	39,3	39,4	39,5	39,5	39,6	39,7
39,1	39,2	39,3	39,3	39,4	39,5	39,6	39,7	39,7	39,8	39,9
39,3	39,4	39,5	39,5	39,6	39,7	39,8	39,9	39,9	40,0	40,1
39,5	39,6	39,7	39,7	39,8	39,9	40,0	40,1	40,1	40,2	40,3
39,7	39,8	39,9	39,9	40,0	40,1	40,2	40,3	40,3	40,4	40,5
39,9	40,0	40,1	40,1	40,2	40,3	40,4	40,5	40,5	40,6	40,7
40,1	40,2	40,3	40,3	40,4	40,5	40,6	40,7	40,7	40,8	40,9
40,3	40,4	40,5	40,5	40,6	40,7	40,8	40,9	40,9	41,0	41,1
40,5	40,6	40,7	40,7	40,8	40,9	41,0	41,1	41,1	41,2	41,3
40,7	40,8	40,9	40,9	41,0	41,1	41,2	41,3	41,3	41,4	41,5
40,9	41,0	41,1	41,1	41,2	41,3	41,4	41,5	41,5	41,6	41,7
41,1	41,2	41,3	41,3	41,4	41,5	41,6	41,7	41,7	41,8	41,9
41,3	41,4	41,5	41,5	41,6	41,7	41,8	41,9	41,9	42,0	42,1
41,5	41,6	41,7	41,7	41,8	41,9	42,0	42,1	42,1	42,2	42,3
41,7	41,8	41,9	41,9	42,0	42,1	42,2	42,3	42,3	42,4	42,5
41,9	42,0	42,1	42,1	42,2	42,3	42,4	42,5	42,5	42,6	42,7
42,1	42,2	42,3	42,3	42,4	42,5	42,6	42,7	42,7	42,8	42,9
42,3	42,4	42,5	42,5	42,6	42,7	42,8	42,9	42,9	43,0	43,1
42,5	42,6	42,7	42,7	42,8	42,9	43,0	43,1	43,1	43,2	43,3
42,7	42,8	42,9	42,9	43,0	43,1	43,2	43,3	43,3	43,4	43,5
42,9	43,0	43,1	43,1	43,2	43,3	43,4	43,5	43,5	43,6	43,7
43,1	43,2	43,3	43,3	43,4	43,5	43,6	43,7	43,7	43,8	43,9
43,3	43,4	43,5	43,5	43,6	43,7	43,8	43,9	43,9	44,0	44,1
43,5	43,6	43,7	43,7	43,8	43,9	44,0	44,1	44,1	44,2	44,3
43,7	43,8	43,9	43,9	44,0	44,1	44,2	44,3	44,3	44,4	44,5

Tafel XV zur Ermittlung der berichtigten Prozente Bal

Abgelesene Prozente	Wärme								
	10	11	12	13	14	15	16	17	18
	Berichtigte Prozente Balling zu nebenstehenden								
44,0	43,3	43,4	43,4	43,5	43,6	43,7	43,7	43,8	43,9
2	43,5	43,6	43,6	43,7	43,8	43,9	43,9	44,0	44,1
4	43,7	43,8	43,8	43,9	44,0	44,1	44,1	44,2	44,3
6	43,9	44,0	44,0	44,1	44,2	44,3	44,3	44,4	44,5
8	44,1	44,2	44,2	44,3	44,4	44,5	44,5	44,6	44,7
45,0	44,3	44,4	44,4	44,5	44,6	44,6	44,7	44,8	44,9
2	44,5	44,6	44,6	44,7	44,8	44,8	44,9	45,0	45,1
4	44,7	44,8	44,8	44,9	45,0	45,0	45,1	45,2	45,3
6	44,9	45,0	45,0	45,1	45,2	45,2	45,3	45,4	45,5
8	45,1	45,2	45,2	45,3	45,4	45,4	45,5	45,6	45,7
46,0	45,3	45,4	45,4	45,5	45,6	45,6	45,7	45,8	45,9
2	45,5	45,6	45,6	45,7	45,8	45,8	45,9	46,0	46,1
4	45,7	45,8	45,8	45,9	46,0	46,0	46,1	46,2	46,3
6	45,9	46,0	46,0	46,1	46,2	46,2	46,3	46,4	46,5
8	46,1	46,2	46,2	46,3	46,4	46,4	46,5	46,6	46,7
47,0	46,3	46,4	46,4	46,5	46,6	46,6	46,7	46,8	46,9
2	46,5	46,6	46,6	46,7	46,8	46,8	46,9	47,0	47,1
4	46,7	46,8	46,8	46,9	47,0	47,0	47,1	47,2	47,3
6	46,9	47,0	47,0	47,1	47,2	47,2	47,3	47,4	47,5
8	47,1	47,2	47,2	47,3	47,4	47,4	47,5	47,6	47,7
48,0	47,3	47,4	47,4	47,5	47,6	47,6	47,7	47,8	47,9
2	47,5	47,6	47,6	47,7	47,8	47,8	47,9	48,0	48,1
4	47,7	47,8	47,8	47,9	48,0	48,0	48,1	48,2	48,3
6	47,9	48,0	48,0	48,1	48,2	48,2	48,3	48,4	48,5
8	48,1	48,2	48,2	48,3	48,4	48,4	48,5	48,6	48,7
49,0	48,3	48,4	48,4	48,5	48,6	48,6	48,7	48,8	48,9
2	48,5	48,6	48,6	48,7	48,8	48,8	48,9	49,0	49,1
4	48,7	48,8	48,8	48,9	49,0	49,0	49,1	49,2	49,3
6	48,9	49,0	49,0	49,1	49,2	49,2	49,3	49,4	49,5
8	49,1	49,2	49,2	49,3	49,4	49,4	49,5	49,6	49,7
50,0	49,3	49,4	49,4	49,5	49,6	49,6	49,7	49,8	49,9

ling aus den abgelesenen Prozenten und Wärmegraden.

grade										
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29
abgelesenen Prozenten und obigen Wärmegraden.										
43,9	44,0	44,1	44,1	44,2	44,3	44,4	44,5	44,5	44,6	44,7
44,1	44,2	44,3	44,3	44,4	44,5	44,6	44,7	44,7	44,8	44,9
44,3	44,4	44,5	44,5	44,6	44,7	44,8	44,9	44,9	45,0	45,1
44,5	44,6	44,7	44,7	44,8	44,9	45,0	45,1	45,1	45,2	45,3
44,7	44,8	44,9	44,9	45,0	45,1	45,2	45,3	45,3	45,4	45,5
44,9	45,0	45,1	45,1	45,2	45,3	45,4	45,5	45,5	45,6	45,7
45,1	45,2	45,3	45,3	45,4	45,5	45,6	45,7	45,7	45,8	45,9
45,3	45,4	45,5	45,5	45,6	45,7	45,8	45,9	45,9	46,0	46,1
45,5	45,6	45,7	45,7	45,8	45,9	46,0	46,1	46,1	46,2	46,3
45,7	45,8	45,9	45,9	46,0	46,1	46,2	46,3	46,3	46,4	46,5
45,9	46,0	46,1	46,1	46,2	46,3	46,4	46,5	46,5	46,6	46,7
46,1	46,2	46,3	46,3	46,4	46,5	46,6	46,7	46,7	46,8	46,9
46,3	46,4	46,5	46,5	46,6	46,7	46,8	46,9	46,9	47,0	47,1
46,5	46,6	46,7	46,7	46,8	46,9	47,0	47,1	47,1	47,2	47,3
46,7	46,8	46,9	46,9	47,0	47,1	47,2	47,3	47,3	47,4	47,5
46,9	47,0	47,1	47,1	47,2	47,3	47,4	47,5	47,5	47,6	47,7
47,1	47,2	47,3	47,3	47,4	47,5	47,6	47,7	47,7	47,8	47,9
47,3	47,4	47,5	47,5	47,6	47,7	47,8	47,9	47,9	48,0	48,1
47,5	47,6	47,7	47,7	47,8	47,9	48,0	48,1	48,1	48,2	48,3
47,7	47,8	47,9	47,9	48,0	48,1	48,2	48,3	48,3	48,4	48,5
47,9	48,0	48,1	48,1	48,2	48,3	48,4	48,5	48,5	48,6	48,7
48,1	48,2	48,3	48,3	48,4	48,5	48,6	48,7	48,7	48,8	48,9
48,3	48,4	48,5	48,5	48,6	48,7	48,8	48,9	48,9	49,0	49,1
48,5	48,6	48,7	48,7	48,8	48,9	49,0	49,1	49,1	49,2	49,3
48,7	48,8	48,9	48,9	49,0	49,1	49,2	49,3	49,3	49,4	49,5
48,9	49,0	49,1	49,1	49,2	49,3	49,4	49,5	49,5	49,6	49,7
49,1	49,2	49,3	49,3	49,4	49,5	49,6	49,7	49,7	49,8	49,9
49,3	49,4	49,5	49,5	49,6	49,7	49,8	49,9	49,9	50,0	50,1
49,5	49,6	49,7	49,7	49,8	49,9	50,0	50,1	50,1	50,2	50,3
49,7	49,8	49,9	49,9	50,0	50,1	50,2	50,3	50,3	50,4	50,5
49,9	50,0	50,1	50,2	50,2	50,3	50,4	50,5	50,5	50,6	50,7

Die „so ermittelten Grade sind schließlich mit 2 zu multiplizieren, weil die zur Spindelung verwendete Menge des Ablaufs mit der gleichen Menge Wasser verdünnt worden ist“.

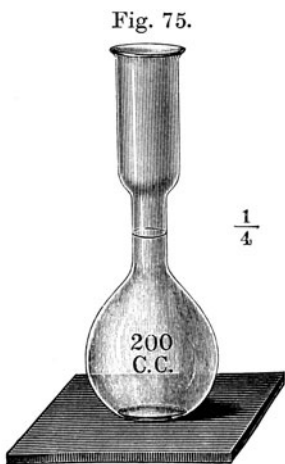
Beispiel 44. 215 g Sirup seien mit 215 g Wasser verdünnt worden. Die Ablesung an der Spindel betrage 35,4 bei einer Temperatur von 24° C. Aus der Tafel S. XV ergibt sich, daß dieser Angabe ein Gehalt von 35,7 Proz. oder Grade Balling bei 20° C entspricht. Der Sirup besaß demnach $2 \times 35,7 = 71,4$ Grade Balling bei + 20° C im unverdünnten Zustande.

Diese „Verdünnungsmethode“ ist zum Gebrauch für Steuerbeamte, die mit der Ausführung chemischer Arbeiten nicht vertraut sind, ausgearbeitet und dafür auch völlig ausreichend. Wenn sie tatsächlich wegen der nur geringe Mittel und wenig Zeitaufwand erfordernden Ausführung auch vielfach an anderen als „Steuerstellen“ angewendet wird, so ist nicht außer Beachtung zu lassen, daß die damit erhaltenen Ergebnisse denen der „Pyknometermethode“ an Genauigkeit wesentlich nachstehen.

B. Bestimmung des Zuckergehaltes.

1. Bestimmung des Gehaltes an Rohrzucker bei Abwesenheit anderer optisch wirksamer Körper.

Die Melassen sind meistens so dunkel, daß eine stärkere Verdünnung als gewöhnlich notwendig ist, um die Polarisation mit Sicherheit bestimmen zu können¹⁾. Man wägt deshalb das Normalgewicht (26,00 g) in der Neusilberschale ab, übergießt mit wenig Wasser, mischt mittels eines kurzen Glasstabes und bringt unter mehrfachem Nachspülen die gesamte Lösung verlustlos in einen Maßkolben von 200 ccm Inhalt. Man verwendet am geeignetsten Kolben mit einer Halserweiterung (Fig. 75); ihre Form erleichtert nicht nur das Einfüllen, sondern ist besonders nützlich beim Mischen und Durchschütteln der Flüssigkeit, welche stark schäumt und deshalb einen ansehnlichen Schüttelraum beansprucht.



Man verdünnt stark — auf etwa $\frac{4}{5}$ des Inhalts —, klärt dann erst mit Blei-

¹⁾ Finden sich in den zur Untersuchung vorliegenden Melasseproben Verunreinigungen grober Art (Holz- und Zeugstücke von den Spunden der Fässer u. dgl.), welche die Menge der abgewogenen Substanz beeinträchtigen würden, so gießt man die Melasse zuvor durch ein trichterförmig zusammengebogenes engmaschiges Messingdrahtnetz (Maschenweite etwa 2 mm), welches in einen entsprechend großen Glas-trichter eingelegt wird.

essig und Tonerdehydrat, füllt bis zur Marke, mischt und filtriert. Der Zusatz von Bleiessig erfordert einige Aufmerksamkeit; die Ausfällung muß vollständig geschehen, andererseits ein erheblicher Überschuß vermieden werden. Die Nichtbeachtung dieses Umstandes erschwert häufig die demnächstige Beobachtung im Apparat. Man kann leicht wahrnehmen, wenn man, ohne die Lösung zu bewegen, einige Tropfen Bleiessig am Glase in die Flüssigkeit hinabrinnen läßt, ob er noch eine Fällung hervorruft und somit ein weiterer Zusatz geboten ist. Ist völlig ausgefällt, so sammelt sich der Bleiessig klar am Boden.

Bei stark alkalischen Melassen ist, wie bereits S. 180 unter B. angegeben, eine vorherige Neutralisation mit Essigsäure notwendig.

Unter Bezugnahme auf die Anmerkung auf S. 124 wird nochmals hervorgehoben, daß bei Anwesenheit von Invertzucker nach stattgehabter Neutralisation der Lösung durch Essigsäure, falls alkalische Reaktion vorhanden war, zur Klärung neutrales Bleiacetat anzuwenden ist. Das Filtrat läßt sich mittels des Halbschattenapparates ohne weitere Entfärbung polarisieren.

Der Polarisationsbefund fällt natürlich, der Verdünnung halber, um die Hälfte niedriger aus, als wenn die angewandte Normalgewichtsmenge zu 100 ccm verdünnt worden wäre, und ist deshalb bei der Berechnung auf Prozente zu verdoppeln (Eine etwaige Berichtigung für das Volumen des Bleiessigniederschlages ist nicht üblich.)

Es ist immer ratsam, wegen der häufig nicht ganz gleichmäßigen Beschaffenheit der Melasseproben, zwei gleichartige Bestimmungen nebeneinander auszuführen. Die Summe beider Ablesungen gibt dann den Prozentgehalt der Melasse an Rohrzucker.

Hätte man z. B. einmal 23,8⁰, das andere Mal 23,7⁰ abgelesen, so gibt man 47,5 Proz. als Ergebnis der Untersuchung ab.

2. Bestimmung des Rohrzuckergehaltes bei Anwesenheit von Raffinose.

Die Untersuchung wird genau in der S. 103 beschriebenen Weise und unter Einhaltung der dort gegebenen Mengenverhältnisse nach der optischen Inversionsmethode ausgeführt. Da ein Zusatz von Bleiessig zur Klärung der invertierten, hier häufig sehr unreinen und dunklen Flüssigkeiten nicht zulässig ist, so kann jene lediglich durch Knochenkohle bewirkt werden, welche, unter der Bezeichnung „Reinigungskohle“, zu solchem Zwecke besonders hergestellt, durch Ausziehen mit Säure und Auswaschen von löslichen Salzen befreit ist¹⁾.

¹⁾ Bei Anwendung gewöhnlicher Knochenkohle, welche 80 bis 90 Proz. in Salzsäure löslicher Mineralsalze enthält, würde der Säuregehalt der invertierten Flüssigkeit zum großen Teil gebunden und die Flüssigkeit dadurch in ihren Eigenschaften verändert werden.

Nach dem Beschluß der deutschen Handelschemiker (Zeitschrift 1914, I, S. 102) soll nur solche extrahierte Reinigungskohle verwendet werden.

Man gibt die benötigte und gewogene Menge Reinigungskohle, welche man in bedecktem Tiegel ausgeglüht hat und nach dem Erkalten völlig trocken in sehr gut schließenden Gläsern aufbewahrt, nach dem Auffüllen zur Marke direkt in den Maßkolben, schüttelt wiederholt kräftig durch und läßt sie je nach der erforderlichen Entfärbung bis zur Filtration 15 bis 20 Minuten einwirken. Man verwendet so wenig Kohle wie möglich, und wird selten mehr als 1 bis 2 g von ihr nötig haben, um die gewünschte Entfärbung zu erzielen; dann kann man erfahrungsgemäß die stattgehabte Absorption von Zucker vernachlässigen, da sie zu klein ist, um zahlenmäßigen Ausdruck zu finden.

Man wird bei solchen Gelegenheiten fast immer finden, daß die Linksdrehung größer wird, je mehr Kohle man anwendet, so daß anzunehmen ist, daß gewisse, bei der Inversion entstehende rechtsdrehende Stoffe, z. B. Galaktose, in weit stärkerem Maße von der Kohle absorbiert werden als die linksdrehende Lävulose und Invertzucker. Es muß hierdurch natürlich die Linksdrehung wachsen¹⁾).

Die Inversionspolarisation ist immer im Glasrohre mit Wasserspülung (S. 66) und bei der Temperatur von 20^o vorzunehmen; zur Berechnung des Zuckergehaltes Z bei Gegenwart von Raffinose dient die Formel:

$$Z = \frac{(0,5124 P) - J}{0,8390} \text{)}.$$

3. Bestimmung des Rohrzuckergehaltes bei Anwesenheit von Stärkezucker oder Invertzucker, Bestimmung nach Clerget.

Die Untersuchung folgt genau den Vorschriften unter 2. unter Benutzung der Formel:

$$Z = \frac{100 \times S}{132,66} \text{)} \text{ oder } Z = 0,7538 \times S.$$

4. Bestimmung des Rohrzuckergehaltes bei Gegenwart von Raffinose neben größeren Mengen von Invertzucker³⁾.

Das Inversionsverfahren zur Bestimmung des Rohrzuckers auf optischem Wege ist für sich allein nicht anwendbar, wenn neben dem Rohrzucker mehr als ein optisch wirksamer Stoff gegenwärtig

¹⁾ Man vgl. auch Zeitschrift 1902, S. 114.

²⁾ P = Polarisation vor, J = verdoppelte Polarisation nach der Inversion, S = gesamte Drehungsverminderung. Man beachte bei der Raffinoseformel wegen des Vorzeichens von J die Anmerkung ²⁾ auf S. 104.

³⁾ Baumann, Zeitschrift 1898, S. 779.

ist. Es versagt also bei Untersuchungen zuckerhaltiger Stoffe, welche neben dem Rohrzucker noch Raffinose und größere Mengen Invertzucker enthalten.

Das Drehungsvermögen des Invertzuckers wird bekanntlich durch Erhitzung, durch Einwirkung von Bleiessig und durch andere Verhältnisse stark beeinflußt, so daß unter Umständen seine Linksdrehung sogar in Rechtsdrehung übergehen kann, aber ein derartig mehr oder weniger optisch veränderter Invertzucker erhält die normale Linksdrehung sofort wieder, wenn seine wässerige Lösung mit Salzsäure erhitzt wird.

Bestimmt man daher in einer Zuckerlösung, welche Rohrzucker, Raffinose und Invertzucker enthält, zunächst den letzteren für sich, invertiert einen Teil der Lösung und ermittelt die Drehung dieser Flüssigkeit und ihren Gesamtzuckergehalt, so läßt sich aus den erhaltenen Zahlenwerten mit Hilfe von Formeln, welche sich teils auf das Reduktionsvermögen der einzelnen Zuckerarten, teils auf die bekannten, durch die Inversion bewirkten Drehungsänderungen von Rohrzucker und Raffinose stützen, der prozentische Gehalt jener drei Stoffe feststellen.

Das Reduktionsvermögen sowohl des Invertzuckers wie der invertierten Raffinose gegenüber der Fehlingschen Kupferlösung ist, wie schon mehrfach erwähnt, nicht konstant, sondern nimmt mit wachsendem Überschuß an Kupferlösung stetig zu; es lassen die diesbezüglichen, von Herzfeld und Preuß aufgestellten, auf S. 198 und 199 wiedergegebenen Tafeln XVI und XVII¹⁾, die den jeweilig gefundenen Kupfermengen entsprechenden Beträge von Invertzucker (auf Rohrzucker zurückgerechnet) und von Raffinose ohne weitere Rechnung finden.

Die beim Kochen eines Gemisches von Invertzucker und invertierter Raffinose mit Fehlingscher Lösung sich ausscheidenden Mengen von Kupferoxydul lassen die Annahme zu, daß in solchen Fällen jede einzelne Zuckerart dasjenige Reduktionsvermögen besitzt und zur Geltung bringt, welches ihr zukommen würde, wenn die Gesamtmenge des ausgeschiedenen Kupferoxyduls von ihr allein herrührte, und es kann dieses Reduktionsvermögen durch die Zahl ausgedrückt werden, welche sich ergibt, wenn man den Gewichtsbetrag der erhaltenen Kupfermenge durch den Betrag der aus der betreffenden Tafel ersichtlichen, dazugehörigen Menge Zucker dividiert. Sind z. B. beim Kochen einer invertierten Lösung von Rohrzucker, Invertzucker und Raffinose (die beiden ersteren gemeinschaftlich als Gesamtzucker berechnet) 171 mg Kupfer (0,171 g) erhalten worden, so findet man in Tafel XVI diesem Betrage entsprechend 86,3 mg Rohrzucker und auf Tafel XVII, als die dem Betrage von 171 mg nächstgrößte Zahl 169,8 mg Kupfer und ihr

¹⁾ Zeitschrift 1888, S. 741.

Tafel XVI

zur Berechnung des dem vorhandenen Invertzucker
entsprechenden Rohrzuckergehaltes aus der gefundenen
Kupfermenge bei 3 Minuten Kochdauer.

Kupfer mg	Rohr- zucker mg	Kupfer mg	Rohr- zucker mg	Kupfer mg	Rohr- zucker mg	Kupfer mg	Rohr- zucker mg	Kupfer mg	Rohr- zucker mg
79	40,0	116	58,3	153	77,0	189	95,7	225	114,8
80	40,5	117	58,8	154	77,5	190	96,2	226	115,4
81	41,0	118	59,3	155	78,0	191	96,7	227	115,9
82	41,5	119	59,8	156	78,5	192	97,2	228	116,4
83	42,0	120	60,2	157	79,0	193	97,7	229	117,0
84	42,5	121	60,7	158	79,6	194	98,3	230	117,5
85	42,9	122	61,2	159	80,1	195	98,8	231	118,1
86	43,4	123	61,7	160	80,6	196	99,3	232	118,6
87	43,9	124	62,2	161	81,1	197	99,8	233	119,2
88	44,4	125	62,8	162	81,6	198	100,4	234	119,7
89	44,9	126	63,3	163	82,1	199	100,9	235	120,3
90	45,4	127	63,8	164	82,6	200	101,4	236	120,8
91	45,9	128	64,3	165	83,2	201	101,9	237	121,3
92	46,4	129	64,8	166	83,7	202	102,5	238	121,8
93	46,8	130	65,3	167	84,2	203	103,1	239	122,4
94	47,3	131	65,8	168	84,7	204	103,6	240	122,9
95	47,8	132	66,3	169	85,2	205	104,1	241	123,5
96	48,3	133	66,8	170	85,7	206	104,6	242	124,0
97	48,8	134	67,3	171	86,3	207	105,2	243	124,6
98	49,3	135	67,8	172	86,8	208	105,7	244	125,1
99	49,8	136	68,3	173	87,3	209	106,2	245	125,7
100	50,3	137	68,8	174	87,8	210	106,7	246	126,2
101	50,8	138	69,4	175	88,3	211	107,3	247	126,8
102	51,3	139	69,9	176	88,9	212	107,8	248	127,3
103	51,8	140	70,4	177	89,4	213	108,4	249	127,9
104	52,3	141	70,9	178	89,9	214	108,9	250	128,4
105	52,8	142	71,4	179	90,4	215	109,4	251	128,9
106	53,3	143	71,9	180	91,0	216	109,9	252	129,4
107	53,8	144	72,4	181	91,5	217	110,5	253	130,0
108	54,3	145	72,9	182	92,0	218	111,1	254	130,6
109	54,8	146	73,4	183	92,5	219	111,6	255	131,1
110	55,3	147	73,9	184	93,1	220	112,2	256	131,7
111	55,8	148	74,5	185	93,6	221	112,7	257	132,2
112	56,3	149	75,0	186	94,1	222	113,2	258	132,8
113	56,8	150	75,5	187	94,6	223	113,7	259	133,3
114	57,3	151	76,0	188	95,1	224	114,3	260	133,9
115	57,8	152	76,5						

entsprechend 120 mg Raffinose¹⁾, woraus sich nach obiger Angabe für den vorliegenden Fall ein Reduktionsvermögen oder ein Reduktionsfaktor berechnet:

$$\text{für invertierten Rohrzucker von } \frac{171}{86,3} = 1,982,$$

$$\text{für invertierte Raffinose von } \frac{169,8}{120} = 1,415.$$

Tafel XVII

zur Berechnung der vorhandenen wasserfreien Raffinose aus der gefundenen Kupfermenge bei 3 Minuten Kochdauer.

Kupfer	Raffi- nose	Kupfer	Raffi- nose	Kupfer	Raffi- nose	Kupfer	Raffi- nose	Kupfer	Raffi- nose
mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg
19,2	10	87,5	60	156,1	110	224,9	160	294,0	210
32,8	20	101,2	70	169,8	120	238,7	170	307,9	220
46,4	30	114,9	80	183,6	130	252,3	180	321,7	230
60,1	40	128,6	90	197,3	140	266,1	190	335,6	240
73,8	50	141,3	100	211,1	150	280,2	200	349,4	250

Zur Ausführung der Untersuchung ist erforderlich die Bestimmung des vorhandenen Invertzuckers in der ursprünglichen Lösung, die Polarisation der invertierten Lösung und die Bestimmung des Gesamtzuckers in letzterer.

Bezeichnet man mit Z den Gehalt an Gesamtzucker (d. h. an invertiertem Rohrzucker und ursprünglich vorhandenem Invertzucker, gemeinschaftlich auf Rohrzucker berechnet), mit R den Gehalt an wasserfreier Raffinose, mit Cu die bei Bestimmung des Gesamtzuckers erhaltene Kupfermenge, mit J die Polarisation nach der Inversion, auf das ganze Normalgewicht bezogen, mit F^I den jeweiligen Reduktionsfaktor für Rohrzucker und mit F^{II} den für Raffinose, so wird der Prozentgehalt an Z und R in der untersuchten Lösung durch nachstehende Formeln²⁾ gefunden:

$$Z = \frac{584,06 \times Cu - (J \times F^{II})}{0,9491 \times F^I + (0,3266 \times F^{II})}$$

$$R = 1,053 \times J + 0,344 \times Z.$$

¹⁾ Der kleine Unterschied zwischen der gefundenen und der aus der Tafel entnommenen Zahl ändert an dem Schlußergebnis nichts.

²⁾ Ableitung der Formeln: Bei einem Gehalt von x Proz. Rohrzucker erhält man eine Inversionspolarisation von $-0,3266 \times x$, bei einem Gehalt an y Proz. Raffinose eine solche von $0,9491 \times y$, und bei gleichzeitiger Anwesenheit beider besteht dann die Gleichung:
1. $-0,3266 \times x + 0,9491 \times y = J$ (Polarisation nach Inversion).

Beispiel 45. 13,0 g Melasse aus einer Melasseentzuckerungsanstalt sind nach S. 100 invertiert, die auf 100 ccm aufgefüllte Lösung polarisierte (im Wassermantelrohr bei 20° C) und auf das ganze Normalgewicht bezogen — 8,5° (*J*); 50 ccm der Lösung dienten zur Bestimmung des Gesamtzuckergehaltes nach S. 106 und ließen von 0,1625 g Substanz 0,184 g Kupfer finden (*Cu*). Die gewichtsanalytische Invertzuckerbestimmung nach D. S. 145 in 2,0 g der ursprünglichen Substanz lieferte 0,250 g Kupfer. Der Reduktionsfaktor F^I berechnet sich nach Tafel XVI zu $\frac{184}{93,1} = 1,977$, der Re-

duktionsfaktor F^{II} nach Tafel XVII = $\frac{183,6}{130} = 1,412$, beide Werte sind mit den übrigen Zahlen in obige Formel einzustellen. Es ergibt sich mithin:

$$Z = \frac{(584,06 \times 0,184) - (-8,5 \times 1,412)}{(0,9491 \times 1,977) + (0,3266 \times 1,412)} = \frac{119,268}{2,337} = 51,02 \text{ Proz.}$$

Gesamtzucker (als Rohrzucker berechnet), und

$$R = (1,053 \times -8,5) + (0,344 \times 51,02) = -8,95 + 17,54 = 8,59 \text{ Proz.}$$

Raffinoseanhydrid.

Der ursprüngliche Invertzuckergehalt der Melasse berechnet sich aus der gefundenen Kupfermenge von 0,250 g *Cu* nach der auf S. 151 gegebenen Formel (in welche für *Pol* die oben für Gesamtzucker gefundene Zahl = 51,02 einzustellen ist) und der dazugehörigen Tafel XI auf 6,58 Proz., welcher Betrag natürlich in dem für Gesamtzucker gefundenen Betrage inbegriffen, durch Multiplikation

Bei Anwendung von 0,1625 g Substanz zur Gesamtzuckerbestimmung erhält man bei 100 Proz. Rohrzucker $0,1625 \times F^I$ g *Cu*, wobei F^I der Reduktionsfaktor des invertierten Rohrzuckers, — mithin bei *x* Proz. Rohrzucker $\frac{0,1625 F^I}{100} \times x$ g *Cu*; ebenso bei *y* Proz. wasserfreier Raffinose $\frac{0,1625 F^{II}}{100} \times y$ g *Cu*, wobei F^{II} der Reduktionsfaktor der invertierten Raffinose.

Sind nun *x* Proz. Rohrzucker + Invertzucker (letzterer als Rohrzucker gerechnet) und *y* Proz. Raffinose vorhanden, so ergibt sich:

$$2. \quad \frac{0,1625 F^I}{100} \times x + \frac{0,1625 F^{II}}{100} \times y = Cu \text{ (gewogene Menge).}$$

Aus Gleichung 1 und 2 berechnet sich:

$$x = \frac{94,91}{0,1625} \times Cu - J \times F^{II},$$

$$\frac{0,9491 \times F^I + 0,3266 \times F^{II}}$$

und

$$y = \frac{J + 0,3266 \times x}{0,9491},$$

woraus sich die beiden Formeln für *Z* und *R* auf S. 199 ergeben.

mit 0,95 auf Rohrzucker umzurechnen¹⁾ und von dem Gesamtzucker in Abzug zu bringen ist:

$$\begin{aligned} 6,58 \times 0,95 &= 6,25 \\ 51,02 - 6,25 &= 44,77. \end{aligned}$$

Die Melasse enthielt demnach:

44,77	Proz.	Rohrzucker,
8,59	,,	Raffinoseanhydrid ²⁾ ,
6,58	,,	Invertzucker.

Da die Werte jener Faktoren F^I und F^{II} nur sehr allmählich abnehmen, so läßt sich die etwas umständliche Rechnung abkürzen, wenn man für die hauptsächlich in Betracht kommenden Kupfermengen von (abgerundet) 120 bis 320 mg die nachstehenden vereinfachten Formeln benutzt:

Für $Cu = 120$ mg	ist	$Z \ 247,0 \times Cu - 0,608 \times J^3)$
,, $Cu = 130$ „ „	,,	$Z \ 247,4 \times Cu - 0,607 \times J$
,, $Cu = 140$ „ „	,,	$Z \ 247,7 \times Cu - 0,606 \times J$
,, $Cu = 150$ „ „	,,	$Z \ 248,1 \times Cu - 0,605 \times J$
,, $Cu = 160$ „ „	,,	$Z \ 248,4 \times Cu - 0,604 \times J$
,, $Cu = 170$ „ „	,,	$Z \ 248,7 \times Cu - 0,604 \times J$
,, $Cu = 180$ „ „	,,	$Z \ 249,2 \times Cu - 0,604 \times J$
,, $Cu = 190$ „ „	,,	$Z \ 249,7 \times Cu - 0,604 \times J$
,, $Cu = 200$ „ „	,,	$Z \ 250,0 \times Cu - 0,604 \times J$
,, $Cu = 210$ „ „	,,	$Z \ 250,4 \times Cu - 0,605 \times J$
,, $Cu = 220$ „ „	,,	$Z \ 251,2 \times Cu - 0,606 \times J$
,, $Cu = 230$ „ „	,,	$Z \ 251,7 \times Cu - 0,607 \times J$

Stellt man die betreffenden Zahlenwerte in die vorstehenden vereinfachten Formeln ein, so erhält man:

$$\begin{aligned} Z &= 249,2 \times 0,184 - 0,604 \times (-8,5) = 50,98 \text{ Proz. Gesamtzucker (als Rohrzucker),} \\ R &= 1,053 \times (-8,5) + 0,344 \times 50,98 = 8,58 \text{ Proz. Raffinose,} \end{aligned}$$

was mit den oben gefundenen Werten übereinstimmt.

Im übrigen ist zu berücksichtigen, daß dies Verfahren um so unsicherer wird, je unreiner die zu untersuchende Substanz ist.

C. Bestimmung des Gehaltes an Wasser, Trockensubstanz und Nichtzucker.

Man verfährt wie S. 166 unter B. angegeben oder benutzt das Refraktometer S. 168.

¹⁾ Vgl. S. 116.

²⁾ Oder $8,59 \times 1,178 = 10,11$ Proz. Raffinosehydrat.

³⁾ Das Minuszeichen vor 0,608 usw. wird mit Rücksicht auf die unter demselben Zeichen stehende Zahl für J in $+$ umgewandelt; der Betrag ist also jedesmal zu addieren, nicht abzuziehen.

Die Berechnung des Reinheitsquotienten¹⁾ erfolgt nach S. 172.

D. Bestimmung des Aschegehaltes.

Man verfährt nach C. S. 173 bzw. D. S. 181.

Ist die Anwendung der „Schwefelsäuremethode“ durch besonderen Anlaß ausgeschlossen, so verfährt man zur Ermittlung des Salz- oder Aschegehaltes wie nachstehend:

In einer geräumigen, vorher tarierten Platinschale wird ein genau abgewogenes Quantum der zu untersuchenden Substanz — 20 bis 25 g —, wenn nötig, erst tunlichst weit eingedampft und sodann über der Flamme bis zur vollständigen Verkohlung erhitzt.

Hält man die Flamme ganz klein, so verkohlt die Masse zwar langsam, aber ganz verlustlos und unter geringem Aufblähen; bei starker Erhitzung mit großer Flamme steigt die brennende Substanz leicht über den Rand der Schale. Man erhitzt, bis keine Dämpfe mehr entweichen und die Kohle zu veraschen beginnt, und geht nicht über dunkle Rotglut der Schale hinaus, da bei stärkerem Erhitzen leicht eine Verdampfung von Chloralkalien eintritt. Die erkaltete, aufgeblähte Kohle durchfeuchtet man mit heißem Wasser, bringt sie in eine kleine Reibschale, zerdrückt sie mit einem Mörserspistill, spült die ganze Masse mittels der Spritzflasche in die Schale zurück, erwärmt und filtriert die Flüssigkeit, welche nunmehr die löslichen Salze aufgenommen, durch ein kleines Filter ab. Sie muß vollständig ungefärbt sein, braune Färbung würde eine unzulänglich gewesene Verkohlung anzeigen. Nach mehrmaligem Auswaschen der auf dem Filter verbliebenen Kohle breitet man ersteres vorsichtig auf einer kleinen Glasplatte aus und spült mittels der Spritzflasche die Kohle in die Platinschale zurück. Man kann auch das ganze Filter mit der ausgelaugten Kohle in die Schale bringen und nach erfolgter Veraschung die bekannte Menge der Filterasche bei der Wägung absetzen. Nachdem auf dem Wasserbade das zugefügte oder dem Filter anhängende Wasser völlig ver-

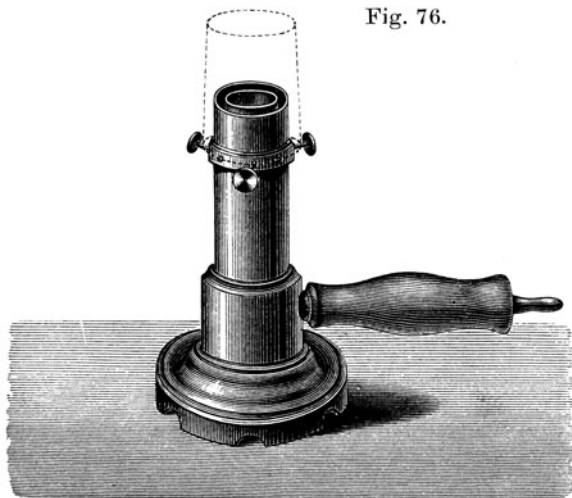
¹⁾ Die „Ausführungsbestimmungen“ zum deutschen Zuckersteuergesetz vom 27. Mai 1896 in der durch das Gesetz vom 6. Januar 1903 abgeänderten Fassung nehmen bei der für steueramtliche Zwecke erforderlichen Bestimmung des Quotienten von Zuckerabläufen (Sirupen oder Melassen) überall als Trockensubstanz die Angabe der Brixspindel bei + 20° C.

Bei der dazu erforderlichen Feststellung des Zuckergehaltes unterscheiden die „Ausführungsbestimmungen“ zwischen Zuckerabläufen mit weniger als 2 Proz. Invertzucker, solchen mit 2 Proz. und mehr Invertzucker und solchen, welche Raffinose enthalten.

Im ersten Falle nimmt die Steuerbehörde den Betrag der einfachen Polarisation der mit Bleiessig geklärten Flüssigkeit als Zuckergehalt an, im zweiten Falle ist die gewichtsanalytische Inversionsmethode (S. 106) vorgeschrieben, im dritten Falle die optische Inversionsmethode unter Benutzung der sogenannten Raffinoseformel bei der Berechnung (S. 103).

dampft ist, wird die Kohle unter Anwendung starker Hitze vollständig verbrannt. Man benutzt dazu zweckmäßig Brenner mit doppeltem Luftzuge, sogenannte Mastésche Brenner (Fig. 76), welche eine große und sehr heiße Flamme geben. Die rückständige, weiße oder schwach gelbliche Asche (welche den Gesamtkalkgehalt, die „Kalkasche“, der verwendeten Substanz enthält) befeuchtet man mit einigen Tropfen einer Lösung von kohlen-saurem Ammon, um etwa beim Glühen entstandenes Calciumoxyd wieder in kohlen-saures Calcium zurückzuführen, bringt das die löslichen Salze (die „Alkaliasche“) enthaltende Filtrat dazu und verdampft auf dem

Fig. 76.



Wasserbade zur Trockne. Nach einstündigem Erwärmen im heißen Trockenschranke erhitzt man nochmals über freier Flamme zum schwachen Glühen, läßt im Exsikkator erkalten und wägt.

Das Mehrgewicht stellt den Gesamtgehalt an Asche dar, welche nun im wesentlichen aus kohlen-sauren Salzen und Chlorverbindungen besteht.

Wenn, wie selten erforderlich sein wird, eine weitergehende Untersuchung einer Füllmassen- oder Melassenasche auf die einzelnen Bestandteile derselben geboten ist, so verfährt man mit der so dargestellten Asche weiter nach dem am Schlusse des Abschnittes „Zucker und zuckerhaltige Stoffe“ unter 10. gegebenen Anhang „Die Analyse der Asche von Zuckern, Füllmassen, Säften und Abläufen“ betreffend.

E. Bestimmung des Invertzuckergehaltes.

Hat die qualitative Prüfung die Anwesenheit von Invertzucker ergeben, so wägt man behufs seiner quantitativen Bestimmung 22 g Melasse in der Neusilberschale ab, löst und spült mit Wasser ver-

lustlos in einen 200-ccm-Kolben, neutralisiert, wenn erforderlich, mit Essigsäure, wie auf S. 180 angegeben, klärt durch Zusatz neutraler¹⁾ Bleiacetatlösung in eben erforderlicher Menge, d. h. bis ein weiterer Zusatz keine Fällung mehr hervorruft, füllt zur Marke auf, schüttelt tüchtig um und filtriert durch ein trockenes Faltenfilter in ein trockenes Glas. Vom Filtrat werden 100 ccm (= 11 g Substanz) in einen Kolben mit Doppelmarke 100/110 ccm gefüllt und mit gesättigter Natriumcarbonatlösung zur Ausfällung des überschüssigen Bleisalzes versetzt. Man füllt zur Marke 110 auf, schüttelt und filtriert, sobald sich der Niederschlag absetzt, wieder durch ein trockenes Faltenfilter in ein trockenes Glas. Von diesem Filtrat werden 50 ccm (= 5 g Substanz) in einen Erlenmeyerkolben (Becherkolben) mit Pipette abgemessen, mit 50 ccm frisch gemischter Fehlingscher Lösung vermischt und 2 Minuten lang gekocht; man verfährt weiter, wie S. 147 angegeben und findet nach Wägung des erhaltenen Kupfers bzw. Umrechnung des Kupferoxyds auf solches in der Tafel XVIII die entsprechenden Prozente Invertzucker.

Übersteigt bei sehr invertzuckerreichen²⁾ Melassen, wie es bei Kolonialmelassen häufig der Fall ist, der Invertzuckergehalt die in der Tafel XVIII angegebenen Beträge, so muß die anzuwendende Menge, aber zu 50 ccm verdünnt, entsprechend verringert werden. Man verfährt dann nach S. 148 oder bedient sich des im Anhang angegebenen Verfahrens und der zugehörigen Tafel.

F. Bestimmung des Raffinosegehaltes.

Hat das Vorhandensein von Raffinose das optische Inversionsverfahren erforderlich gemacht, so berechnet sich der Gehalt an Raffinose R nach der auf S. 155 angegebenen Formel:

$$R = \frac{P - Z}{1,852}.$$

¹⁾ Sie muß auf Lackmuspapier durchaus neutral reagieren.

²⁾ Hat die Anwesenheit sehr erheblicher Mengen von Invertzucker die unter B. 3, S. 101 bzw. S. 196 vorgeschriebene Bestimmung des Rohrzuckers durch das optische Inversionsverfahren notwendig gemacht, so läßt sich aus den dabei gefundenen Werten die vorhandene Menge Invertzucker J auch annähernd durch Rechnung finden. Es dient dazu die Formel:

$$\frac{(Z - P)}{0,31},$$

worin Z die gefundene Menge Rohrzucker, P die direkte Polarisation bei 20° C bedeuten. Bezüglich der Zahl 0,31 s. S. 19.

In dem auf S. 103 als Beispiel 17 gewählten „Invertzuckersirup“ waren 30,3 Proz. Rohrzucker und eine Polarisation von + 14,8° gefunden. Nach Einstellung dieser Werte in die Formel erhält man:

$$J = \frac{(30,3 - 14,8)}{0,31} = 50,0 \text{ Proz. Invertzucker.}$$

Tafel XVIII

zur Berechnung des Invertzuckergehaltes von Melassen aus der gefundenen Kupfermenge bei Anwendung von 5 g Melasse und 2 Minuten Kochdauer. (Nach Schrefeld¹).

Kupfer mg	Invert- zucker Proz.	Kupfer mg	Invert- zucker Proz.	Kupfer mg	Invert- zucker Proz.
27	0,05	125	1,09	225	2,22
30	0,08	130	1,14	230	2,28
35	0,13	135	1,20	235	2,34
40	0,18	140	1,25	240	2,40
45	0,24	145	1,31	245	2,46
50	0,29	150	1,37	250	2,52
55	0,34	155	1,42	255	2,57
60	0,39	160	1,48	260	2,63
65	0,44	165	1,53	265	2,69
70	0,50	170	1,59	270	2,75
75	0,55	175	1,65	275	2,81
80	0,60	180	1,70	280	2,87
85	0,66	185	1,76	285	2,94
90	0,71	190	1,82	290	3,00
95	0,76	195	1,87	295	3,06
100	0,82	200	1,93	300	3,12
105	0,87	205	1,99	305	3,18
110	0,93	210	2,05	310	3,24
115	0,98	215	2,10	315	3,30
120	1,03	220	2,16	320	3,36

G. Bestimmung der Farbe.

Man verfare nach E. S. 174.

H. Bestimmung der Alkalität.

Man verfare nach F. S. 175 oder 176 unter Verwendung von empfindlichem Lackmuspapier.

Für die qualitative Alkalitätsbestimmung in der Melasse für Futterzwecke beschloß die VIII. Versammlung der Handelschemiker zu Berlin (am 17. März 1913), daß sie mittels neutralen Lackmuspapiers auszuführen sei. Man bringt zu dem Zwecke mit einem Glasstabe die unverdünnte Melasse in kleinen Tropfen auf das Lackmuspapier, durchfeuchtet letzteres von der Rückseite aus mit

¹) Zeitschrift 1911, II, S. 988. Nach einem Beschluß der deutschen Handelschemiker vom 26. April 1913 (Zeitschrift 1913, I, S. 140) soll bei Melassen nur diese Methode angewendet werden.

destilliertem kohlenstofffreien Wasser aus einer Spritzflasche und beobachtet die Veränderung der Färbung auf der Rückseite. Alkalische Reaktion läßt sich deutlich durch die Entstehung eines blauen Ringes um die Melassetropfen herum erkennen.

I. Bestimmung des Kalkgehaltes.

Man verfähre nach G. S. 176.

In vielen Fabriken wird bei der Untersuchung der Melasse nicht allein zur Bestimmung der Dichte, sondern auch für die übrigen die Verdünnungsmethode angewendet, ähnlich wie bereits bei den Füllmassen S. 179 erwähnt wurde. Man verfährt hier ganz entsprechend und löst entweder ein Mehrfaches des Normalgewichtes zu bestimmtem Volumen, bestimmt die Dichte und entnimmt für die Polarisierung die dem halben Normalgewicht entsprechende Menge mit der Pipette und füllt auf 100 ccm, oder verdünnt nach der Steuervorschrift¹⁾ auf S. 185 und wägt von der verdünnten Lösung für die Polarisierung das Normalgewicht zu 100 ccm ab, wobei die Grade Drehung dann zu verdoppeln sind. Die übrigen Bestimmungen werden entsprechend dem S. 179 bereits Gesagten ausgeführt.

¹⁾ Auch die „Allgemeinen Bedingungen für den Danziger Handel mit Melasse“ (Deutsche Zuckerindustrie 1910, S. 461) schreiben diese Methode vor und fordern eine Dichte von mindestens 76° Bg der amtlichen Tafel der Kaiserlichen Normaleichungskommission (Tafel V, S. 76). Leider haben sie den alten Zopf der Beaumégrade noch nicht zu entfernen gewagt und setzen den 76° Bg 40,3 alte Grade Bé gleich, was nicht ganz richtig ist, ebensowenig wie die als Preisbasis verlangte Dichte von 77,6° Bg = 41 alte Grade Bé. Für die Regulierung und Lieferbarkeit sollen folgende Grenzen gelten:

a) Bei Basis 48 Proz. Polarisierung oder Clerget.

Der Mehr- oder Mindergehalt 46 bis 50 Proz. an Zucker wird mit $\frac{1}{2}$ Pfennig für jedes Zehntel Prozent reguliert; unter 46 bis 44 Proz. hat Verkäufer dem Käufer für jedes Zehntel Prozent 2 Pfennig pro 50 kg zu vergüten, über 50 Proz. wird der Mehrgehalt an Zucker nicht bezahlt. Melasse unter 44 Proz. ist nicht lieferungsfähig.

b) Bei Basis 41° Beaumé werden Übergrade nicht bezahlt; unter 41 bis 40 $\frac{1}{2}$ ° hat Verkäufer dem Käufer für jedes Zehntel eines Grades $\frac{1}{2}$ Pfennig pro 50 kg, unter 40 $\frac{1}{2}$ bis 40,3 Grade Bé für jedes Zehntel eines Grades 2 Pfennig pro 50 kg zu vergüten.

Melasse unter 40,3 alte Grade Beaumé ist nicht lieferungsfähig.

Melasse mit einem Invertzuckergehalt bis 0,25 Proz. ist ohne Abzug lieferungsfähig. Bei einem Invertzuckergehalt über 0,25 Proz. bis zu 1 Proz. hat Verkäufer dem Käufer für den ganzen Invertzuckergehalt $\frac{1}{2}$ Pfennig für jedes Hundertstel Prozent pro 50 kg zu vergüten. Melasse mit über 1 Proz. Invertzucker ist nicht lieferungsfähig.

Der Verfasser hat sich bei dem sonst allgemeinen Bestreben, die außerdem falschen alten Grade Beaumé endlich einmal ganz fallen zu lassen, nicht veranlaßt sehen können, diese in die neue Auflage mit aufzunehmen und verweist dafür auf den überall sich findenden „Stammers Taschenkalender für Zuckerfabrikation“.

5. Dünnsäfte, Rübenrohsäfte.

A. Bestimmung des spezifischen Gewichtes.

Zur Ermittlung des spezifischen Gewichtes sind die S. 68 u. f. angegebenen Verfahren sämtlich anwendbar; bei genauer Einhaltung der gegebenen Vorschriften sind die Ergebnisse bei allen gleichmäßig genau.

Bei frisch gewonnenem Rübensaft ist vorher eine Entluftung vorzunehmen, da er fast ausnahmslos mit feinsten Luftbläschen vollständig durchsetzt ist. Man bewirkt deren Entfernung am schnellsten und einfachsten mittels der Wasserstrahlluftpumpe (S. 108). Eine dicht über dem Boden mit Ablaufhahn versehene Flasche füllt man zu drei Viertel ihres Raumes mit Saft und läßt alsdann durch Anstellen der Pumpe eine starke Luftverdünnung in dem leer gebliebenen Raum der Flasche eintreten (siehe Fig. 77). Nach wenigen Minuten haben sich alle Luftbläschen als dichter Schaum an die Oberfläche gezogen, so daß nach dem Abstellen der Pumpe und Öffnen der Flasche der Saft luftfrei in den untergestellten Zylinder abgezogen werden kann.



B. Bestimmung des Zuckergehaltes.

Die Änderungen, welche bei der Untersuchung vorstehender und ähnlicher Flüssigkeiten von dem früher beschriebenen Verfahren sich notwendig machen, gründen sich auf den meist geringeren Zuckergehalt der betreffenden Substanzen sowie auf den Umstand, daß sich im allgemeinen Flüssigkeiten leichter und schneller messen als wägen lassen. Im übrigen kommt hier nur das Polarisationsverfahren in Betracht.

Man kann auch hier die zuckerhaltigen Flüssigkeiten in den Normalgewichtsmengen zur Untersuchung bringen; da jedoch derartige Wägungen auf genauen Wagen umständlich und zeitraubend sind, so geht es in den meisten Fällen einfacher und schneller, wenn man unter Berücksichtigung des spezifischen Gewichtes die zur Untersuchung benötigten Quantitäten abmißt. Jenes ist das sogenannte Gewichtsverfahren, dieses das zumeist angewendete Maßverfahren.

Fig. 78.



Gewichtsverfahren. Bevorzugt man das Gewichtsverfahren, so verfährt man genau, wie bei der Polarisation von Füllmassen und Dicksäften (S. 165 u. 180) angegeben. Bei alkalischen Säften ist die Neutralisation mittels Essigsäure vor dem Zusatz von Bleiessig nicht zu vergessen.

Sind die zu untersuchenden Substanzen zuckerarm, so wird man $2 \times 26,0$ g oder $3 \times 26,0$ g zu 100 ccm Flüssigkeit abwägen und muß dann natürlich den schließlich erhaltenen Drehungsbetrag durch 2 oder 3 dividieren, um Prozente zu erhalten.

Eine andere Art der Bestimmung nach dem Gewichtsverfahren ist die mittels der Plahnschen Substitutionspipette, Fig. 78. Sie ermöglicht ein einfaches, dabei genaues und wenig Zeit beanspruchendes Arbeiten und ist auch bei zuckerreichen Säften verwendbar.

Plahn verwendet zwei Pipetten, für leichtere und für schwerere Flüssigkeiten, mit denen man bei einer Einteilung, die halbe Zehntelkubikzentimeter abzumessen gestattet, Saftmengen von 21,00 bis zu 25,00 cm abmessen kann. Hat man die Ballingrade eines Saftes durch Spindeln festgestellt, so gibt die nachstehende Tafel XIX an, welche Menge dieses Saftes dem Normalgewichte entspricht. Man mißt nun mit der betreffenden Pipette diese Menge in einem 100-ccm-Kölbchen ab, spült mittels der Heberspritzflasche die der Pipette innen anhängenden Saftreste mit Wasser in den Kolben nach¹⁾, versetzt bei alkalischen Säften mit etwas Essigsäure, dann mit Bleiessig,

¹⁾ Die gewöhnlichen Pipetten sind bekanntlich „auf Auslauf“ justiert, d. h. sie lassen nach stattgehabter Füllung bis zur Marke genau soviel Kubikzentimeter auslaufen, wie auf der Pipette verzeichnet ist. Die dabei an den Innenwandungen der Pipette verbleibenden Flüssigkeitsreste bleiben unberücksichtigt. Bei den Substitutionspipetten hingegen ist, wegen der verschiedenen Dichten der zur Untersuchung gelangenden Flüssigkeiten, die Justierung derart, daß die Bezeichnung und Abmessung dem Gesamthalt entspricht, also nicht nur den freiwillig auslaufenden Anteilen, sondern einschließlich der in den Pipetten verbleibenden Reste. Diese müssen daher nachgespült werden.

füllt mit Wasser bis zur Marke, mischt, filtriert und findet beim Polarisieren dann ohne weiteres die Prozente Zucker des untersuchten Saftes.

Beispiel 46. Sind die Grade Balling eines Saftes bei 20° C = 17,60 gefunden, so hat man nach der Tafel XIX 24,30 ccm Saft abzumessen. (Dem gefundenen Ballinggrade entspricht nach Tafel V, S. 76, eine Dichte bei 20° C von 1,07040. Es sind aber 24,30 ccm Saft von dieser Dichte $24,3 \times 1,07040 = 26,01$ g oder rund 26,0 g Saft, also die Normalgewichtsmenge.) Sind beim Polarisieren dann 14,6° abgelesen, so ist diese Zahl, wie ersichtlich, gleichbedeutend mit dem Zuckergehalte des untersuchten Saftes.

Tafel XIX
für die Substitutionspipette nach Plahn¹⁾ bei + 20° C.

Balling	ccm	Balling	ccm	Balling	ccm
10,3—10,7	25,00	23,4—23,8	23,70	36,6—37,0	22,40
10,8—11,2	24,95	23,9—24,3	23,65	37,1—37,5	22,35
11,3—11,7	24,90	24,4—24,8	23,60	37,6—38,1	22,30
11,8—12,2	24,85	24,9—25,3	23,55	38,2—38,6	22,25
12,3—12,7	24,80	25,4—25,8	23,50	38,7—39,1	22,20
12,8—13,2	24,75	25,9—26,3	23,45	39,2—39,6	22,15
13,3—13,7	24,70	26,4—26,8	23,40	39,7—40,1	22,10
13,8—14,2	24,65	26,9—27,3	23,35	40,2—40,7	22,05
14,3—14,7	24,60	27,4—27,8	23,30	40,8—41,2	22,00
14,8—15,2	24,55	27,9—28,3	23,25	41,3—41,7	21,95
15,3—15,7	24,50	28,4—28,8	23,20	41,8—42,2	21,90
15,8—16,2	24,45	28,9—29,3	23,15	42,3—42,7	21,85
16,3—16,7	24,40	29,4—29,9	23,10	42,8—43,2	21,80
16,8—17,2	24,35	30,0—30,4	23,05	43,3—43,8	21,75
17,3—17,7	24,30	30,5—30,9	23,00	43,9—44,3	21,70
17,8—18,2	24,25	31,0—31,4	22,95	44,4—44,8	21,65
18,3—18,7	24,20	31,5—31,9	22,90	44,9—45,4	21,60
18,8—19,2	24,15	32,0—32,4	22,85	45,5—45,9	21,55
19,3—19,7	24,10	32,5—32,9	22,80	46,0—46,4	21,50
19,8—20,2	24,05	33,0—33,4	22,75	46,5—47,0	21,45
20,3—20,7	24,00	33,5—33,9	22,70	47,1—47,5	21,40
20,8—21,2	23,95	34,0—34,4	22,65	47,6—48,0	21,35
21,3—21,7	23,90	34,5—34,9	22,60	48,1—48,5	21,30
21,8—22,2	23,85	35,0—35,5	22,55	48,6—49,1	21,25
22,3—22,7	23,80	35,6—36,0	22,50	49,2—49,6	21,20
22,8—23,3	23,75	36,1—36,5	22,45	49,7—50,0	21,15

¹⁾ Deutsche Zuckerindustrie 1907, S. 709. Die ursprünglich von Plahn für das frühere Normalgewicht von 26,048 g und für 17,5° C berechnete Tabelle ist von uns für 26,0 g und + 20° C umgerechnet worden.

Maßverfahren. Beim Gebrauch des Maßverfahrens bestimmt man zunächst das spezifische Gewicht der Flüssigkeit und füllt sodann ein trockenes oder mit der zu untersuchenden Flüssigkeit ausgespültes 50-ccm- oder ein 100-ccm-Kölbchen genau bis zur Marke mit ihr an.

War das Kölbchen vorher trocken und genau tariert, und wägt man es nach sorgfältigem Füllen wieder, so läßt sich die Bestimmung des spezifischen Gewichtes (nach S. 69) am einfachsten auf diese Weise mit der Zuckerbestimmung vereinigen.

Ist zur Marke, unter Beihilfe von Äther behufs Beseitigung etwa vorhandener Luftblasen, genau eingestellt, die innere Wandung des Halses oberhalb der Marke mittels zusammengerollten Filtrierpapiers von anhängender Flüssigkeit gereinigt, so gibt man nunmehr $\frac{1}{10}$ des abgemessenen Volumens an Bleiessig hinzu, welcher die nötige Klärung bewirkt. Für diesen Bleiessigzusatz befindet sich an den hierzu bestimmten Kölbchen eine zweite Marke am Halse, für 5,0 ccm Zusatz bei den 50-ccm-Kölbchen, für 10,0 ccm bei den 100-ccm-Kölbchen. (Fig. 47, S. 122.)

Da durch diesen Zusatz das ursprüngliche Volumen um $\frac{1}{10}$ vermehrt, die Zuckerlösung also um diesen Betrag verdünnt wird, so muß man demnächst den am Polarimeter gefundenen Zahlenwert wieder um $\frac{1}{10}$ seines Betrages vergrößern, um den wahren Gehalt an Zucker zu finden. Glaubt man bei reineren Flüssigkeiten nicht ein ganzes Zehntel des Volumens an Bleiessig zur Fällung nötig zu haben, so setzt man nur den Bedarf hinzu und ergänzt den Rest durch destilliertes Wasser.

Auch bei dieser zweiten Marke ist genauestes Einstellen erforderlich; man schließt darauf das Kölbchen, schüttelt tüchtig durch und verfährt ganz, wie oben (S. 122 u. f.) gezeigt. Bei Untersuchungen von Rübensäften bleibt die mit Bleiessig versetzte und durchgemischte Flüssigkeit zweckmäßig mindestens 10 bis 15 Minuten stehen, ehe man sie filtriert; sehr häufig scheiden sich färbende Substanzen noch nachträglich im anfangs klaren Filtrate aus, wenn diese Vorsicht versäumt wurde.

Beispiel 47. 50 oder 100 ccm Saft sind mit $\frac{1}{10}$ Volumen Bleiessig geklärt, das Filtrat polarisiert 58,6° (deutsche Apparate).

Dieser Drehungsbetrag, um $\frac{1}{10}$ vergrößert, ist mit 0,26 zu multiplizieren:

$$\begin{array}{r} 58,6 \\ + 5,86 \\ \hline 64,46 \times 0,26 = 16,76 \text{ Proz. Zucker} \end{array}$$

in 100 Raumteilen Saft. (Volumprozent.)

Zur Umrechnung auf die Gewichtsprozent bedarf es noch einer Division der erhaltenen Zahl mit dem spezifischen Gewicht der

untersuchten Flüssigkeit, welches hier nach irgendeiner Methode = 1,0753 gefunden sei:

$$\frac{16,76}{1,0753} = 15,58 \text{ Gew.-Proz. Zucker.}$$

Um bei den im Fabrikbetriebe sich täglich wiederholenden Untersuchungen von Rübensäften und ähnlichen Fabrikationsprodukten die Umrechnung der am Polarisationsinstrumente abgelesenen Grade zu vereinfachen und zu beschleunigen, sind für die verschiedenen Apparate Hilfstafeln berechnet worden, aus denen unter gleichzeitiger Hinzuziehung der bezüglichen spezifischen Gewichte der Zuckergehalt derartiger Flüssigkeiten ohne weiteres in Gewichtsprozenten ersehen werden kann.

Der Gebrauch dieser Tafeln bedingt die Anwendung des Maßverfahrens; man nimmt stets 50 oder 100 ccm Flüssigkeit zur Untersuchung und klärt sie durch Zusatz von $\frac{1}{10}$ Vol. Bleiessig.

Für die deutschen Apparate mit Ventzkescher Skala benutzt man ausschließlich die nachstehende, von Schmitz berechnete Tafel, welche in ihren Angaben neben den beobachteten spezifischen Gewichten (Dichten) der zu untersuchenden Zuckerlösungen auch die Veränderlichkeit des Drehungsvermögens des Zuckers in Berücksichtigung zieht¹⁾.

Schmitz hat zwei Tafeln, mit und ohne Bleiessigzusatz berechnet; bei dem spärlichen Gebrauch der letzteren haben wir indessen geglaubt, die Wiedergabe derselben unterlassen zu können, und geben nachstehend nur die Polarisations tafel mit Bleiessigzusatz.

Die Berechnung mittels der nachstehenden Tafel XX, S. 212 u. f., ist leicht ersichtlich und äußerst einfach.

Hätte man z. B. bei einem Rübensaft seine Dichte = 20,2⁰ Balling, nach der Klärung mit $\frac{1}{10}$ Vol. Bleiessig seine Drehung im Apparat = 66,6⁰ ermittelt, so findet man den Zuckergehalt des Saftes auf S. 218 in der mit 20,0⁰ Balling, als der Zahl 20,2⁰ am nächsten stehend überschriebenen Spalte sowie in der für diese Dichtigkeit berechneten kleinen Zehnteltabelle nach folgendem Ansatz:

$$\begin{array}{r} 66,0^0 = 17,44 \\ 0,6^0 = 0,16 \\ \hline 17,60 \text{ Gew.-Proz. Zucker.} \end{array}$$

Bei sehr unreinen Flüssigkeiten sowie bei Säften sehr gehaltreicher, unreifer oder teilweise verdorbener Rüben genügt bisweilen der angegebene Zusatz von Bleiessig nicht zur gänzlichen Fällung. Man mißt in solchem Falle 50 ccm Saft mittels einer Pipette in

¹⁾ Zeitschrift 1880, S. 899 und 900.

Prozente Balling von 0,5 bis 12,0		Grade am Polari- meter	Prozente Balling und ent								
Zehntel Grade	Prozent Zucker		10,5	11,0	11,5	12,0	12,5	13,0	13,5	14,0	14,5
			1,0422	1,0443	1,0464	1,0485	1,0506	1,0528	1,0549	1,0570	1,0592
0,1 ⁰	0,03	1 ⁰	0,28	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27
0,2	0,06	2	0,55	0,55	0,55	0,55	0,54	0,54	0,54	0,54	0,54
0,3	0,08	3	0,82	0,82	0,82	0,82	0,82	0,81	0,81	0,81	0,81
0,4	0,11	4	1,10	1,10	1,09	1,09	1,09	1,09	1,08	1,08	1,08
0,5	0,14	5	1,37	1,37	1,36	1,36	1,36	1,36	1,35	1,35	1,35
0,6	0,17	6	1,64	1,64	1,64	1,64	1,63	1,63	1,62	1,62	1,62
0,7	0,19	7	1,92	1,91	1,91	1,91	1,90	1,90	1,89	1,89	1,89
0,8	0,22	8	2,19	2,19	2,18	2,18	2,18	2,17	2,17	2,16	2,16
0,9	0,25	9	2,47	2,46	2,46	2,45	2,45	2,44	2,44	2,43	2,43
Prozente Balling von 12,5 bis 20,0		10	2,74	2,74	2,73	2,73	2,72	2,71	2,71	2,70	2,70
		11	3,02	3,01	3,00	3,00	2,99	2,99	2,98	2,97	2,97
		12	3,29	3,28	3,28	3,27	3,26	3,26	3,25	3,24	3,24
		13	3,56	3,56	3,55	3,54	3,54	3,53	3,52	3,51	3,51
		14	3,84	3,83	3,82	3,82	3,81	3,80	3,79	3,78	3,78
		15	4,11	4,11	4,10	4,09	4,08	4,07	4,06	4,06	4,05
		16	4,39	4,38	4,37	4,36	4,35	4,34	4,33	4,33	4,32
17	4,66	4,65	4,64	4,63	4,62	4,62	4,61	4,60	4,59		
18	4,93	4,93	4,91	4,91	4,90	4,89	4,88	4,87	4,86		
19	5,21	5,20	5,19	5,18	5,17	5,16	5,15	5,14	5,13		
0,1 ⁰		20	5,49	5,84	5,46	5,45	5,44	5,43	5,42	5,41	5,40
		21	5,76	5,12	5,74	5,73	5,71	5,70	5,69	5,68	5,67
		22	6,03	6,39	6,01	6,00	5,99	5,97	5,96	5,95	5,94
		23	6,31	6,66	6,28	6,27	6,26	6,24	6,23	6,22	6,21
		24	6,58	6,94	6,56	6,54	6,53	6,52	6,50	6,49	6,48
		25	6,86	6,47	6,83	6,82	6,80	6,79	6,78	6,76	6,75
		26	7,13	7,75	7,10	7,09	7,07	7,06	7,05	7,03	7,02
		27	7,41	7,02	7,38	7,36	7,35	7,33	7,32	7,30	7,29
		28	7,68	7,30	7,65	7,63	7,62	7,60	7,59	7,57	7,56
29	7,96	7,57	7,92	7,91	7,89	7,87	7,86	7,84	7,83		
0,2		30	8,23	8,21	8,20	8,18	8,16	8,15	8,13	8,11	8,10
		31	8,50	8,49	8,47	8,45	8,44	8,42	8,40	8,39	8,37
		32	8,78	8,76	8,74	8,73	8,71	8,69	8,67	8,66	8,64
		33	9,05	9,03	9,02	9,00	8,98	8,96	8,94	8,93	8,91
		34	9,33	9,31	9,29	9,27	9,25	9,23	9,22	9,20	9,18
		35	9,60	9,58	9,56	9,54	9,53	9,51	9,49	9,47	9,45
		36	9,88	9,86	9,84	9,82	9,80	9,78	9,76	9,74	9,72
		37	10,15	10,13	10,11	10,09	10,07	10,05	10,03	10,01	9,99
		38	10,40	10,38	10,36	10,34	10,32	10,30	10,28	10,26	10,24
		39	10,68	10,66	10,64	10,61	10,59	10,57	10,55	10,53	10,51

von M. Schmitz.
setzung.)
Bleissigzusatz.

sprechendes spezifisches Gewicht											Grade am Polari- meter
15,0	15,5	16,0	16,5	17,0	17,5	18,0	18,5	19,0	19,5	20,0	
1,0613	1,0635	1,0657	1,0678	1,0700	1,0722	1,0744	1,0766	1,0788	1,0811	1,0833	
0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,26	1 ^o
0,54	0,54	0,54	0,54	0,53	0,53	0,53	0,53	0,53	0,53	0,53	2
0,81	0,81	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,79	0,79	0,79	3
1,08	1,08	1,07	1,07	1,07	1,07	1,06	1,06	1,06	1,06	1,06	4
1,35	1,34	1,34	1,34	1,34	1,33	1,33	1,33	1,32	1,32	1,32	5
1,62	1,61	1,61	1,61	1,60	1,60	1,60	1,59	1,59	1,59	1,58	6
1,88	1,88	1,88	1,87	1,87	1,86	1,86	1,86	1,85	1,85	1,85	7
2,15	2,15	2,15	2,14	2,14	2,13	2,13	2,12	2,12	2,12	2,11	8
2,42	2,42	2,41	2,41	2,40	2,40	2,39	2,39	2,38	2,38	2,37	9
2,69	2,69	2,68	2,68	2,67	2,67	2,66	2,65	2,65	2,64	2,64	10
2,96	2,95	2,95	2,94	2,94	2,93	2,92	2,92	2,91	2,91	2,90	11
3,23	3,22	3,22	3,21	3,20	3,20	3,19	3,18	3,18	3,17	3,17	12
3,50	3,49	3,49	3,48	3,47	3,46	3,46	3,45	3,44	3,44	3,43	13
3,77	3,76	3,75	3,75	3,74	3,73	3,72	3,72	3,71	3,70	3,69	14
4,04	4,03	4,02	4,02	4,01	4,00	3,99	3,98	3,97	3,97	3,96	15
4,31	4,30	4,29	4,28	4,27	4,26	4,26	4,25	4,24	4,23	4,22	16
4,58	4,57	4,56	4,55	4,54	4,53	4,52	4,51	4,50	4,49	4,48	17
4,85	4,84	4,83	4,82	4,81	4,80	4,79	4,78	4,77	4,76	4,75	18
5,12	5,11	5,10	5,09	5,08	5,06	5,05	5,04	5,03	5,02	5,01	19
5,39	5,38	5,36	5,35	5,34	5,33	5,32	5,31	5,30	5,29	5,28	20
5,66	5,65	5,63	5,62	5,61	5,60	5,59	5,58	5,56	5,55	5,54	21
5,93	5,91	5,90	5,88	5,88	5,87	5,85	5,84	5,83	5,82	5,80	22
6,20	6,18	6,17	6,16	6,14	6,13	6,12	6,11	6,09	6,08	6,07	23
6,46	6,45	6,44	6,43	6,41	6,40	6,39	6,37	6,36	6,35	6,33	24
6,73	6,72	6,71	6,69	6,68	6,67	6,65	6,64	6,63	6,61	6,60	25
7,00	6,99	6,97	6,96	6,95	6,93	6,92	6,90	6,89	6,88	6,86	26
7,27	7,26	7,24	7,23	7,21	7,20	7,18	7,17	7,15	7,14	7,13	27
7,54	7,53	7,51	7,50	7,48	7,47	7,45	7,44	7,42	7,40	7,39	28
7,81	7,80	7,78	7,77	7,75	7,73	7,72	7,70	7,68	7,67	7,65	29
8,08	8,06	8,05	8,03	8,02	8,00	7,98	7,97	7,95	7,93	7,92	30
8,35	8,33	8,32	8,30	8,28	8,27	8,25	8,23	8,21	8,20	8,18	31
8,62	8,60	8,58	8,57	8,55	8,53	8,51	8,50	8,48	8,46	8,45	32
8,89	8,87	8,85	8,84	8,82	8,80	8,78	8,76	8,75	8,73	8,71	33
9,16	9,14	9,12	9,10	9,09	9,07	9,05	9,03	9,01	8,99	8,97	34
9,43	9,41	9,39	9,37	9,35	9,34	9,31	9,30	9,28	9,26	9,24	35
9,70	9,68	9,66	9,64	9,62	9,60	9,58	9,56	9,54	9,52	9,50	36
9,97	9,95	9,93	9,91	9,89	9,87	9,85	9,83	9,81	9,79	9,77	37
10,24	10,22	10,20	10,18	10,15	10,13	10,11	10,09	10,07	10,05	10,03	38
10,51	10,49	10,46	10,44	10,42	10,40	10,38	10,36	10,34	10,32	10,29	39

Prozent Balling von 11,5 bis 22,5		Grade am Polarimeter	Prozente Balling und ent					
Zehntel Grade	Prozent Zucker		11,5 1,0464	12,0 1,0485	12,5 1,0506	13,0 1,0528	13,5 1,0549	14,0 1,0578
		40 ⁰	10,93	10,91	10,89	10,86	10,84	10,82
0,1 ⁰	0,03	41		11,18	11,16	11,14	11,12	11,09
0,2	0,05	42		11,46	11,43	11,41	11,39	11,36
0,3	0,08	43			11,71	11,68	11,66	11,64
0,4	0,11	44			11,98	11,95	11,93	11,91
0,5	0,13	45			12,25	12,23	12,20	12,18
0,6	0,16	46				12,50	12,47	12,45
0,7	0,19	47					12,74	12,72
0,8	0,21	48					13,02	12,99
0,9	0,24	49						13,26
		50						
		51						
		52						
		53						
		54						
Prozent Balling von 23,0 bis 24,0		55						
		56						
		57						
		58						
		59						
		60						
0,1 ⁰	0,03	61						
0,2	0,05	62						
0,3	0,08	63						
0,4	0,10	64						
0,5	0,13	65						
0,6	0,16	66						
0,7	0,18	67						
0,8	0,21	68						
0,9	0,23	69						
		70						
		71						
		72						
		73						
		74						
		75						
		76						
		77						
		78						
		79						
		80						

Prozent Balling von 11,5 bis 22,5		Grade am Polari- meter	Prozente Balling und ent					
Zehntel Grade	Prozent Zucker		18,0 1,0744	18,5 1,0766	19,0 1,0788	19,5 1,0811	20,0 1,0833	20,5 1,0855
		40 ⁰	10,64	10,62	10,60	10,58	10,56	10,54
0,1 ⁰	0,03	41	10,91	10,89	10,87	10,85	10,82	10,80
0,2	0,05	42	11,18	11,16	11,13	11,11	11,09	11,07
0,3	0,08	43	11,45	11,42	11,40	11,38	11,35	11,33
0,4	0,11	44	11,71	11,69	11,66	11,64	11,62	11,59
0,5	0,13	45	11,98	11,96	11,93	11,91	11,88	11,86
0,6	0,16	46	12,25	12,22	12,20	12,17	12,15	12,12
0,7	0,19	47	12,51	12,49	12,46	12,44	12,41	12,39
0,8	0,21	48	12,78	12,75	12,73	12,70	12,67	12,65
0,9	0,24	49	13,05	13,02	12,99	12,97	12,94	12,91
		50	13,31	13,29	13,26	13,23	13,20	13,18
		51	13,58	13,55	13,52	13,50	13,47	13,44
		52	13,85	13,82	13,79	13,76	13,73	13,70
		53	14,11	14,08	14,05	14,03	14,00	13,97
		54	14,38	14,35	14,32	14,29	14,26	14,23
Prozent Balling von 23,0 bis 24,0		55	14,65	14,62	14,59	14,56	14,53	14,50
		56	14,91	14,88	14,85	14,82	14,79	14,76
		57	15,18	15,15	15,12	15,09	15,06	15,02
		58	15,45	15,42	15,38	15,35	15,32	15,29
		59	15,71	15,68	15,65	15,62	15,58	15,55
		60	15,98	15,95	15,92	15,88	15,85	15,82
0,1 ⁰	0,03	61	16,25	16,21	16,18	16,15	16,11	16,08
0,2	0,05	62	16,52	16,48	16,45	16,41	16,38	16,35
0,3	0,08	63	16,78	16,75	16,71	16,68	16,64	16,61
0,4	0,10	64	17,03	17,01	16,98	16,94	16,91	16,87
0,5	0,13	65	17,32	17,28	17,24	17,21	17,17	17,14
0,6	0,16	66		17,55	17,51	17,47	17,44	17,40
0,7	0,18	67		17,81	17,78	17,74	17,70	17,67
0,8	0,21	68			18,04	18,00	17,97	17,93
0,9	0,23	69			18,31	18,27	18,23	18,19
		70				18,53	18,50	18,46
		71					18,76	18,72
		72					19,03	18,99
		73						19,25
		74						19,52
		75						19,78
		76						
		77						
		78						
		79						
		80						

von M. Schmitz.
setzung.)
Bleiessigzusatz.

sprechendes spezifisches Gewicht							Grade am Polari- meter
21,0 1,0878	21,5 1,0900	22,0 1,0923	22,5 1,0946	23,0 1,0969	23,5 1,0992	24,0 1,1015	
10,52	10,49	10,47	10,45	10,43	10,41	10,38	40°
10,78	10,76	10,74	10,71	10,69	10,67	10,65	41
11,04	11,02	11,00	10,97	10,95	10,93	10,90	42
11,31	11,28	11,26	11,24	11,21	11,19	11,17	43
11,57	11,55	11,52	11,50	11,47	11,45	11,42	44
11,83	11,81	11,78	11,76	11,73	11,71	11,69	45
12,09	12,07	12,05	12,02	12,00	11,97	11,94	46
12,36	12,33	12,31	12,28	12,26	12,23	12,21	47
12,62	12,60	12,57	12,54	12,52	12,49	12,47	48
12,88	12,86	12,83	12,81	12,78	12,75	12,73	49
13,15	13,12	13,09	13,07	13,04	13,01	12,99	50
13,41	13,39	13,36	13,33	13,30	13,27	13,25	51
13,68	13,65	13,62	13,59	13,56	13,53	13,51	52
13,94	13,91	13,88	13,85	13,82	13,79	13,77	53
14,20	14,17	14,14	14,11	14,08	14,06	14,02	54
14,47	14,44	14,41	14,38	14,35	14,32	14,29	55
14,73	14,70	14,67	14,64	14,61	14,58	14,55	56
14,99	14,96	14,93	14,90	14,87	14,84	14,81	57
15,26	15,23	15,19	15,16	15,13	15,10	15,07	58
15,52	15,49	15,46	15,42	15,39	15,36	15,33	59
15,78	15,75	15,72	15,69	15,65	15,62	15,59	60
16,05	16,01	15,98	15,95	15,91	15,88	15,85	61
16,31	16,28	16,24	16,21	16,18	16,14	16,11	62
16,57	16,54	16,51	16,47	16,44	16,40	16,37	63
16,84	16,80	16,77	16,73	16,70	16,66	16,63	64
17,10	17,07	17,03	17,00	16,96	16,92	16,89	65
17,37	17,33	17,29	17,26	17,22	17,19	17,15	66
17,63	17,59	17,56	17,52	17,48	17,45	17,41	67
17,89	17,86	17,82	17,78	17,74	17,71	17,67	68
18,16	18,12	18,08	18,04	18,00	17,97	17,93	69
18,42	18,38	18,35	18,31	18,27	18,23	18,19	70
18,68	18,65	18,61	18,57	18,53	18,49	18,45	71
18,95	18,91	18,87	18,83	18,79	18,75	18,71	72
19,21	19,17	19,13	19,09	19,05	19,01	18,97	73
19,48	19,44	19,40	19,35	19,31	19,27	19,23	74
19,74	19,70	19,66	19,62	19,57	19,53	19,49	75
20,00	19,96	19,92	19,88	19,84	19,80	19,75	76
20,27	20,22	20,18	20,14	20,10	20,06	20,01	77
	20,49	20,45	20,40	20,36	20,32	20,27	78
	20,75	20,71	20,66	20,62	20,58	20,54	79
		20,97	20,93	20,88	20,84	20,80	80

einem Maßkolben ab, welcher eine Marke von 110 ccm trägt, setzt soviel Bleiessig hinzu, wie erforderlich, und füllt dann mit destilliertem Wasser bis zur Marke auf. Der demnächst ermittelte Drehungsbetrag ist der Verdünnung wegen zu verdoppeln, worauf unter Berücksichtigung des vorher ermittelten spezifischen Gewichtes aus der Tabelle XX der Prozentgehalt an Zucker abgelesen werden kann.

C. Bestimmung des Wasser- und Nichtzuckergehaltes.

Dieselben Gründe, welche bei zuckerreichen Flüssigkeiten den Zusatz einer auflockernden und porös machenden Substanz zum Zwecke des Austrocknens veranlassen, kommen auch hier zur Geltung, wo gegen das Ende des Verfahrens eine zähe und klebrige Masse bleibt, welche ohne jene Auflockerung die letzten Anteile des Wassers hartnäckig zurückhalten würde.

Ein reichlicher Zusatz von ausgeglühtem, staubfreiem Quarzsande (etwa 50 g) führt auch hier schnell und sicher zum Ziele.

Man verfährt ganz ähnlich, wie S. 166 angegeben; bringt in das mit Sand und Glasstäbchen gemeinschaftlich gewogene Schälchen mittels einer Pipette etwa 10 bis 12 ccm Flüssigkeit, wägt wieder, und zwar zur Vermeidung von Verdunstung unter tunlichster Beschleunigung, und verdampft zunächst den größten Teil des Wassers unter bisweiligem, vorsichtigem Umrühren auf dem Wasserbade. Sobald die Masse gleichmäßig krümlig geworden, erfolgt ein zweistündiges Vortrocknen bei etwa 70° C und dann das vollständige Austrocknen im Trockenschranke bei 105 bis 108° C. Die schließliche Wägung und Berechnung ist ganz wie oben.

Beispiel 48. Bei der Untersuchung des oben angeführten Rübensaftes sind folgende Zahlen erhalten:

Schälchen + Sand, Glasstab und Rübensaft	51,735 g,
Dasselbe ohne Rübensaft	41,505 g,
	Rübensaft 10,230 g.

Nach völligem Austrocknen:

Schälchen vorher.	51,735 g,
„ nachher	43,531 g,
	Gewichtsverlust = Wasser 8,204 g.

$$10,230 \text{ g} : 8,204 = 100 : x,$$

$$x = \frac{80,2 \text{ Proz. Wasser, welche in dem Saft mitin}}{19,8 \text{ „ festen Rückstand (Trockensubstanz)}} = 100,0 \text{ Proz.}$$

berechnen lassen.

Da nach der obenstehenden Zuckerbestimmung von diesen 19,8 Proz. Trockensubstanz 17,6 Proz. auf Zucker entfallen, so ergibt

der Unterschied zwischen diesen beiden Zahlen den Gesamtgehalt an Nichtzucker:

17,6	Proz.	Zucker,
80,2	,,	Wasser,
2,2	,,	Nichtzucker,
100,0		
Proz.		

Über die Bestimmung des Wassergehaltes mit dem Abbeschen Refraktometer siehe S. 167 u. f.

Berechnung des Reinheitsquotienten (s. S. 172). Unter Heranziehung der vorstehenden Zahlen würde sich für den untersuchten Rübensaft berechnen:

$$19,8 \text{ (Trockensubstanz)} : 17,6 \text{ (Zucker)} = 100 : x,$$

der wirkliche Quotient x zu 88,9; legt man dagegen die Angabe der Ballingspindel = 20,2⁰ (S. 172) als Zahl für Trockensubstanz zugrunde, so erhält man

$$20,2 : 17,6 = 100 : x,$$

den scheinbaren Quotienten $x = 87,1$.

Selbstverständlich ist die erstere Zahl die richtige, die letztere indessen, weil schneller zu ermitteln, die in der Praxis am meisten benutzte. Es ist einleuchtend, daß ein Saft um so besser sein muß, je größer sein Quotient oder seine „Reinheit“.

D. Bestimmung des Aschegehaltes.

Man ermittelt den Aschegehalt auch hier zumeist unter Zuhilfenahme der konzentrierten Schwefelsäure (S. 141). Das Verfahren erleidet nur die durch den größeren Wassergehalt der in Frage stehenden Stoffe bedingte Abänderung, daß man zunächst auf dem Wasserbade (s. Fig. 63, S. 141) den größten Teil des Wassers verdampft und dann erst, nach Zufügung einiger Tropfen konzentrierter Schwefelsäure, durch stärkeres Erhitzen Verkohlung und darauf in der Muffel vollständige Veraschung bewirkt.

Die anzuwendende Menge hängt von der Beschaffenheit des zu untersuchenden Stoffes ab; mit 10 bis 20 g reicht man in den meisten Fällen aus. Sind die Flüssigkeiten sehr dünnflüssig, mithin wenig am Glase anhängend, so kann man sie auch wohl unter späterer Berücksichtigung des spezifischen Gewichtes, anstatt zu wägen, mit der Pipette abmessen; ist das nicht der Fall, so kommt man richtiger und unter Ersparung der Umrechnung auf Gewichtsverhältnisse zum Ziele, wenn man wägt.

Faßt das Platinschälchen die ganze erforderliche Menge nicht mit einem Male, so bringt man die in einem Gläschen abgewogene Substanz allmählich zur Verdampfung. Die letzten dem Gläschen anhängenden Reste müssen natürlich mit destilliertem Wasser nachgespült werden.

Beispiel 49. Von dem mehrerwähnten Rübensaft wurden abgewogen:

Schälchen + Rübensaft	22,7664 g,
Schälchen	12,5634 g,
Rübensaft	10,2030 g.

Nach völliger Veraschung in der Muffel wog:

Schälchen mit Asche	12,6195 g,
Schälchen	12,5634 g,
	0,0561 g,
abzüglich $\frac{1}{10}$ des Gewichtes —	0,0056 g,
Asche	0,0505 g.

$$10,2030 : 0,0505 = 100 : x,$$

$$x = 0,49 \text{ Proz. Asche.}$$

Es ergibt sich danach die Zusammensetzung des Rübensaftes wie nachstehend:

17,60	Proz. Zucker,
80,20	„ Wasser,
0,49	„ Asche,
1,71	„ organischer Nichtzucker,
100,00	Proz.

Soll das „Schwefelsäureverfahren“ vermieden werden, so wird der Saft eingedampft, verkohlt, mit Wasser ausgezogen und genau nach dem auf S. 202 beschriebenen Verfahren weiter behandelt.

E. Die Bestimmung des Invertzuckergehaltes.

Zu einer Bestimmung von Invertzucker in den stets alkalisch gehaltenen Dünnsäften der Rübenzuckerfabriken liegt keine Veranlassung vor, dagegen zeigt der Rohsaft (Diffusionsaft), namentlich ein solcher, welcher aus Rüben gewonnen ist, die unter ungünstigen Witterungsverhältnissen gewachsen oder in den Mieten bereits angegriffen worden sind, nicht selten eine mehr oder weniger starke reduzierende Wirkung auf Fehlingsche Lösung. Diese wird im wesentlichen auf stattgehabte Veränderung des Rohrzuckers zu Invertzucker zurückzuführen sein, und bei der quantitativen Bestimmung wird man, in der Unkenntnis über etwaige andere, an der Zersetzung der Kupferlösung sich beteiligende Stoffe, eine auftretende Reduktion auf Invertzucker allein beziehen und als solchen berechnen müssen

In einem 100/110-ccm-Kolben werden 100 ccm des Saftes mit Bleiessig versetzt und zu 110 ccm aufgefüllt; nach dem Durchschütteln wird filtriert. Vom Filtrat werden 10 ccm in einem Probierrohre (Reagenzrohr) mit 2 ccm frisch gemischter und richtig hergestellter Fehlingscher Lösung 2 Minuten lang gekocht und die

Flüssigkeit durch ein kleines Filter in ein anderes Probierrohr filtriert; ist das Filtrat noch blau gefärbt, so enthält der Saft weniger als 0,11 Proz. Invertzucker. Läßt sich Blaufärbung im Filtrat nicht mehr recht erkennen, so versetze man dieses zur Entbleiung nach dem Abkühlen mit einigen Tropfen einer Natriumcarbonatlösung, filtriere wiederum, säure das Filtrat mit Essigsäure an und prüfe mit einer Ferrocyankaliumlösung, wie S. 146 angegeben.

Ist das Filtrat hiernach nicht mehr blau gefärbt und gibt es auch die vorbezeichnete Reaktion nicht mehr, so versetze man je 10 ccm in Probierrohren mit 3, 4, 5 usf. ccm Fehlingscher Lösung und koche 2 Minuten, bis die Grenze erreicht ist, bei welcher im Filtrat noch Kupfer vorhanden ist. Für eine größere Genauigkeit gibt man die Fehlingsche Lösung in steigenden Mengen von Zehntelkubikzentimetern zu. 1 ccm Fehlingscher Lösung entspricht 0,005 g Invertzucker.

F. Bestimmung der Farbe.

Die Ausführung dieser Untersuchung s. unter 1 F., S. 156, und 2 E., S. 174.

Bei sehr hellen Flüssigkeiten nimmt man anstatt des Normalfarbglases, welches bekanntlich aus zwei gleich gefärbten Glasscheiben gebildet wird, nur eine derselben und verdoppelt infolgedessen die abgelesene Millimeterzahl.

Auch hier bezieht man am besten die gefundenen Zahlen auf 100 Gew.-Tle. reinen Zuckers, indem man zugleich die Zuckerbestimmung der betreffenden Flüssigkeit ausführt.

Man kann indessen die Farbe auch auf die Aräometeranzeige der geprüften Flüssigkeit beziehen, muß dann aber bei Bestimmungen, welche miteinander verglichen werden sollen, stets gleiche spezifische Gewichte und gleiche Temperaturen einhalten bzw. die betreffenden Lösungen auf dieselben bringen.

Welche Art der Berechnung man übrigens auch wählt, immer ist es erforderlich, um die gewonnenen Zahlen für alle Fälle vergleichbar zu machen, der Zahlenangabe hinzuzufügen, ob sich diese auf 100 Gew.-Tle. reinen Zucker oder auf Grade Balling bezieht.

G. Bestimmung der Alkalität.

Sie wird im Laboratorium genau so ausgeführt wie unter 2 F., S. 175 angegeben, indem man 50 ccm mit Zehntelnormalensäure titriert. Die Angabe geschieht bei Dünnsäften stets als „Kalkalkalität“.

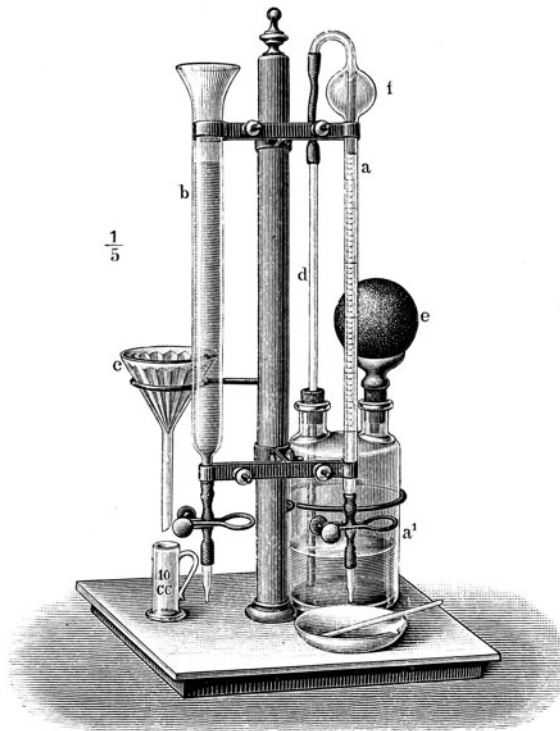
Da die Titrationen in der Fabrik fast immer in heißen Flüssigkeiten vorgenommen werden, so ist es ratsam, auch im Laboratorium die zu titrierenden Säfte in heißem Zustande, auf 60 bis 70° C an gewärmt, zu untersuchen. Die Ergebnisse sind dann vergleichbar,

da die Temperaturverhältnisse die Reaktion gegen Ende des Titrierens etwas beeinflussen¹⁾).

Als Indikator benutzt man am besten wieder Phenolphthalein, verwendet 10 ccm Saft und verdünnt diese, wenn nötig, mit neutralisiertem Wasser (S. 161) so weit, daß der Farbumschlag gut erkennbar ist.

Bei den jetzigen Scheidungsverfahren pflegt man die Saturation nach der durch Titrieren gefundenen Alkalität zu regeln und

Fig. 79.



bedarf zu diesem Zwecke eines Apparates, welcher, mit allen Erfordernissen versehen, dem Arbeiter in der Fabrik selbst zur schnellen Kontrolle seiner Tätigkeit in die Hand gegeben werden kann. Einen solchen Apparat — es sind deren in mehrfachen Formen vorhanden — zeigt Fig. 79.

Anstatt der zehntelnormalen Säure gibt man dem Arbeiter zweckmäßiger eine Probesäure, deren Gehalt so gestellt ist, daß 1,0 ccm von ihr 0,01 g Ätzkalk anzeigt, wodurch die Berechnung erheblich vereinfacht wird. Bei Anwendung von 10 ccm Saft

¹⁾ Siehe S. 176.

gibt dann die Zahl der verbrauchten Kubikzentimeter Säure sofort die gesuchte Alkalität in Zehntelvolumprozenten Ätzkalk.

Gebraucht man z. B. zu 10,0 ccm Saft von der ersten Saturation 2,1 ccm solcher Probesäure, so besitzt er eine Kalkalkalität von 0,21 Proz.¹⁾.

Bei der zweiten oder dritten Saturation, wo die Alkalität bereits wesentlich — auf 0,02 oder 0,03 Proz. — heruntergebracht worden ist, gibt man dem Arbeiter eine noch um das Zehnfache verdünnte Säure, von welcher also 1,0 ccm = 0,001 Ätzkalk entspricht²⁾. Hier zeigt die Zahl der verbrauchten Kubikzentimeter bei 10,0 ccm Saft also Hundertstelvolumprozent Ätzkalk an.

Der Titrierapparat Fig. 79 besteht in seinen Hauptteilen aus einer Bürette *a* nebst Vorratsgefäß *a*¹ für die Probesäure, einer Bürette *b* für die Indikatorlösung und einer Vorrichtung *c* zum Filtrieren der trüben Saftproben. Die Verbindung zwischen *a* und *a*¹ wird durch eine Heberöhre *d* bewerkstelligt, deren längerer Schenkel dicht über dem Boden von *a*¹ endet, während der kürzere derartig in die Bürette eingeschmolzen ist, daß er mit dem Nullpunkte derselben abschneidet. Durch einen Druck auf den Gummiball *e* steigt die Säure in der Röhre in die Höhe und füllt die Bürette bis über den Nullpunkt. Der Überschuß fließt, sobald der Druck aufhört, selbsttätig durch die Hebervorrichtung genau bis zum Nullpunkte in die Flasche zurück. Eine kleine, in der oberen Erweiterung der Bürette angebrachte Öffnung vermittelt den erforderlichen Nachtritt der Luft. Die Bürette ist dann ohne weiteres genau auf 0 eingestellt, sie faßt (in zwei verschiedenen Größen) entweder 5 oder 10 ccm, in Zehntel geteilt, und ist zum Ablassen mit Quetschhahn und Glasspitze versehen. Man filtriert den Saft in kleine Maßgefäße von genau 10 ccm Inhalt, entleert sie in flache Schälchen von Porzellan oder weißemaltem Eisen, fügt einige Tropfen Farbstofflösung aus der Quetschhahnbürette *b* hinzu und titriert in üblicher Weise, bei Lackmuszusatz bis zum Erscheinen, bei Rosolsäure oder Phenolphthalein bis zum dauernden Verschwinden der roten Färbung.

Wenn man bei der Herstellung der Probesäure einen kleinen Teil des Verdünnungswassers durch alkoholische Lösung von Phenol-

¹⁾ Man stellt eine derartige Probesäure her durch Verdünnung von 100,0 ccm Normalsäure mit 180,0 ccm destilliertem Wasser.

100,0 ccm Normalsäure, entsprechend 2,80 g Kalk,
mit 180,0 ccm Wasser verdünnt,

geben 280,0 ccm Probesäure, entsprechend 2,80 g Kalk,

$280,0 : 2,80 = 1,0 : x,$
 $x = 0,01 \text{ g Kalk.}$

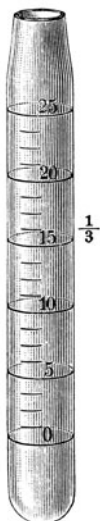
Bei Mehrbedarf verdünnt man 10 Liter Normalsäure mit 18 Liter Wasser.

²⁾ Man stellt sie durch Verdünnung von 100 ccm Normalsäure mit 2700 ccm Wasser dar, in größerer Menge durch Zusammenmischen von 1,0 Liter Normalsäure und 27 Liter Wasser.

phtalein ersetzt, so erhält man eine farblose Flüssigkeit, welche beim Zusatz zu alkalischem Saft diesen anfänglich und so lange rot färbt, bis der Punkt der Neutralisation erreicht und eine Spur Säure überschüssig ist.

Einen einfachen, aber sehr brauchbaren Apparat zu Alkalitätsbestimmungen mittels solcher „Indikatorsäure“ zeigt Fig. 80, eine „Meßröhre“, welche, von Vivien in Frankreich eingeführt und nach ihm benannt, auch bei uns Anwendung gefunden hat.

Fig. 80.



Sie ist lediglich für den Arbeiter auf der Saturationsstation bestimmt und erfordert außerdem nur ein mit Ablaufvorrichtung versehenes Gefäß für die Probesäure, am besten eine große Heberspritzflasche, wie sie Fig. 48, S. 123, zeigt. Um dem Arbeiter eine tunlichst schnelle Prüfung zu ermöglichen und ihm zu große Sorgfalt beim Zusatz der Säure zu ersparen, wird die Probesäure (1,0 ccm = 0,001 g Kalk) noch mit der gleichen Menge Wasser verdünnt, so daß unter allen Umständen ein reichlicher Zusatz erforderlich ist, ohne daß einige Tropfen mehr oder weniger das Endergebnis beeinflussen. Dieser Verdünnung der Säure Rechnung tragend, ist die „Meßröhre“ derart geteilt und bezeichnet, daß jeder Teilstrich tatsächlich 2,0 ccm faßt, aber nur 1,0 ccm ablesen läßt.

Der unter dem Nullpunkt befindliche Raum faßt genau 10 ccm und wird bei Ausführung der Prüfung mit zuvor filtriertem Saft gefüllt, worauf aus der Heberspritzflasche so lange Probesäure hinzugefügt wird, bis die anfänglich entstandene rote Farbe eben wieder verschwindet. Zwischen jedem Zusatz von Säure verschließt man die Röhre mit dem Daumen und schüttelt durch. Die schließlich an der Meßröhre abgelesene Zahl gibt, wie leicht ersichtlich, den Verbrauch an unverdünnter Probesäure zu 10 ccm Saft in Kubikzentimetern an und damit ohne weiteres die Kalkalkalität des geprüften Saftes in Hundertstelvolumprozenten¹⁾.

Im Fabrikbetriebe benutzt man zur Beaufsichtigung der Saturationsarbeit jetzt vielfach an Stelle der Probesäure und dazu nötiger Titrierapparate „Saturationspapiere“, welche im Handel zu haben sind und meistens für Alkalitäten von 0,02, 0,05 und 0,09 Proz.,

¹⁾ Man erhält die hierzu erforderliche „Indikatorprobesäure“, wenn man mittels einer Meßpipette 17,85 (rund 18,0 ccm) Normal-schwefelsäure in einen Literkolben abmißt, zunächst etwa 500 ccm Wasser, sodann 25 ccm alkoholischer Phenolphthaleinlösung hinzufügt, bis zur Marke mit Wasser auffüllt und mischt.

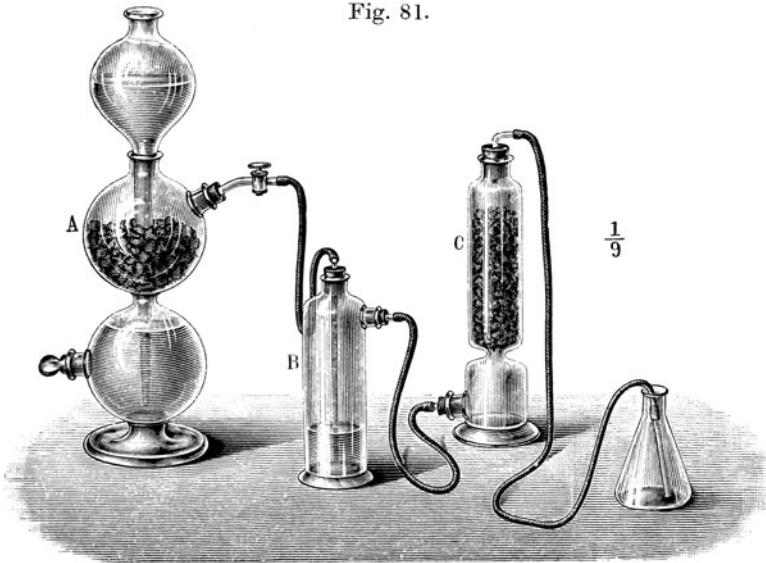
Die Haltbarkeit dieser sehr verdünnten Lösung ist begrenzt; es bilden sich nach einiger Zeit leichte flockige Ausscheidungen. Über einen achttägigen Bedarf sollte man deshalb die Mischung nicht vorrätig halten, wenn auch die anderwärts beobachtete „Essigsbildung“ nach unseren Erfahrungen nicht zu befürchten ist.

auf Wunsch jedoch auch für andere Alkalitätsangaben hergestellt werden. Ihre Verwendung ist bequem, die damit erzielten Ergebnisse sind auch für die Praxis meistens genügend, auf absolute Genauigkeit können sie natürlich keinen Anspruch erheben. Man benutzt diese Papiere, welche in gut verschlossenen Gläsern aufzubewahren sind, in Form von Streifen von etwa 5 cm Länge und 1 cm Breite; man taucht sie in den durch Absetzen geklärten Saft, wobei sie sich, da sie mit Phenolphthalein und einer Säure von bestimmter Konzentration getränkt und wieder getrocknet wurden, so lange bleibend rot färben, als die Saturation noch nicht bis zu dem gewünschten Grade vorgeschritten ist. Sobald jedoch dieser Punkt erreicht ist, nimmt das Papier eine nur schwache Rotfärbung an, welche beim Schwenken des Streifens an der Luft langsam verschwindet.

H. Bestimmung des Kalkgehaltes.

Die in den Dünnsäften vorhandene Gesamtmenge an Kalk (Calciumoxyd) ermittelt man zum Zwecke der Betriebsüberwachung, wie im Dicksaft, am einfachsten und schnellsten durch Titration mit alkoholischer Seifenlösung.

Fig. 81.



Unter Verwendung von 20 ccm Saft verfährt man genau nach den S. 177 u. f. gegebenen Vorschriften; die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter Seifenlösung, durch 2 dividiert, zeigt ohne weitere Rechnung Hundertstelvolumprocente Calciumoxyd in dem untersuchten Dünnsaft an.

Um die Menge freien Kalkes zu finden, saturiert man, nach Bestimmung der Alkalität nach G., wiederum 20 ccm Saft nach Verdünnung mit Neutralwasser heiß, unter Erwärmen im siedenden Wasserbade, mit Kohlensäure völlig aus und bestimmt die Alkalität von neuem. Der freie Kalk wird hierbei als Carbonat ausgefällt, aber ein zu langes Erhitzen bewirkt Abspaltung von Ammoniak und ist deshalb zur Erzielung genauerer Ergebnisse zu vermeiden. Der Unterschied zwischen den beiden Alkalitätsbestimmungen ist, wie angegeben, auf Kalk umzurechnen. Zu dieser Saturation im Laboratorium bedient man sich am besten eines Kippschen Apparates, Fig. 81. Die obere und untere Kugel enthält verdünnte Salzsäure (1 : 1), welche nach Öffnen des Glashahnes *h* durch ihr eigenes Gewicht in die mit Marmorstücken gefüllte mittlere Kugel gedrückt wird. In dieser entwickelt sich aus dem Marmor die Kohlensäure, welche zuerst in eine mit wenig Wasser versehene Waschflasche *B* tritt, welche etwa übergerissene Säure zurückhält und gleichzeitig durch den Durchgang der Gasblasen den Gang der Kohlensäureentwicklung anzeigt. Durch Gummischlauch mit Glasrohr leitet man das Gas in das offene, den Saft enthaltende Kölbchen, welches zur Erhitzung seines Inhaltes in das siedende Wasser des Wasserbades gestellt und darin durch einen passenden Halter in aufrechter Stellung festgehalten wird. Das Einleiten der Kohlensäure ist bei hoher Temperatur deshalb vorzunehmen, weil Calciumcarbonat durch überschüssige Kohlensäure bei niedriger Temperatur in lösliches Bicarbonat verwandelt wird.

I. Bestimmung des Säuregrades.

Es ist beobachtet worden, daß eine schwach saure Reaktion der heißen Diffusionssäfte, ebenso auch der Diffusionsabwässer und Preßwässer, infolge des Gerinnens eiweißhaltiger Stoffe saftreinigend wirkt. Aus diesem Grunde wird die Einhaltung eines schwachen Säuregehaltes in diesen Säften und die regelmäßige Kontrolle desselben im Betriebe empfohlen¹⁾.

Man drückt, nach Herzfelds Vorschlag, den Säuregrad oder die Azidität eines Saftes in Grammen Kalk aus, und titriert je 100 ccm unfiltrierten Saft nach Zusatz einer kleinen Menge Phenolphthaleinlösung mit einer zehntelnormalen Natronlauge bis zur schwachen Rötung. 1,0 ccm dieser Lauge entspricht 0,0028 g Kalk.

Hätte man z. B. zu 100 ccm Diffusionssaft 21,5 ccm zehntelnormale Natronlauge bis zur Neutralisation gebraucht, so würde der Saft einen Säuregrad von $21,5 \times 0,0028 = 0,06$ besitzen.

Aufbewahrung von Saftproben. Man kommt bisweilen in die Lage, frische Saftproben einige Zeit aufbewahren zu müssen, ehe

¹⁾ Herzfeld, Zeitschrift 1909, S. 213; 1910, S. 72.

die Untersuchung begonnen werden kann, und hat dann Fürsorge zu treffen, der unter gewöhnlichen Umständen sehr bald eintretenden Zersetzung solcher Flüssigkeiten vorzubeugen.

Das zu diesem Zwecke am besten sich eignende Mittel ist ein Zusatz von Bleiessig. Man bringt den betreffenden Saft in einen mit Teilung versehenen Meßzylinder von passender Größe, bestimmt seine Menge, fügt den zehnten Teil derselben an Bleiessig hinzu und mischt. Unter gutem Verschuß vermag man einen so behandelten Saft 14 Tage und länger aufzubewahren, ohne daß eine Zersetzung und somit ein Rückgang der Polarisation eintritt.

Ist Bleiessig nicht zulässig oder die Vermehrung des Volumens nicht wünschenswert, so setzt man dem Saft eine kleine Menge kristallisierten Quecksilberchlorids (Sublimat) zu, welches sich löst und eine Zersetzung der Saftbestandteile mindestens 2 bis 3 Tage lang verhindert. Es genügt zu diesem Behuf ein Zusatz von 0,01 g auf je 100 ccm Saft. Auch wässrige Formalinlösung ist sehr brauchbar. Wenige Tropfen genügen, um größere Mengen Saft vor dem Verderben zu schützen¹⁾. Die Zusammensetzung desselben und die Ergebnisse der späteren Untersuchung auf Zucker, Reinheit, Aschegehalt usw. werden für praktische Zwecke durch diesen kleinen Betrag nicht beeinträchtigt. Eine Bestimmung etwa vorhandenen Invertzuckers ist allerdings nach dem Zusatz der beiden letztgenannten Stoffe nicht mehr zugänglich.

Sehr empfehlenswert ist ein Sterilisieren von Saftproben unter Benutzung der bekannten Einmachegläser mit luftdichtem Verschuß²⁾. Nach dem Einfüllen der Proben werden die Gläser den überall beigegebenen Gebrauchsanweisungen gemäß, mit Gummiring, Glasdeckel und Druckfeder geschlossen und in einen mit Wasser gefüllten Kochtopf so eingestellt, daß sie vollständig vom Wasser bedeckt sind. Nach einstündigem lebhaften Kochen des Wassers in dem bedeckt zu haltenden Topfe sind alle Keime und Sporen in dem Inhalt der Gläser abgetötet und die Proben selbst auf lange Zeit haltbar gemacht.

6. Absüß- und Ablaufwässer.

Die Untersuchung der Absüßwässer — von den Filtern, den Diffuseuren, den Osmoseapparaten und dergleichen — sowie der Fallwässer, Kondensations- und Brüdenwässer beschränkt sich fast stets auf die Feststellung, ob und wieviel Zucker darin enthalten. Man überwacht damit den Gang der Fabrikation in bezug auf etwaige Zuckerverluste.

¹⁾ Zeitschrift 1895, S. 527.

²⁾ Als „Weck“- oder „Rex-Gläser“ oder unter ähnlicher Bezeichnung käuflich.

Gelegentlich kann die Bestimmung des Gehaltes an Trockensubstanz behufs Ermittlung des Reinheitsquotienten erforderlich sein. Man erhält durch diese Zahl, welche auch noch durch die Bestimmung des Aschegehaltes vervollständigt werden kann, einen richtigeren Maßstab für die Beurteilung solcher Flüssigkeiten, als die alleinige Kenntnis ihres Zuckergehaltes an die Hand zu geben vermag.

Da der Prozentgehalt an festen Stoffen den Verhältnissen gemäß und unter gewöhnlichen Umständen sich hier immer nur in äußerst niedrigen Grenzen halten wird, so muß demzufolge in den meisten Fällen die zur Analyse zu verwendende Menge entsprechend vergrößert, die Untersuchungsmethode selbst etwas geändert werden.

A. Bestimmung des Zuckergehaltes.

a) Qualitative Prüfung.

Zum Nachweis kleiner Mengen Zucker bedient man sich der auf S. 10 erwähnten Reaktion mit α -Naphthol (Alpha-Naphthol).

In einem Reagenzglas werden 2 ccm der zu prüfenden Flüssigkeit zunächst mit fünf Tropfen einer 20proz. alkoholischen α -Naphthollösung, sodann mit 10 ccm chemisch reiner¹⁾, konzentrierter Schwefelsäure versetzt und durch Schütteln gut durchgemischt.

Für häufig vorkommende Prüfungen versieht man die betreffenden Gläser mit zwei entsprechenden Marken und benutzt für die α -Naphthollösung zweckmäßig ein sogenanntes Tropfglas.

Es ist durchaus erforderlich, daß der Zusatz der Reagenzien in der oben angegebenen Folge stattfindet, da anderenfalls auch bei Abwesenheit von Zucker eine, wenn auch schwache Farbenerscheinung in dem Gemische auftritt.

Enthielt die geprüfte Flüssigkeit Zucker, so färbt sie sich, je nach seiner Menge, in ganz kurzer Zeit tiefviolett bis ganz hellrosa.

Bei einem Gehalt von 0,1 Proz. Zucker wird die Färbung so tief, daß die Flüssigkeit in dem Reagenzglas völlig undurchsichtig erscheint, bei 0,01 Proz. Gehalt gleicht die Farbe etwa der eines hellen Rotweins, bei 0,001 Proz. ist die ganze Mischung noch lebhaft gerötet.

Bei einiger Übung wird man imstande sein, den Zuckergehalt je nach der Tiefe der entstandenen Färbung annähernd auch seiner Menge nach abzuschätzen.

Die Reaktion tritt bei Gegenwart von Salpetersäure nicht ein, die benutzte Schwefelsäure muß deshalb chemisch rein und auch das Betriebswasser, welches zum Absüßen usw. benutzt wurde, frei von Salpetersäure sein. Die gewöhnlich im Fluß- und Grund-

¹⁾ Man prüfe diese, ob sie nicht für sich schon mit α -Naphthol eine Färbung gibt.

wasser vorkommenden organischen Stoffe, auch Kalksalze, Chloralkalien und das im Kondensationswasser stets reichlich vorhandene Ammoniak beeinflussen die Reaktion nicht¹⁾.

b) Quantitative Bestimmung.

Bei gewöhnlichen Absüßwässern mißt man in ein trockenes Maßkölbchen 50 ccm Flüssigkeit ab, setzt Bleiessig und Wasser bis zur zweiten Marke hinzu, mischt, filtriert und polarisiert. Die Berechnung ist nach S. 210 vorzunehmen.

Bei sehr zuckerarmen Flüssigkeiten kann man folgendermaßen verfahren: 250 ccm Ablaufwasser werden unter Zusatz einiger Tropfen Natriumcarbonatlösung oder Kalkmilch (zur Vermeidung von Säurebildung) auf dem Wasserbade in einer Porzellanschale bis auf etwa 50 ccm eingedampft, der Rest wird unter sorgfältigem Nachspülen in ein 100-ccm-Kölbchen gebracht, mit einigen Tropfen Phenolphthaleinlösung und darauf mit so viel verdünnter Essigsäure versetzt, bis die rote Färbung eben wieder verschwunden, der an die Base gebundene Zucker somit wieder frei geworden und die alkalische Reaktion wieder aufgehoben ist. Man klärt mit einigen Tropfen Bleiessig, füllt bis zur Marke, mischt, filtriert und ermittelt im Filtrate dessen Drehung.

Beispiel 50. 250 ccm Absüßwasser, wie vorstehend behandelt, ergaben 1,5⁰ Ablesung (deutsche Apparate):

$$1,5 \times 0,26 = 0,39 \text{ Zucker.}$$

$$250 : 0,39 = 100 : x,$$

$$x = 0,156 \text{ Proz. Zucker.}$$

Eine Umrechnung der so erhaltenen Volumprocente auf Gewichtsprocente kann, weil ohne praktischen Nutzen, unterbleiben.

B. Bestimmung des Wasser- und Nichtzuckergehaltes.

Man verwendet 100 oder 200 ccm Flüssigkeit, verdampft den größten Teil des Wassers in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade und bringt erst den hier verbleibenden Rest unter sorgfältigem Nachspülen mit wenig Wasser auf das wie unter 2 B., S. 166, vorbereitete Sandschälchen. Die weitere Behandlung erfolgt, wie dort angegeben. Die für Trockensubstanz erhaltene Zahl wird in bekannter Weise zur Ermittlung des Reinheitsquotienten benutzt.

C. Bestimmung des Aschegehaltes.

Auch hier verwendet man 100 ccm Flüssigkeit, welche, in eine Porzellanschale pipettiert, auf dem Wasserbade bis auf ein geringes Volumen eingedampft werden und sodann im Platinschälchen zur völligen Verdampfung gelangen. Der schließlich verbleibende Rest wird nach 2 C., S. 173, behandelt.

¹⁾ Müller und Ohlmer, Deutsche Zuckerindustrie 1892, Nr. 12.

Absüßspindeln. Zur Überwachung der Absüßarbeit innerhalb der Fabrik dienen die sogenannten Absüßspindeln. Es sind dies besonders konstruierte Saccharometer nach Balling oder Brix, deren Skala wegen des geringen Gehaltes an Zucker (und Trockensubstanz) in den zu prüfenden Flüssigkeiten zwar nur bis 5,0° Bx

geteilt ist, aber vermöge ihrer weitläufigen Untereinteilung die sichere Ablesung von Zehntelgraden mit Leichtigkeit zuläßt. Gleichzeitig ist auf den Umstand Rücksicht genommen, daß die Absüßwässer mit hohen Temperaturen (60 bis 80° C) ablaufen und daß sie, zur Vermeidung von Arbeitsstockungen, stets heiß, ohne auf die übliche Normaltemperatur abgekühlt zu sein, gespindelt werden müssen.

Man hat demgemäß Absüßspindeln, welche genau bei 75° C justiert worden sind und infolgedessen in einem reinen Wasser von dieser Temperatur 0° Bx, in einer fünfprozentigen Zuckerlösung von 75° C auch 5,0° Bx anzeigen. Der Gebrauch dieser Instrumente bedarf keiner weiteren Erläuterung, ist aber bei Flüssigkeiten von höheren oder niedrigeren Temperaturgraden natürlich ausgeschlossen.

Fig. 82.



Eine andere, mit Recht viel häufiger benutzte Konstruktion zeigt Fig. 82. Es ist dies eine Ballingspindel, auf deren Skala die von 0 bis 5,0° aufwärts verzeichnete Teilung, in gleicher Weise unterhalb des Nullpunktes, und zwar wieder bis 5,0°, fortgesetzt ist, so daß der Nullpunkt in der Mitte der Skala befindlich und diese nach der üblichen Bezeichnung von „- 5° bis + 5° Bg“ eingeteilt erscheint. Während das Instrument in reinem Wasser von 20° C bis 0° einsinkt, taucht es in heißem Wasser und so auch in heißen, sehr verdünnten Zuckerlösungen, wie es die Absüßwässer sind, naturgemäß tiefer ein und zeigt sogenannte „Minusgrade“ an. So sinkt z. B. diese Spindel in eine fünfprozentige Zuckerlösung von 70,0° C bis zum Nullpunkte ein, in eine vierprozentige bis - 1°, in eine dreiprozentige bis - 2°, in eine zweiprozentige bis - 3°, in eine einprozentige Lösung bis - 4°, in reines Wasser endlich von 70,0° C getaucht bis - 5° ein.

Dementsprechend hat man den Arbeiter nur anzuweisen, bis zu welchem Teilstrich der Skala das Absüßwasser gehalten werden soll, — unabhängig von der Anfangstemperatur zeigt die Spindel dann später nach Abkühlung der Flüssigkeit auf Normaltemperatur

den Prozentgehalt ebenfalls richtig an, so daß ein und dieselbe Probe und ein und dasselbe Instrument auch für die Kontrolle dienen.

Eine sehr praktische Einrichtung besitzt die nach ihrem Erfinder benannte Langensche Absüßspindel, bei deren Benutzung die Beendigung des Absüßens bei jeder Temperatur der Flüssigkeit ersichtlich ist. Das Aräometer schließt, wie Fig. 83 zeigt, in einem verhältnismäßig sehr großen (etwa 100 ccm fassenden) Körper ein Thermometer ein, dessen Skala einzelne Grade von 30 bis 70° C ablesen läßt. Die im Stengel befindliche Aräometerskala trägt eine Einteilung derart, daß an den Punkten, bis zu welchen die Spindel in reinem Wasser bis zu 30 bis 70° C einsinkt, sich die Zahlen der betreffenden Temperaturgrade abermals aufgezeichnet finden. So sinkt z. B. das Instrument in Wasser von 30° C bis zur Zahl 30, in Wasser von 65° C bis zur Zahl 65 ein.

Wenn nun also bei Anwendung von reinem Wasser die Ablesungen an beiden Skalen oben und unten notwendigerweise und bei jeder Temperatur genau übereinstimmen müssen, so ändert sich dieses Verhältnis, sobald an Stelle des Wassers Auflösungen fester Stoffe — also hier Absüßwasser — treten; die Spindel wird nun nicht mehr so tief einsinken können, sondern es wird der Unterschied zwischen der oberen und unteren Ablesung um so größer sein, je höher der Gehalt der Flüssigkeit an gelösten Stoffen ist; die obere Skala wird eine dementsprechend niedrigere Zahl angeben müssen. Mit zunehmendem Absüßen wird dieser Unterschied sich stetig verringern, bis endlich — sei die Temperatur hoch oder niedrig — ein Zeitpunkt eintritt, wo die Ablesung auf beiden Skalen gleiche Zahlen liefert und somit die völlige Abwesenheit gelöster Stoffe, also die beendete Absüßung in unzweifelhafter Weise angezeigt wird.

7. Zuckerrüben.

Bei der Untersuchung der Zuckerrüben handelt es sich zumeist nur um die Bestimmung des Zuckergehaltes; bisweilen tritt die Ermittlung des Saftgehaltes, für manche Fälle die des Wassergehaltes oder der Trockensubstanz und in seltenen Fällen die des Invertzuckergehaltes hinzu.

Bekanntlich wird in vielen Fabriken die Bezahlung der Rüben nach ihrem Zuckergehalt bemessen, es ist aber auch, wo dies nicht der Fall, die Bestimmung desselben aus dem Grunde von hervorragender Wichtigkeit, weil nur durch sie festgestellt werden kann, wieviel an Zucker überhaupt im Rohmaterial in die Fabrik hineingenommen wurde. Sie bildet so die Grundlage für die gesamte Fabrikationsrechnung.

Probenahme. Die Untersuchung einer einzigen Rübe berechtigt nie zu einem sicheren Urteil über eine größere Anzahl von ihnen, da deren einzelne Anteile in jeder Beziehung oft sehr erheblich

untereinander verschieden sind. Man muß deshalb, wo es sich um Durchschnittswerte handelt, stets eine nicht zu geringe Anzahl Rüben, welche in Form und Größe und nach ihren sonstigen Eigenschaften die zu beurteilende Menge möglichst getreu darstellen, zur Analyse auswählen, und bei ihrer gemeinschaftlichen Verarbeitung wird man alsdann Zahlen erhalten, welche einem richtigen Durchschnitt entsprechen und eine Verallgemeinerung zulassen.

Die zwischen dem Institut für Zuckerindustrie in Berlin, einer Kommission des Verbandes der landwirtschaftlichen Versuchsstationen und den beteiligten deutschen Handelschemikern vereinbarten und damit von allen beteiligten Körperschaften anerkannten „Vorschriften für einheitliche Probenahme“¹⁾ lauten:

„Beim Auf- oder Abladen der Rüben werden aus der Mitte der Ladung (Fuhre oder Bahnwagen) an verschiedenen Stellen mindestens 25 Pfund Rüben ausgehoben. Liegen die Rüben in Haufen, so sind die obenauf liegenden zu beseitigen, und aus der Mitte des Haufens wird die Probe in gleicher Art und Größe wie aus einer Ladung an verschiedenen Stellen mittels der Gabel gesammelt. Die so gewonnene Probe ist mit einer harten Bürste von anhaftender Erde trocken zu reinigen und unmittelbar darauf genau zu wiegen. Die gereinigte und gewogene Probe ist der Untersuchungsstelle sofort auf dem schnellsten Wege mit Angabe des ermittelten Gewichtes zuzusenden. Es empfiehlt sich, die Probe in einer dicht schließenden Kiste oder noch besser in einem Blechgefäße zu versenden. An die Untersuchungsstelle ist der Antrag zu richten, das Gewicht der Probe vor der Untersuchung festzustellen.“

„Im Attest ist der gefundene Zuckergehalt, sowie das unmittelbar vor der Untersuchung ermittelte Rübengewicht anzugeben. Die Rüben sind gewöhnlich in dem Zustande, wie sie eingeliefert wurden, zu untersuchen. Sollten sie ungereinigt und ungeköpft sein, so sind sie vorschriftsmäßig von Erde zu befreien und zu köpfen, und es ist dies in dem Attest besonders zu bemerken.“

Die von den österreichisch-ungarischen Chemikern vereinbarten und vom Verbands landwirtschaftlicher Versuchsstationen in Österreich angenommenen Vorschriften²⁾ lauten:

„Um gleichartige Musterproben für Analysen durch zwei verschiedene Chemiker zu erhalten, sind die betreffenden Rüben nach dem Köpfen und Putzen jede für sich zu wägen und dem Gewicht nach oder entsprechend dem Augenscheine der Größe nach, und zwar mit dem niedrigsten (kleinsten) beginnend und dem höchsten (größten) endend, in eine Reihe zu legen. Die Rüben 1, 3, 5, 7, 9, also alle ungeraden, bilden die eine Reihe, die Rüben 2, 4, 6, 8, 10, also alle geraden, repräsentieren die zweite Probe. Um auf die eventuelle Austrocknung der Rübe und dadurch veränderte Zusammensetzung

¹⁾ Zeitschrift 1914, I, S. 67.

²⁾ Zeitschrift 1905, II, S. 339.

des Inhalts Rücksicht nehmen zu können, ist vor der Absendung der Probe das Gesamtgewicht der gereinigten Rüben zu ermitteln.“

Für den Betrieb werden die aus der Schnitzelmaschine kommenden Rübenschnitzel zur Untersuchung herangezogen. Man entnimmt etwa alle 10 Minuten der Fördervorrichtung oder beim Füllen jedes Diffuseurs eine volle Hand Schnitzel und bringt sie in ein gut verschließbares Gefäß¹⁾, dessen Inhalt etwa alle 3 Stunden — bei zersetzten Rüben stündlich²⁾ — gut gemischt wird. Beim Brühverfahren³⁾ muß darauf geachtet werden, daß die Schnitzel keinen Wasserdampf aufnehmen⁴⁾. Wo eine solche Probenahme nicht durchführbar ist oder zersetzte Rüben zur Verarbeitung kommen, muß man sich mit der alle 2 bis 3 Stunden zu erfolgenden Entnahme von Einzelproben während 5 Minuten an der Schnitzelmaschine behelfen.

Zerkleinerung der Rüben und Schnitzel. Eine ganz wesentliche Vorbedingung für den befriedigenden Ausfall von Rübenuntersuchungen ist eine tunlichst weit getriebene Zerkleinerung, ohne daß dabei ein Saftverlust stattfinden darf.

Man hat verschieden zu verfahren, je nachdem bereits geschnitzelte oder noch ganze Rüben vorliegen, doch ist immer in beiden Fällen zu berücksichtigen, daß die demnächst vorzunehmende Auslaugung naturgemäß um so schneller und vollständiger vor sich gehen wird, je feiner der hergestellte „Brei“ zerteilt war.

Während die erwähnte deutsche Vorschrift für einheitliche Probenahmeuntersuchung der Zuckerrübe eine Anweisung hierzu nicht gibt, lautet die vorhin angeführte Vereinbarung der österreich-ungarischen Chemiker folgendermaßen:

„Behufs Erzielung einer richtigen Durchschnittsprobe von Brei für die Untersuchung der Rüben sind dann, wenn nur wenige Wurzeln eingesandt werden, sämtliche Rüben zu zerkleinern; bei einer größeren Anzahl von Rüben wird von jeder ein ihrer Größe entsprechender aliquoter Teil (ein Ausschnitt oder Segment der Länge nach) zur Zerkleinerung gebraucht. Zu einer Probe, d. h. zu einer Zuckerbestimmung dürfen höchstens 20 Rüben benutzt werden. Enthält das eingesandte Muster mehr als 20 Rüben, so ist es in gleich schwere kleinere Muster zu teilen und der arithmetische Durchschnitt der Befunde als Analyse des Gesamtmusters zu betrachten.“

Die frischen Rübenschnitzel, wie sie in der Fabrik der Schnitzelmaschine entfallen, sind in diesem Zustande noch nicht zur Untersuchung verwendbar, sondern bedürfen einer viel weiter gehenden Zerkleinerung. Wo eine besondere, unten zu erwähnende, maschinelle Einrichtung für diesen Zweck nicht vorhanden ist, wird die Zerkleinerung gewöhnlich mittels der bekannten Fleischhackmaschine vorgenommen.

¹⁾ Zeitschrift 1905, II, S. 339.

²⁾ Österr.-Ungar. Zeitschrift 1906, S. 165.

³⁾ Zeitschrift 1907, I, S. 156.

⁴⁾ Deutsche Zuckerindustrie 1907, S. 365.

Man entnimmt dazu aus dem Sammelgefäß für die Schnitzel (s. vorhin) eine Probe von 1 kg. Nach wiederholtem, mindestens zweimaligem Durchschicken sind die Schnitzel in eine zwar noch ziemlich grob, aber doch gleichmäßig zerteilte und für gewisse Methoden brauchbare Masse verwandelt.

Schneller und besser arbeitet die in Fig. 84 abgebildete, für Kraftbetrieb bestimmte „Schnitzelquetschmühle“ von Kiehle. Durch den Trichter *C* und mittels des seitlichen Stopfers *D* werden die Schnitzel dem im Gehäuse *A* befindlichen Räderquetschwerk zugeführt, welches, durch Vermittelung der Riemenscheibe *B* sich langsam drehend, einen äußerst feinen, sogenannten „gemahlenen“ oder „geschliffenen“ Brei erzeugt, der allmählich und selbst-

Fig. 84.

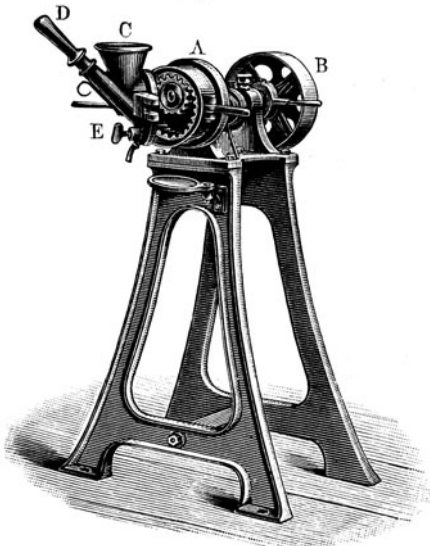
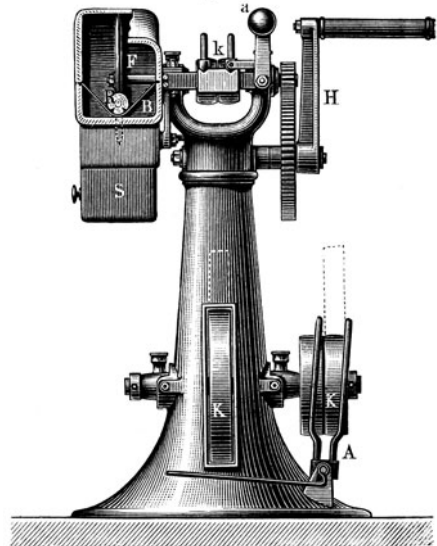


Fig. 85.



tätig aus einer unten angebrachten Tülle herausgedrängt und in einer dort aufgestellten Schale gesammelt wird. Die Figur zeigt die Mühle im geöffneten Zustande, ein einfacher Verschuß drückt die den Trichter tragende, um ein Gelenk bewegliche Vorderplatte beim Gebrauche fest und dicht schließend an¹⁾.

Zur Herstellung von „geschliffenem“ Brei aus ganzen Rüben ist eine größere Anzahl von maschinellen Vorrichtungen konstruiert worden, die Beschreibung aller würde zu weit führen.

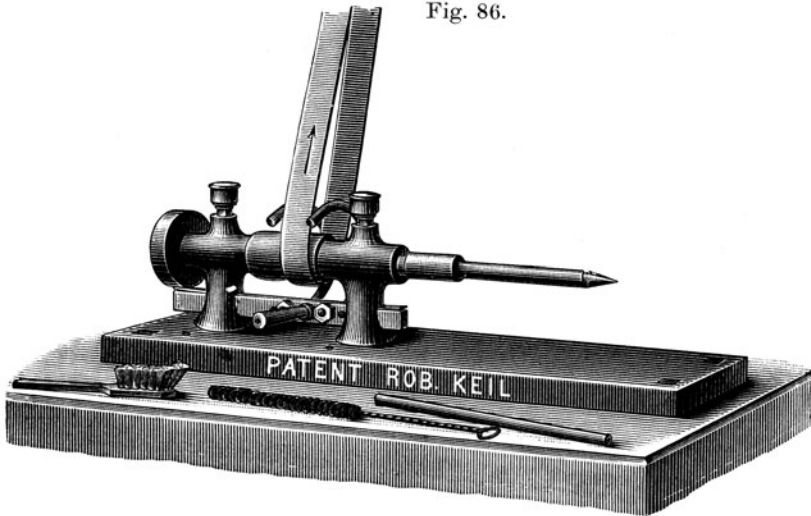
Die von Kiehle konstruierte „Rübenmaschine“ oder „Rübenfräse“ (Fig. 85) und die „Rübenbohrmaschine“ (Fig. 86) von Hering dürften, als sehr geeignet, in Deutschland wohl die größte Verbreitung gefunden haben.

¹⁾ Die Maschine soll in der Minute 200 Umdrehungen machen.

Beide Maschinen liefern bei mäßigem Kraftbedarf und selbst bei sehr groß bemessenen Proben in verhältnismäßig kurzer Zeit einen salbenartigen, feinst geschliffenen Brei in hinreichender Menge.

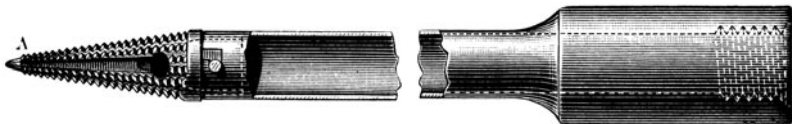
Auf der nebenstehenden Zeichnung der Kiehleschen Maschine (Fig. 85) ist *F* der sogenannte Fräser, eine aus hartem Gußstahl gefertigte, beiderseitig feilenartig aufgebaute Schleifscheibe, unten durch die Rübenvorlage *R* zum Teil verdeckt. *S* ist der Sammelkasten für den geschliffenen Brei, *k* der direkte obere Antrieb mit

Fig. 86.



dem Kugelausrücker *a*, *K* der Antrieb mittels Vorgelege und dem hierzu gehörigen Ausrücker mit Bremse *A*, *H* endlich der Handantrieb, für Fälle, wo die Dampfkraft fehlt. Die aus der Rübenvorlage festliegende, mit Hand dem Fräser entgegengeführte Rübe wird nur in der Breite desselben, ihrer Längenrichtung nach, ausgefräst und sodann schnell und einfach durch eine andere ersetzt¹⁾.

Fig. 87.



Von der „Bohrmaschine“ (Patent Keil) gibt Fig. 86 eine ohne weiteres verständliche Ansicht, Fig. 87 erläutert die eigentümliche Konstruktion des Bohrers. Der mittels dieses Bohrers bei einer Geschwindigkeit von etwa 3000 Umdrehungen in der Minute erzeugte Rübenbrei gleitet vermöge seiner außerordentlichen Feinheit

¹⁾ Die Maschine mit direktem oberem Antrieb soll 800, die mit unterem Antrieb 300 Umdrehungen in der Minute machen.

in nach hinten sich erweiternde „Breistraßen“ durch runde Kanäle in das Bohrrohr und hält dabei den zu dem herausgebohrten Anteil der Rübe gehörigen Saft vollständig in sich zurück. Das Bohrloch bekommt einen Durchmesser von 18 mm und wird am zweckmäßigsten behufs Erzielung eines richtigen Durchschnittsmusters in schräger Richtung, wie es Fig. 88 andeutet, durch die Rübe gebracht. Der Bohrer wirft beim Eindringen in die Rübe einen Hauttrichter auf und nimmt infolgedessen von der der Rübe etwa anhängenden Erde nichts mit.

Fig. 88.

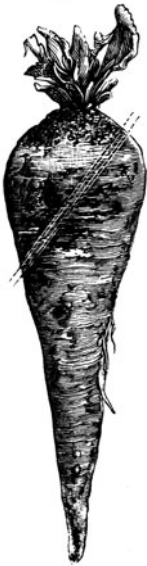
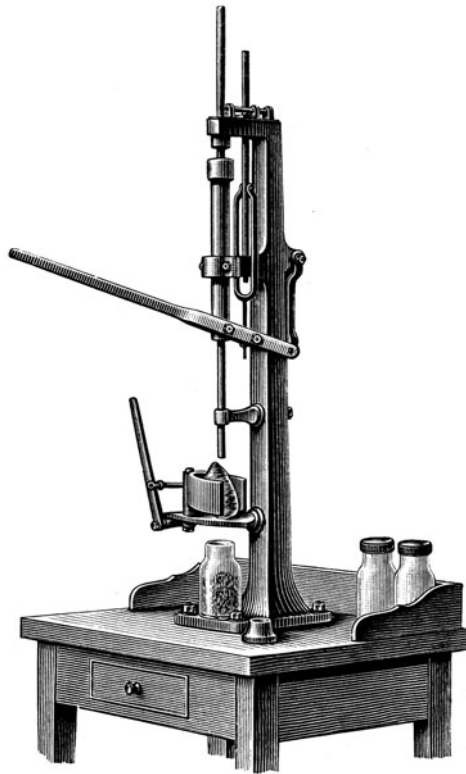


Fig. 89.



Sobald — in äußerst kurzer Zeit — die Durchbohrung vollendet ist, wird, bei gesonderter Untersuchung einzelner Rüben, die Bohrmaschine angehalten (sie trägt zu diesem Zwecke eine lose und eine feste Riemenscheibe und einen besonders konstruierten Ausrücker, welcher gleichzeitig an der hinten befindlichen Scheibe als Bremse wirkt); das Bohrrohr wird abgenommen und durch ein anderes ersetzt, mit welchem sofort eine neue Probe gebohrt werden kann. Aus dem gefüllten Rohre wird nach Abnahme der Spitze der

Brei herausgestoßen, worauf nach Reinigung mittels geeigneter Bürsten beide Teile sofort wieder gebrauchsfertig sind.

Bei dem oben angegebenen Durchmesser der Ausbohrung erhält man je nach der Größe der Rübe und der Lage des Bohrloches 8 bis 14 g geschliffenen Breies.

Wenn die Maschine nicht zur Untersuchung einzelner Rüben, sondern zur Breigewinnung aus großen Durchschnittsmustern benutzt werden soll, erhält der Bohrer an seinem hinteren Teile einen Längsschlitz, aus welchem der erbohrte Brei durch die Zentrifugalkraft herausgeschleudert wird. Man bohrt fortwährend, ohne Abnahme des Bohrers, eine Rübe nach der anderen und sammelt den Brei in einem den Bohrer umschließenden Blechgefäße. [Die Vorrichtung ist, um die Deutlichkeit der Zeichnung nicht zu beeinträchtigen, oben fortgelassen worden¹⁾.]

Die einfacheren Stöpselmaschinen (Fig. 89) arbeiten in der Art, daß mittels eines durch Hebelkraft bewegten, unten scharf angeschliffenen Rohres Bohrkerne oder „Stöpsel“ aus der Rübe herausgestoßen werden, welche dann gemeinschaftlich durch die Fleischhackmaschine oder auf sonstige Weise weiter zu zerkleinern sind. Die Bohrstelle an der Rübe wird auch hierbei am richtigsten, wie Fig. 88 zeigt, gewählt.

Einen äußerst feinen Brei aus bereits grob zerkleinerten Rüben liefert die Rübenbreipresse „Ohne Gleichen“ von Pellet²⁾.

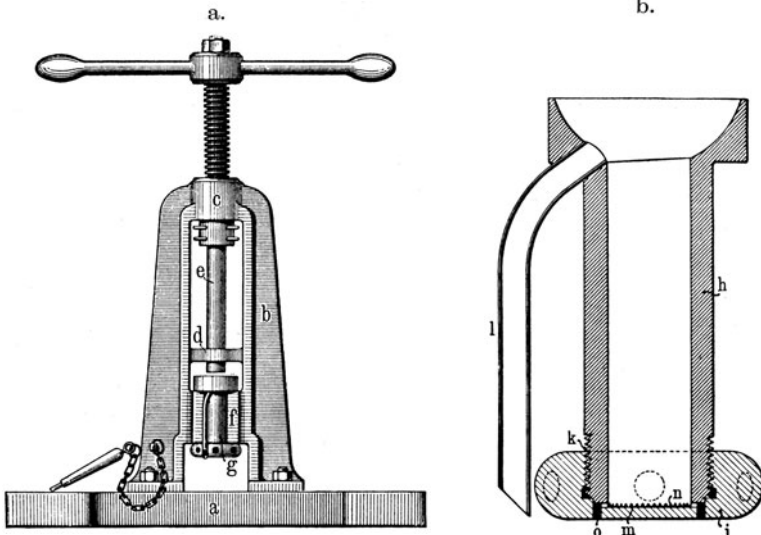
Die in der Fig. 90 a und b dargestellte Presse besitzt als Hauptbestandteil einen losen, leicht aus der Fassung *f* herausnehmbaren und wieder einzuschiebenden, oben trichterförmig erweiterten, starkwandigen Stahl- oder Messingzylinder, in welchen sich ein dicht anschließender Kolben *e*, von *c* und *d* geführt, durch eine Schraubenspindel auf und ab bewegen läßt. Die untere, ringförmige Fläche dieses Stahlzylinders trägt nach innen zu einen Kranz von feinen scharfkantigen Zähnen *m*, die kleine Kanäle zwischen sich lassen (Fig. 90 b), welche in eine in das fest aufgeschraubte Bodenverschlußstück *i* eingeschnittene Rinne *o* münden. Diese Rinne hat fünf nach unten gerichtete Austrittsöffnungen. (Die an dem Bodenstück angedeuteten runden Löcher dienen zum Einsetzen des Schraubenschlüssels.) Füllt man den Zylinder, von dem Fig. 90 b einen Durchschnitt darstellt, mit Schnitzeln oder grobem Brei oder auch mit den durch die Stöpselmaschinen erzeugten Bohrkernen und läßt den Kolben niedergehen, so wird der Zylinderinhalt durch die Zahnung hindurchgepreßt

¹⁾ Die Maschine wird zweckmäßig auf Steinfundament in Tischhöhe befestigt, der Betrieb erfolgt am besten durch Elektrizität, sonst mittels Transmission von einer Dampfmaschine, durch einen Gasmotor oder auch durch Hand. Der Kraftbedarf beträgt 0,4 Pferdekraft. Eine Maschine mit 4 Bohrröhren, 12 Bohrspitzen und angemessener Bedienung genügt für 1000 Polarisationen in einem Arbeitstage.

²⁾ Sucrerie Say. Paris, Zeitschrift 1905, S. 378. Ebendasselbst Stutzer: „Über Schnitzeluntersuchungen“ 1905, S. 777. Pellet: „Deutsche Zuckerindustrie“ 1905, Nr. 36, S. 1357.

und dadurch in einen äußerst feinen Brei verwandelt, der zunächst in die erwähnte Sammelrinne gelangt und dann durch deren Austrittsöffnungen in ein darunter befindliches Gefäß fällt. Tritt bei sehr saftreichen Rüben etwas Saft über den Kolben, so vermittelt ein an die trichterförmige Erweiterung des Zylinders angesetztes Rohr *l* (Fig. 90 b) den Abzug dieses Saftes in das untergestellte Gefäß zur Wiedervereinigung mit dem durchgepreßten Brei.

Fig. 90.



In ebenso vollkommener Weise arbeitet die viel einfacher konstruierte und neuerdings verbesserte Presse von Herles mit zugehöriger Lochmaschine, Fig. 91, bei welcher die Rübenschnitzel oder die aus ganzen Rüben hergestellten Bohrkern durch feine Sieböffnungen des Preßzylinderbodens mittels starken Hebeldruckes durchgetrieben werden.

Herles gibt dazu die folgende Beschreibung¹⁾:

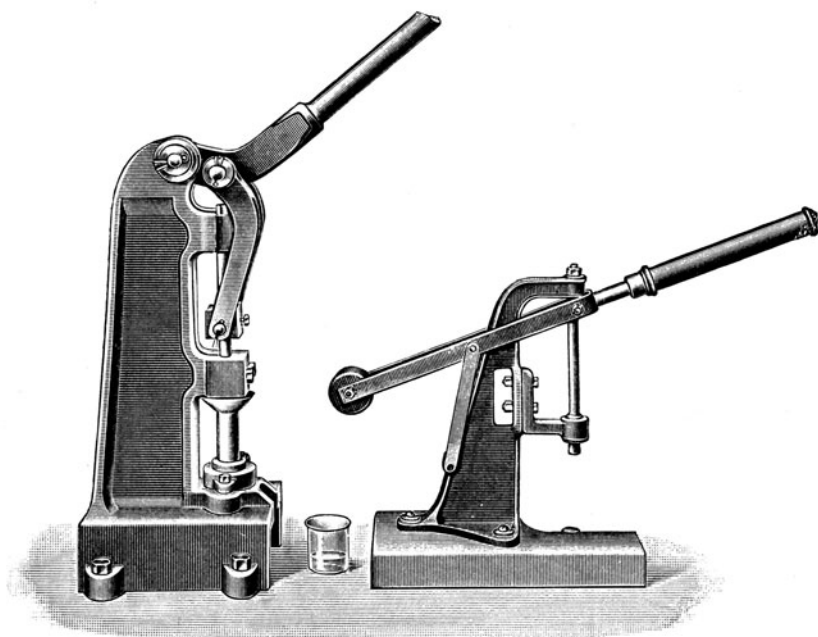
„Der messingene Preßzylinder ist unten mit einem abschraubbaren Teile versehen, in welchen die gelochte Stahlplatte und hierauf das mit feinen konischen Öffnungen versehene Kupfersieb so eingelegt werden, daß bei beiden Sieben die engeren Öffnungen aufwärts zu liegen kommen. Sodann wird das Preßzylinderrohr fest eingeschraubt, daß die gepreßte Substanz nicht um die Siebe herum entweichen und so ein gröberer Brei entstehen könnte. Das Ab- und Einschrauben des Preßzylinders geschieht durch den mitgelieferten Schraubenschlüssel. Der so vorbereitete Preßzylinder wird auf die linke Schraubenspindel aufgesteckt und eventuell mit

¹⁾ Der Erfinder hat sich das Eigentumsrecht an den Abbildungen und der Beschreibung vorbehalten.

der Schraubenmutter lose befestigt, was aber nicht immer nötig ist, damit er sich noch leicht um die Spindel drehen läßt.

Bei der Arbeit wird der Preßzylinder auf die linke Seite geschoben und das ausgeschnittene Rübenwälzchen oder andere Rübenstücke hineingesteckt. Die Rübenschnitte oder der grobe, auf andere Art gewonnene Brei werden mittels eines hölzernen Stabes eingestopft. Dann wird der Preßzylinder unter den Preßkolben geschoben, welcher durch den Hebel heruntergedrückt wird, wobei die Rübenschnitte oder die Rübenstücke durch die feinen Sieböffnungen des Preßzylinderbodens durchgepreßt und so in feinsten Brei verwandelt werden, welcher in die untergestellte Schale oder

Fig. 91.



Blechtasse oder besser in besonderen, in die Öffnung des Preßgestelles einzuhängenden, das Austrocknen des Breies verhütenden Breigefäßen rein und verlustlos aufgefangen wird. Bei aus mehreren Rüben bestehenden Rübenproben wird aus jeder Rübe mittels der Rübenlochmaschine in schräger Richtung ein Wälzchen ausgeschnitten und diese nacheinander in die Breipresse durchgepreßt.

Das rohrartige Messer der Lochmaschine muß inwendig geschliffen sein, denn bei äußerer Schleifung des Messers zerspringen die Rüben oft. Diesem Messer gegenüber befindet sich in der unteren Platte der Lochmaschine eine aus ihr etwas herausragende Kautschukunterlage, wodurch ein scharfes Abschneiden des Rübenwälzchens

ohne Beschädigung der Rübe ermöglicht wird. Diese Umstände sind besonders bei der Samenrübenuntersuchung wichtig. Der erzielte Rübenbrei wird sodann gut durchgemischt und für die Digestion abgewogen.

Bei den größeren Proben von frischen und ausgelaugten Schnitten, wie solche zum Zwecke der Betriebskontrolle gesammelt werden, wird vorher die ganze Probe gründlich durchgemischt und von verschiedenen Stellen derselben entnommene Partien nach öfterer Füllung des Preßzylinders durchgepreßt, was sehr schnell vonstatten geht. Zehnmahlige Durchpressung erfordert eine Zeit von etwa zwei Minuten und liefert genügende Breimenge zur Digestion.

Aber auch gewöhnlicher, durch Reibeisen oder eine Reibmaschine aus Rüben oder durch eine Fleischhackmaschine aus frischen und ausgelaugten Schnitten gewonnener grober Rübenbrei kann durch diese Presse für die kalte Wasserdigestion geeignet gemacht werden. Von solchem gröberem Brei wird nach dessen gründlicher Durchmischung ein kleineres, zur Untersuchung genügendes Durchschnittsmuster entnommen und in der Presse durchgepreßt. Hierdurch wird auch den strengsten Anforderungen derjenigen, welche zur Erzielung eines einwandfreien Durchschnittsmusters die Bereitung einer größeren Breimenge verlangen, vollkommen entsprochen und doch der große Vorteil der raschesten und einfachsten Zuckerbestimmung, welche die kalte Wasserdigestion bei Benutzung des durch die Herlessche Breipresse gewonnenen feinsten Breies bietet, erlangt.

Sobald beim Durchpressen merkbarer Widerstand sich zeigt, verursacht durch Vorlegen des Siebes mit verholzten Rübenfasern, muß, um einer Beschädigung der gelochten Stahlplatte und des Siebes vorzubeugen, sofort das Sieb herausgenommen und mit Wasser an beiden Seiten gereinigt werden. Bei verholzten Rüben werden auch für eine Pressung weniger Schnitte eingefüllt, eventuell werden nur kürzere Stücke von zerschnittenen Rübenwälzchen durchgepreßt. Handelt es sich hierbei um Samenrüben, so werden solche einfach nicht weiter untersucht, sondern aus der weiteren Zucht ausgeschieden. Das Verholzen der Rüben ist nämlich in gewissen Grenzen erblich, und die verholzten Rüben verursachen bekanntlich bei der Verarbeitung, besonders in den Schneidemaschinen, bedeutende Schwierigkeiten. Es ist demnach die Herlessche Breipresse auch in dieser Hinsicht ein wertvolles Hilfsmittel für den Rübensamenzüchter.“

Wo diese Maschinen fehlen, muß man sich mit gewöhnlichen Handreiben oder sogenannten Gewürzreiben behelfen. Man teilt die Rüben der Längsrichtung nach in vier bis acht Teile und verwendet von jeder Wurzel einen gleichen Abschnitt, reibt sämtliche Rübenabschnitte möglichst vollständig auf und mischt den Brei vor seinem Gebrauche sorgfältig durch.

A. Bestimmung des Zuckergehaltes¹⁾.

Der auf die eine oder andere Weise, wie vorstehend beschrieben, aus Schnitzeln oder ganzen Rüben hergestellte Brei wird zur Bestimmung seines Zuckergehaltes mit Alkohol oder mit Wasser, unter gleichzeitiger Erwärmung oder auch bei gewöhnlicher Temperatur ausgelaugt, die dabei entstehende Zuckerflüssigkeit wird mit Bleiessig geklärt, filtriert und polarisiert.

Man unterscheidet diesen Verhältnissen entsprechend:

Alkoholverfahren:

1. Warme Extraktion (nach Sichel-Soxhlet),
2. Warme Digestion (nach Rapp-Degener).

Wasserverfahren (nach Pellet):

3. Kalte Digestion,
 - a) Methode Krüger,
 - b) Methode Sachs-le Docte,
4. Warme Digestion.

Die ohne Erwärmung arbeitenden Verfahren 3 a) und b) bedingen den oben erwähnten, auf Maschinen hergestellten, feinst geschliffenen Brei, bei den anderen Verfahren ist auch ein gröberer, auf Reiben gewonnener Brei zulässig.

Alkoholverfahren.**1. Warme Extraktion.**

Nach dem ursprünglich von Scheibler²⁾ angegebenen, von Sichel³⁾ wesentlich verbesserten Extraktionsverfahren laugt man mittels eines geeigneten Apparates eine gewisse Menge Rübenbrei mit verdünntem, warmem Alkohol aus.

Sichel benutzt den zu diesem Behufe in seinen Größenverhältnissen etwas veränderten Extraktionsapparat von Szombathy oder Soxhlet⁴⁾, welcher infolge seiner Einrichtung eine sehr rationelle Auslaugung ermöglicht und außerdem die Anwendung einer reichlichen Menge Substanz gestattet.

Diesen Extraktionsapparat und seine Aufstellung zeigt Fig. 92.

A ist ein unten geschlossener, mit dem weiteren Ansatzrohre *B* versehener Glaszylinder, welcher den auszulaugenden Rübenbrei aufnimmt. An seiner tiefsten Stelle ist ein dünnes Heberrohr *D* an-

¹⁾ Man vergleiche hierzu Pellet, Zeitschrift 1906, II, S. 903; Sachs, das. S. 918; Le Docte, das. S. 924; Strohmeyer, das. 1913, II, S. 1; Saillard, das. S. 6. Sachs, das. S. 11. Für Zuckerbestimmung im Zuckerrohr Prinsen-Gerligns, das. S. 15.

²⁾ Scheiblers Neue Zeitschrift III, S. 242.

³⁾ Zeitschrift 1879, S. 692.

⁴⁾ Polytechn. Journ. 232, 461.

gesetzt, welches, dicht anliegend, etwa bis zur halben Höhe von *A* aufsteigt, dann abwärts führt und in *B* einmündet. Andererseits

Fig. 92.



ist durch das weitere Rohr *C* eine Verbindung zwischen *B* und dem oberen Teile von *A* hergestellt. Der Zylinder *A* trägt mittels eines

gut schließenden Korkes einen Liebigschen Rückflußkühler, das Rohr *B* einen mit erweitertem Halse versehenen 200-ccm-Kolben, welcher in ein oben geschlossenes Wasserbad eintaucht¹⁾. Ehe man den zu untersuchenden Brei aus Rüben oder aus den durch die Hackmaschine fein zerteilten Schnitzeln in diesen Apparat einträgt, erwärmt man ihn zweckmäßig nach einem Vorschlage von Herzfeld²⁾ mit etwas Alkohol, von höchstens 90 Proz., wodurch eine wesentliche Beschleunigung der dann folgenden Auslaugung bewirkt wird.

Der Apparat hierfür ist von uns, um ein bequemes verlustloses Überfüllen zu ermöglichen, durch Einführung eines Drahtkörbchens von 36 mm Weite und 120 mm Höhe (Fig. 95) zweckmäßig verbessert.

Man wägt auf einer größeren, passend geformten Neusilberschale (Fig. 93) 26,0 g Brei genau ab, fügt gleich auf dieser Schale 3 bis 5 ccm Bleiessig und 4 bis 5 ccm 90proz. Alkohol hinzu, mischt mittels eines Glasstabes gut durcheinander und trägt mit seiner Hilfe, eines Neusilbertrichters und einer Alkoholspritzflasche

Fig. 93.



Fig. 94.

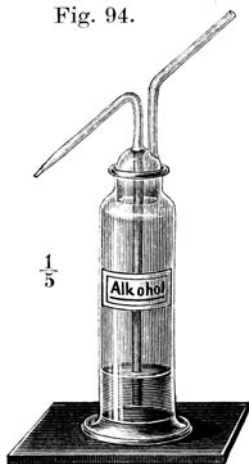
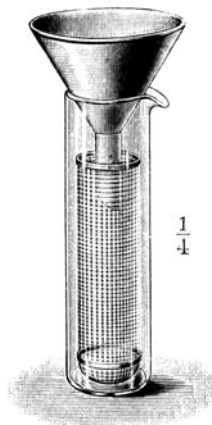


Fig. 95.



(Fig. 94) den Brei verlustlos in das in einem starkwandigen, weiten Reagenzrohr (4 cm Weite, 16 cm Höhe) mit flachem Boden³⁾ befindliche Drahtkörbchen ein. Nach Hinzufügung von noch so viel Alkohol, daß der

¹⁾ Der Liebigsche Kühler kann selbstverständlich durch jeden anderen Kühler von guter Konstruktion ersetzt werden.

²⁾ Zeitschrift 1909, S. 637.

³⁾ Der flache Boden ermöglicht ohne weiteres eine bequeme und sichere Aufstellung.

Brei in dem Rohre bedeckt ist, setzt man mittels eines Korkes eine etwa 40 cm lange Kühlröhre darauf und erhitzt im Wasserbade bis zum Sieden 10 bis 15 Minuten lang. Dann erst überträgt man das Drahtkörbchen nebst Inhalt in den Zylinder *A* des Extraktionsapparates und spült das Reagenzrohr sorgfältig mit Alkohol nach.

Der Fassungsraum von *A* muß so bemessen sein, daß die eingetragene Breimenge nicht über die obere Heberkrümmung hinaussteht. Die Figur läßt die erforderliche Höhe der Breischicht deutlich ersehen.

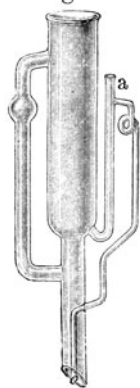
Man beschickt dann den zum Extraktionsapparat gehörenden Maßkolben mit noch so viel 90proz. Alkohol, daß die angewandte Gesamtmenge etwa 100 ccm beträgt, setzt den Apparat in der aus der Zeichnung ersichtlichen Weise zusammen und bringt den im Kolben befindlichen Alkohol im Wasserbade zur Destillation.

Die Alkoholdämpfe gelangen durch *B* und *C* in den oberen Teil von *A*, treten in das Kühlrohr und tropfen von da, verdichtet, auf den Rübenbrei zurück.

Den Wasserzufluß zum Kühler regelt man durch den am Abflußrohr befindlichen Schraubenquetschhahn; wo Wasserleitung vorhanden, wird man selbstverständlich den Schlauch *C* an diese anschließen.

Sobald nun der Flüssigkeitsstand in *A* die höchste Stelle der Heberkrümmung etwas überschritten hat und somit ein gewisser Überdruck eingetreten ist, wird die in dem aufwärts gerichteten Teile des Heberrohres bereits befindliche, alkoholische Zuckerlösung in den abwärts gehenden Teil übergedrückt, die Heber-

Fig. 96.



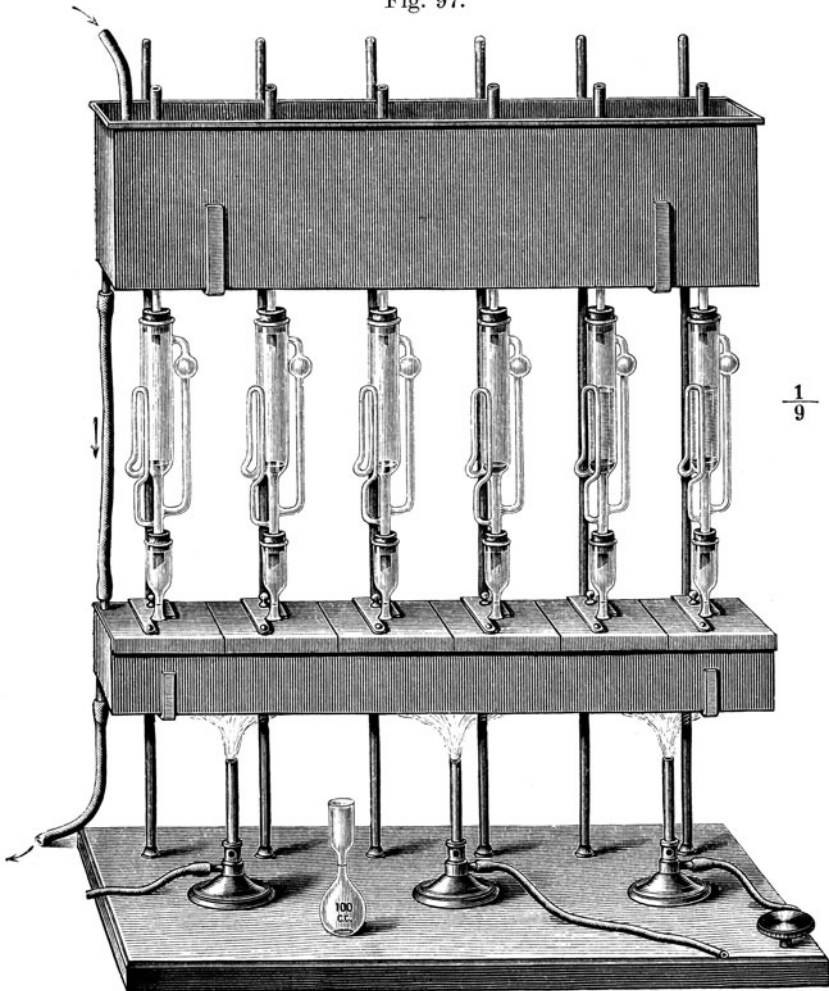
vorrichtung dadurch in Wirksamkeit gesetzt und die gesamte Flüssigkeit in wenigen Sekunden in das Maßkölbchen abgesaugt.

Dieses Hinaufdestillieren und das selbsttätige Abhebern der alkoholischen Lösung wiederholt sich nun beständig im Verlaufe von wenigen Minuten, so daß nach etwa 2 bis 3 Stunden, je nach der Feinheit des Rübenbreies schneller oder langsamer, derselbe vollständig an Zucker erschöpft ist. Man entfernt dann das Wasserbad, nimmt den Kolben vom Apparat, füllt ihn mit 90proz. Alkohol bis annähernd zur Marke, läßt auf 20°C erkalten und stellt mit Wasser auf die Marke ein. Die gut gemischte und filtrierte Flüssigkeit bringt man in üblicher Weise zur Polarisation, die der Verdünnung wegen zu verdoppeln ist.

Ein von Müller für diese Untersuchung etwas abgeändertes Extraktionsgefäß zeigt Fig. 96. An dem seitlich befindlichen Heberröhrchen ist eine nach oben gerichtete, offene Verlängerung *a* angebracht, welche für gewöhnlich, wenn der Apparat in Tätigkeit ist, mit einem Stopfen verschlossen gehalten wird, die aber nach Abnahme desselben ermöglicht, mittels eines hineingesenkten Glas-

röhrehens eine kleine Probe der im Apparat befindlichen Flüssigkeit zu entnehmen, um über den Endpunkt der Extraktion sich zu vergewissern. Die herausgenommene Probe wird nach S. 230 mit α -Naphthol auf Zucker geprüft, mit der Maßgabe, daß die Flüssigkeiten nicht durch Schütteln miteinander gemischt, sondern

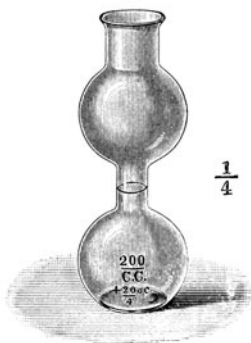
Fig. 97.



vorsichtig übereinander geschichtet werden. Zeigt sich an der Berührungsstelle der geprüften Flüssigkeit und der darunter geschichteten Schwefelsäure ein gefärbter Ring, so ist noch Zucker vorhanden. Die Extraktion wird demgemäß noch fortgesetzt, bis mit einer neuen Probe die Farbenerscheinung nicht mehr eintritt.

Einen von uns zusammengestellten Apparat zur gleichzeitigen Ausführung von sechs Zuckerbestimmungen in Rüben mittels des eben beschriebenen Extraktionsverfahrens zeigt Fig. 97. Wasserbad und Kühlgefäß sind gemeinsam; im übrigen gestattet die Anordnung eine Ausschaltung jedes einzelnen Extraktionsgefäßes, ohne die Arbeit der übrigen zu unterbrechen.

Fig. 98.



Die Wasserbehälter sind mit einer Vorrichtung versehen, welche den Wasserstand in beiden stets in unveränderter Höhe hält. Anstatt der Maßkolben mit gekröpftem Halse, wie in Fig. 92 dargestellt, sind auch Kolben von der Form, wie Fig. 98 zeigt, in Gebrauch. Sie lassen eine Berührung des Verschlusspfropfs mit der bisweilen aufschäumenden Flüssigkeit noch leichter vermeiden als jene.

Dieses Verfahren ist bei richtiger Ausführung sehr genau, für Betriebs- oder Massenanalysen aber zu umständlich, zur gelegentlichen Kontrolle anderer sehr empfehlenswert.

Dieses Verfahren ist bei richtiger Ausführung sehr genau, für Betriebs- oder Massenanalysen aber zu umständlich, zur gelegentlichen Kontrolle anderer sehr empfehlenswert.

Dieses Verfahren ist bei richtiger Ausführung sehr genau, für Betriebs- oder Massenanalysen aber zu umständlich, zur gelegentlichen Kontrolle anderer sehr empfehlenswert.

2. Warme Digestion.

Nach dem Digestionsverfahren von Rapp-Degener¹⁾ wird der Rübenbrei gleich im Kolben selbst mit Alkohol heiß „digeriert“ oder erhitzt.

Man verwendet bei dieser Methode zweckmäßig die doppelte Normalgewichtsmenge (52 g) und Maßkolben von genau 201,2 ccm Inhalt²⁾ und mit einer Halserweiterung versehen, welche das Ein-

¹⁾ Zeitschrift 1882, S. 786.

²⁾ Bei dem Verhältnis von 52,0 g zuckerhaltiger, vollständig sich auflösender Substanz zu 200 ccm Flüssigkeit würde man bei dem nächsten Polarisation im 200-mm-Rohr ohne weitere Rechnung Prozente Zucker ablesen. Nun besteht aber der Inhalt eines mit 52,0 g Rübenbrei und Alkohol oder Wasser bis zur Marke gefüllten 200-ccm-Kolbens nicht aus 200 ccm zuckerhaltiger Flüssigkeit, sondern es nimmt auch das Mark des verwendeten Rübenbreies einen gewissen Raum ein, welcher nach den diesbezüglichen Bestimmungen von Rapp für je 26,0 g Brei = 0,6 ccm, also für 52,0 g = 1,2 ccm beträgt. Es sind mithin nach dem Auffüllen zur Marke nur 200 - 1,2 = 198,8 ccm Flüssigkeit im Kolben vorhanden. Diese Zahl würde in Rechnung zu stellen und der bei der Polarisation der Flüssigkeit abgelesene Betrag mit $\frac{198,8}{200}$ = 0,994 zu multiplizieren sein, um den wahren Prozentgehalt der Flüssigkeit an Zucker zu erhalten.

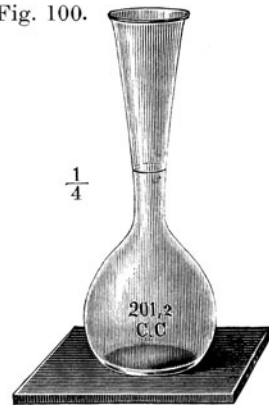
Man vermeidet diese immerhin lästige Umrechnung ganz und liest ohne weiteres richtige Zahlen ab, wenn man die Kolben nicht zu 200 ccm, sondern mit Rücksicht auf das Volumen des Markes zu 201,2 ccm Inhalt markiert. Diese Kolben enthalten natürlich, nach dem Auffüllen bis zur Marke, 200 ccm Flüssigkeit.

füllen des Rübenbreies wesentlich erleichtert, entweder wie sie Fig. 99 A oder besser noch trichterförmig, wie sie nach Angabe von Stift¹⁾ Fig. 100 zeigt. Man versieht den Kolben mit einem etwa 50 cm langen, unten schräg abgeschnittenen Kühlrohr B, Fig. 99, von 10 mm lichter Weite, am besten sorgfältig in den Kolbenhals eingeschliffen, anderenfalls in einem gut schließenden Kork befestigt. Behufs des leichteren Zurücktropfens des beim Kochen in dem Rohre sich verdichtenden Alkohols gibt man dem Apparate die in der Figur angegebene schräge Lage; bei gerader Stellung kann unter Umständen ein stoßweises Hinausschleudern von Alkohol stattfinden.

Man wägt auf der Neusilberschale (Fig. 93) die doppelte Normalgewichts-



Fig. 100.



Das gleiche Mengenverhältnis, wie bei der Verdünnung von 52,0 g Rübenbrei zu 201,2 cem Gesamtflüssigkeit, erhält man auch, wie leicht zu berechnen, bei Anwendung von:

10,0 g Brei zu	38,7 cem,	50,0 g Brei zu	193,5 cem,
13,0 „ „ „	50,3 „	100,0 „ „ „	387,0 „
26,0 „ „ „	100,6 „		

oder auch, unter Zuhilfenahme der gewöhnlichen Maßkolben bei Anwendung von:

25,84 g Brei zu	100,0 cem,
51,7 „ „ „	200,0 „

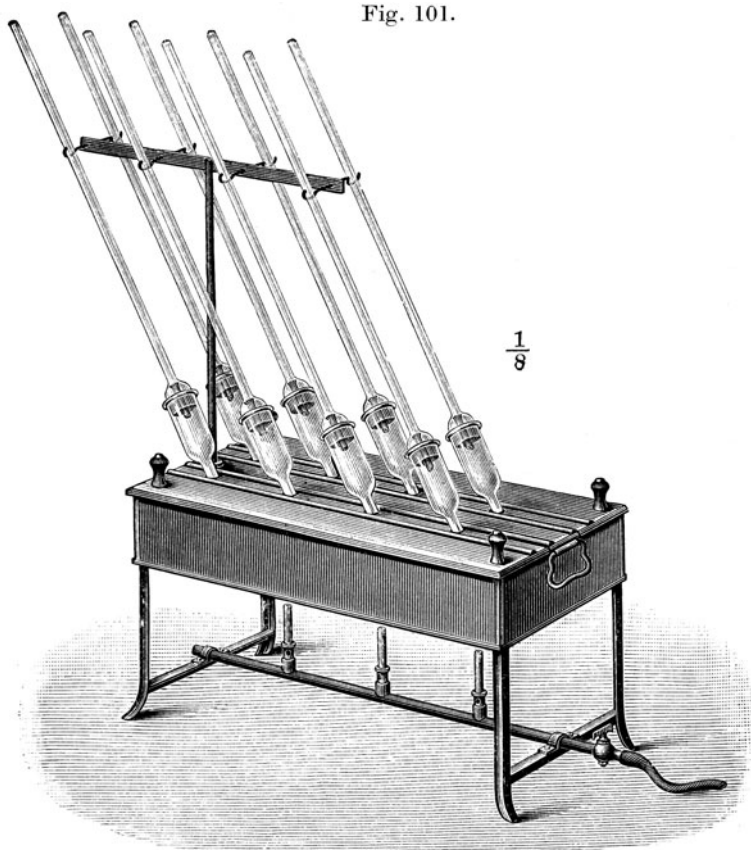
Alle diese Verhältnisse haben praktische Anwendung gefunden.

Hat man also Veranlassung, anstatt der oben vorgeschriebenen Breimenge z. B. 10,0 g oder 100,0 g zur Untersuchung zu verwenden, so sind zur Vermeidung weiterer Rechnung im ersteren Falle Maßkolben von 38,7 cem, im letzteren solche von 387 cem Inhalt zu benutzen. Die Polarisation der Flüssigkeit im 200-mm-Rohr deutscher Apparate zeigt dann in beiden Fällen ohne weiteres die Prozente Zucker an.

¹⁾ Österr. Zeitschrift 1889, S. 597.

menge = 52,0g Rüben- oder Schnitzelbrei ab, fügt 6 bis 8 ccm Bleiessig und ebensoviel Alkohol hinzu, spült ihn unter Benutzung der Alkohol-Spritzflasche (Fig. 94) mit Alkohol von 90 Vol.-Proz. verlustlos in den Kolben und fügt noch so viel Alkohol hinzu, daß der Kolben zu etwa $\frac{4}{5}$ seines Inhaltes gefüllt ist. Nach dem Aufsetzen des Kühlrohres bringt man den Kolben in das vorher

Fig. 101.



bereits erhitzte Wasserbad, läßt den Kolbeninhalt ebenfalls zum Kochen kommen und hält 15 bis 20 Minuten im ruhigen Sieden. Man nimmt dann den Kolben heraus, spült Kork und Kühlröhre mit Alkohol ab und füllt, ohne abzukühlen, mit Alkohol bis etwa an die Marke. Durch abermaliges, nur höchstens 2 Minuten andauerndes Einstellen des Kolbens in das heiße Wasserbad (bis Blasen im Alkohol aufzusteigen beginnen), läßt man den Inhalt sich mischen, sodann an der Luft langsam

(mindestens 2 Stunden lang) erkalten, um dem stattfindenden Diffusionsvorgang Zeit zu lassen, und kühlt schließlich durch Einstellen in Wasser auf 20° C ab.

Mit dem Sinken der Temperatur tritt die Flüssigkeit wieder tief unter die Marke, nach vollendeter Abkühlung stellt man mit 90proz. Alkohol, zuletzt mit Wasser, genau zur Marke ein, mischt durch Umschütteln, filtriert unter tunlichster Vermeidung von Verdunstung, und polarisiert. Die Ablesung (im 200-mm-Rohr) ergibt den Prozentgehalt der Rübe an Zucker.

Bei gleichzeitiger Untersuchung zahlreicher Proben benutzt man zweckmäßig einen in der Weise zusammengestellten Apparat, wie ihn Fig. 101 zeigt.

Wasserverfahren.

3. Kalte Digestion.

a) Methode Krüger¹⁾.

Die nachstehend beschriebene Methode besitzt die Eigentümlichkeit, daß von der Abwägung einer Normalgewichtsmenge ganz abgesehen wird.

Krüger geht von der Voraussetzung aus, daß der durchschnittliche Saftgehalt der Rübe 95 Proz. beträgt. Es berechnet sich also nach dem Ansatz $100 : 95 = 26 : x$ für den Betrag des Normalgewichtes von 26,0 g Rübenbrei: $26,0 \times 0,95 = 24,7$ g Saft, dessen Menge bei Annahme eines durchschnittlichen spezifischen Gewichtes von 1,07 einen Raum von $\frac{24,7}{1,07} = 23,08$ ccm einnimmt.

Da man bei der Polarisationsmethode 26,0 g zuckerhaltiger Substanz zu 100 ccm Flüssigkeit lösen oder verdünnen muß, um (bei deutschen Apparaten) sofort Zuckerprocente abzulesen, so sind jene 23,08 ccm Saft mit 76,92 ccm Wasser zu versetzen, um 100 ccm Flüssigkeit zu erhalten, deren Polarisation den Zuckergehalt der Breimenge von 26,0 g ohne weiteres anzeigen würde.

Auf 76,92 ccm Wasser kommen somit 26,0 g Brei, das ist ein Verhältnis wie 2,96 : 1 oder nahezu wie 3 : 1.

Dieses nach Krüger „wenn auch theoretisch vielleicht nicht ganz richtige, aber praktisch zutreffende“ Verhältnis bildet die Grundlage des Verfahrens. Man verwendet eine gewisse, in einer besonders konstruierten Pipette abgemessene Wassermenge und wägt dazu den dritten Teil des Wassergewichtes an Rübenbrei ab. Von einer bestimmten Normalgröße der Pipetten kann deshalb für gewöhnlich ganz abgesehen werden. Angenommen,

¹⁾ „Deutsche Zuckerindustrie“ 1896, S. 2434.

eine Pipette faßt 78,5 ccm Wasser (durch Auswägung oder Messung ermittelt), so hat man $\frac{78,5}{3} = 26,167$ g Brei (genau $\frac{78,5}{2,96} = 26,52$) abzuwägen. Zu jeder Pipette gehört also ein bestimmtes,

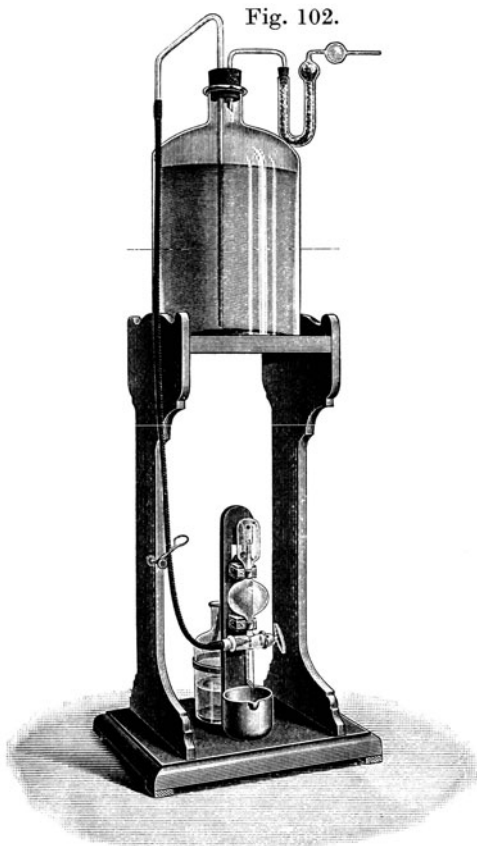


Fig. 102.

nur für sie gültiges Breigewicht¹⁾.

Eine für vorstehendes Verfahren von Frühling konstruierte und in jeder Beziehung vorzüglich arbeitende Pipette und ihre Aufstellung zeigt Fig. 102 und 103²⁾. Ein doppelt durchbohrter Glashahn läßt bei waagrechter Stellung des Hahngriffes aus dem hochstehenden Behälter in die Pipette Wasser eintreten, welches mit einem gewissen Prozentsatz Bleiessig, 5 Tle. auf 200 Tle. Wasser, vermischt ist. Eine mit Kalistückchen gefüllte Röhre sichert dieses „Bleiwasser“ vor der Absorption von Kohlensäure aus der eintretenden Luft.

Die Kugel der Pipette ist gefüllt, die erforderliche Wassermenge also genau abgemessen, sobald auch nur ein Tropfen „Bleiwasser“ aus dem

dünnen Aufsatzrohr überlief; eine Drehung des Hahnes schließt dann den weiteren Zulauf ab und läßt gleichzeitig infolge der zweiten Hahnbohrung die abgemessene Flüssigkeitsmenge in ein

¹⁾ Soll eine nur dem halben Normalgewicht (13:100 g) entsprechende Menge Rübenbrei zur Anwendung kommen, so ist der Pipetteninhalt nicht einfach durch 6, sondern durch 6,8 zu dividieren, um das dazu gehörige Breigewicht zu finden, denn es ist

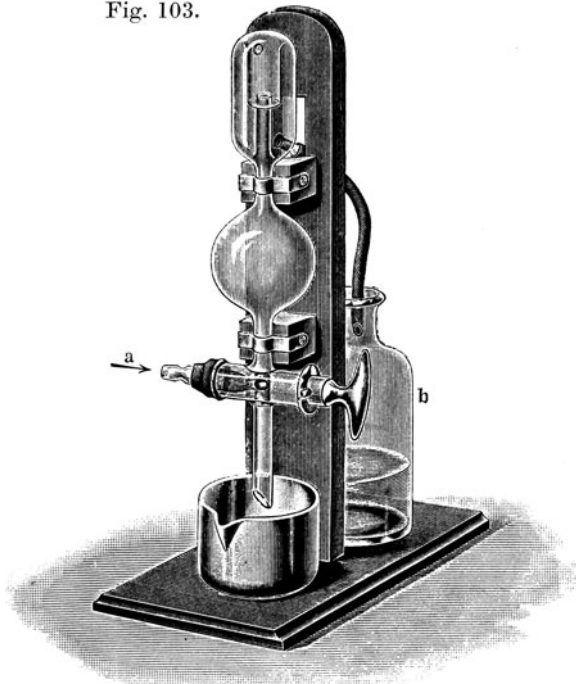
$$\frac{100 - \frac{13 \times 0,95}{1,07}}{13} = 6,8.$$

²⁾ Kugelmeßpipette mit selbsttätiger Einstellung von Frühling, D. R. G.-M. 213 273.

darunter gestelltes Gefäß ablaufen. Die kleine Menge des oben übergetretenen Bleiwassers sammelt sich in der hinter der Pipette befindlichen Flasche *b* und wird demnächst wieder benutzt; eine Schrägstellung des Hahnes ermöglicht, wenn erforderlich, die sofortige und dauernde Unterbrechung von Zu- und Ablauf, die durch einen Quetschhahn unterstützt werden kann.

Beim Gebrauch benutzt man am besten Breigefäße von Nickel in der in der Figur angegebenen Form, die sämtlich auf genau gleiches Gewicht gebracht werden, somit nur ein gemeinschaftliches Tara-gewicht erfordern, und wägt von den bereitstehenden Breiprüben

Fig. 103.



in jede Schale diejenige Menge Brei ab, welche dem Inhalt der betreffenden Pipette entspricht. Jeder Pipette ist dazu ein (für sie allein) passendes Gewichtstück beigegeben. Dann läßt man in jedes Gefäß die abgemessene Menge „Bleiwasser“ einlaufen, was durch die Einrichtung des Hahnes, der zwei Anschläge besitzt, die seine Drehung begrenzen, überaus schnell vor sich geht. Mittels kleiner Glas- oder Hartgummistäbchen, die in den Schalen belassen werden, wird der Inhalt der Breigefäße gut gemischt, nach Verlauf weniger Minuten filtriert und polarisiert. Die — bei Verwendung einer 200-mm-Röhre — abgelesene Zahl ist der Zuckergehalt der untersuchten Breiprübe.

Der Polarisationsapparat ist für Arbeiten dieser Art am besten mit der S. 67 erwähnten Durchflußröhre zu versehen.

Die Krügersche Methode ist für Massenuntersuchungen bestimmt, wofür eine größere Anzahl auf gleiches Gewicht tariierter Nickelbecher benötigt werden — bei Bezahlung der Rüben nach Zuckergehalt, für Samenzuchtstationen — und dazu sehr brauchbar, da sie, wie leicht ersichtlich, bei geeigneten Einrichtungen ein äußerst schnelles Arbeiten ermöglicht. Auf wissenschaftliche Genauigkeit macht sie keinen Anspruch.

Der Apparat wird für Anwendung ungefährender Mengen von 50, 25, 12 und 6 g Rübenbrei (letztere Größen für Untersuchung von Samenrüben) angefertigt¹⁾. Nach längerem Gebrauch muß die Pipette gelegentlich durch Eingießen von Essigsäure oder verdünnter Salpetersäure von den aus dem „Bleiwasser“ sich ansetzenden Krusten von Bleicarbonat gereinigt werden.

b) Methode Sachs-le Docte.

Man wägt von dem feingeschliffenen Brei die Normalgewichtsmenge = 26,0 g auf einem kleinen, etwa 10 cm langen, muldenförmig gebogenen Tarierblech ab und bringt dieses (nach einem Vorschlag von Herzfeld) samt dem Brei in eine aus vernickeltem Eisenblech gefertigte weithalsige trockene Flasche von etwa 11 cm Höhe und 6 cm Durchmesser. Unmittelbar darauf fügt man mittels einer, wie unter 3 a) beschrieben, großen Kugelmeßpipette 177 ccm bleiessighaltigen Wassers²⁾ hinzu, verschließt die Flasche mit einem gut passenden mit Stanniol umkleideten Kork- oder Gummistopfen, schüttelt kräftig durch, filtriert und polarisiert³⁾.

Bei Benutzung eines 200-mm-Rohres sind die abgelesenen und verdoppelten Grade auch die Prozente Zucker in der Rübe, bei

¹⁾ Für die Untersuchungsmethoden 3 b) (s. oben), 4, S. 255, 264 und 271 werden auch Kugelmeßpipetten von 177 ccm Inhalt hergestellt.

²⁾ Auf 1 Liter Wasser 25 ccm Bleiessig.

³⁾ Zeitschrift 1909, S. 627. Die von Sachs-le Docte zu dieser Methode empfohlenen Apparate sind den oben beschriebenen Kugelmeßpipetten im wesentlichen gleich, anstatt der Blechflaschen werden Blechkapseln mit durch Gummikappen gehaltenen Deckeln benutzt. (Procédé Sachs-le Docte par Armand le Docte, Paris 1909.)

An Stelle der Herzfeldschen Blechflaschen mit dem nicht immer sicheren Korkverschluß und den französischen Kapseln mit Gummikappen benutzen wir sehr zweckentsprechend die bekannten, im Handel überall käuflichen, innen mit dauerhaftem Lack versehenen „Konservedosen mit Eindrückdeckel“, von 12 cm Höhe und 7 cm Durchmesser. Die Deckel schließen vorzüglich, passen, weil mit demselben Maschinenstempel hergestellt, auf jede Dose gleicher Größe, und Dosen und Deckel sind leicht zu reinigen und zu trocknen. Sie haben außerdem den Vorzug größter Billigkeit.

Anwendung eines 400-mm-Rohres liest man ohne weiteres Prozente ab.

Die Zahl 177 ergibt sich nach der Berechnung von F. Sachs wie folgt: Sachs nimmt an, daß der Rübenbrei im Durchschnitt aus 4,75 Proz. Mark und 95,25 Proz. Saft besteht. Demnach enthalten 26,0 g Brei = 24,8 g Saft. Man müßte also zu diesen 24,8 g Saft 175,2 g Wasser hinzufügen, um 200 g zuckerhaltiger Flüssigkeit aus 26,0 g Rübenbrei herzustellen.

Bei der Annahme eines Zuckergehaltes in der Rübe von 12 Proz. bis 17 Proz. und einer dementsprechenden Reinheit von 84,7 bis 89,3 berechnet Sachs einen Mittelwert von 23,1 ccm Saft in 26,0 g Rübenbrei und dementsprechend einen Zusatz von 176,9 ccm Wasser, um 200 ccm zuckerhaltiger Flüssigkeit aus 26,0 g Rübenbrei — also das Normalgewicht zu der doppelten Menge Wasser — herzustellen. Anstatt der Zahl 176,9 kann man selbstverständlich, ohne einen nennenswerten Fehler zu begehen, die Zahl 177 setzen.

Bei gleichzeitiger Ausführung mehrerer Proben benutzt man numerierte Blechgefäße und beschafft ebensoviele Tarierbleche, als Gefäße vorhanden sind. Zur Erleichterung und Beschleunigung des Abwägens werden diese Bleche sämtlich durch Abschneiden kleiner Anteile auf genau gleiches Gewicht gebracht.

4. Warme Digestion.

Diese Methode läßt, wie schon oben bemerkt, auch die Verwendung eines groben (mit Hackmaschine „gewursteten“) Breies zu. Die Ausführung erfolgt zunächst genau nach den Vorschriften unter 3 b) bei Anwendung derselben Mengen Brei und Wasser und mit Benutzung derselben Geräte. Man hat nur Sorge zu tragen, daß der Verschuß der Blechgefäße derartig dicht und gut ist, daß bei dem Erwärmen des Inhalts keine Verdunstung von Wasser eintreten kann.

Nach kräftigem Schütteln der mit 26,0 g Brei und 177 ccm Bleiwasser¹⁾ gefüllten Gefäße stellt man sie in ein auf 75 bis 80°C erwärmtes Wasserbad, beläßt sie darin 30 Minuten, kühlt die verschlossen gehaltenen Gefäße durch Einsetzen in kaltes Wasser auf 20°C ab und kann dann sofort filtrieren und polarisieren. Die Berechnung ist wie bei 3 b) angegeben. Diese Methode nach der neuen Vorschrift des Instituts für Zuckerindustrie darf als sehr zuverlässig bezeichnet werden und ist auch in Deutschland für die Untersuchung der Zuckerrüben die maßgebende²⁾.

Bei Einzeluntersuchungen, oder wenn die erwähnten Blechgefäße nicht vorhanden, spült man mit Hilfe einer

¹⁾ Das schwächere, 1 Liter Wasser mit 25 ccm Bleiessig.

²⁾ Vorschriften für einheitliche Probenahme und Untersuchung der Zuckerrüben. Zeitschrift 1914, I, S. 67.

Spritzflasche mit siedend heißem Wasser 26,0 g Rübenbrei von der Neusilberschale (Fig. 93, S. 245) in einen mit Halserweiterung versehenen Maßkolben, dessen Marke 200,6 ccm Inhalt anzeigt, fügt 4 bis 6 ccm Bleiessig hinzu, füllt den Kolben zunächst bis zu $\frac{3}{4}$ seines Rauminhaltes mit Wasser, mischt durch Umschwenken und erhitzt im Wasserbade bei 75 bis 80° unter zeitweiliger Zugabe von etwas absolutem Alkohol, bis der Schaum verschwunden ist; dann füllt man heißes Wasser bis etwa 1 ccm über die Marke zu und erhitzt weiter eine halbe Stunde.

Der Kolben muß während der ganzen Zeit der Erwärmung bis über die Marke vom heißen Wasser bedeckt sein, ein mit passendem Ausschnitt versehener Doppelboden im Wasserbade muß sein Feststehen sichern. Nach dem Erkalten auf 20° C schlägt man mit einigen Tropfen Äther etwa vorhandenen Schaum nieder, füllt mit Wasser bis zur Marke und mischt. Bei Anwendung feinen Breies läßt man noch $\frac{1}{2}$ Stunde, bei gröberem unter häufigem Umschütteln 2 Stunden stehen; dann wird filtriert und polarisiert. Die Berechnung ist der vorstehenden gleich.

Die Untersuchung der zur Samenzucht bestimmten Rüben (Stecklings-, Samen-, Mutterrüben) beschränkt sich lediglich auf die Bestimmung des Zuckergehaltes und bietet bei Anwendung der vorbeschriebenen Methoden nur insofern gewisse Schwierigkeiten, als der einzelnen Rübe, welche ja wieder ausgepflanzt und zur Samenzucht verwendet werden soll, nur ein sehr geringer Anteil entnommen werden kann, welcher in seiner Zusammensetzung die der ganzen Wurzel möglichst getreu darstellen muß, ohne daß dabei die Verletzung die demnächstige Verwendung der Rübe auf dem Felde und ihr Wachstum beeinträchtigen darf.

Zur Gewinnung des erforderlichen Breies dient hier ohne Zweifel am besten die oben beschriebene Bohrmaschine (Patent Rob. Keil), welche nicht nur den Brei in der erforderlichen feinen Zerteilung („geschliffen“) liefert, sondern auch die Rübe tunlichst schon und dabei eine saubere und sehr schnelle Arbeit ermöglicht.

Den erwähnten Umständen gemäß kann man höchstens 10,0 g Brei verwenden, und wählt zur Untersuchung am zweckmäßigsten die Krügersche Methode mit einer kleinen Kugelmeßpipette. Die Arbeit selbst regelt sich nach obigen Angaben.

Die Entscheidung, welche von den vorbeschriebenen Methoden der Zuckerbestimmung in der Rübe vorzuziehen sei, fällt, was Richtigkeit anbetrifft, zugunsten der Alkoholverfahren aus¹⁾.

¹⁾ Claassen, Zeitschr. f. angew. Chemie 1909, S. 1201.

Für die Untersuchungen in den Fabriken und für Massenuntersuchungen wird man indessen immer am zweckmäßigsten die wässrige, wenn möglich die warme Digestion, ihrer Einfachheit, Schnelligkeit und Billigkeit halber, wählen.

B. Bestimmung des Saftgehaltes.

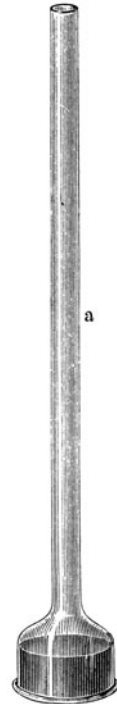
Die Rübe besteht im allgemeinen aus Mark, unter welcher Bezeichnung man die gesamte Zellsubstanz oder die unlöslichen Bestandteile der Rübenwurzel zusammenfaßt (etwa 4 bis 5 Proz.), und dem wässrigen Zelleninhalt, dem Saft (etwa 96 bis 95 Proz. vom Gewicht der Rüben). Die Bestimmung der Menge dieses Saftes geschieht am einfachsten indirekt durch eine gewichtsanalytische Bestimmung des Saftgehaltes. Man ermittelt ihn durch vollständiges Auslaugen einer gewogenen Menge von frischem Rübenbrei.

20,0 g eines möglichst feinen und von größeren Stücken gänzlich freien Breies werden mittels des oft erwähnten, tarierten Kupferbleches auf einer guten Wage schnell (um Verdunstung von Wasser zu vermeiden) abgewogen, in eine etwa 500 ccm fassende Schale oder in ein Becherglas gespült und mit 300 bis 400 ccm kaltem Wasser eine halbe Stunde in Berührung gelassen. Nach Ablauf dieser Zeit saugt man die dunkel gefärbte Flüssigkeit mittels eines Filzfilters ab.

Ein solches Filzfilter¹⁾, wie es Fig. 104 zeigt, ermöglicht für diese und ähnliche Zwecke ein sehr schnelles, bequemes und verlustfreies Arbeiten. Die Saugröhre *a* trägt in ihrer unteren Erweiterung (von 15 mm Weite) einen eng anschließenden Pfropfen von feinem Filz und steht am anderen, oberen Ende in Verbindung mit einem größeren, starkwandigen Gefäße *b*, Fig. 105, in welchem durch eine Wasserstrahlluftpumpe (S. 110) oder eine ähnliche Vorrichtung eine Luftverdünnung erzeugt wird.

Infolgedessen wird die Flüssigkeit aus der Schale oder dem Becherglase nach *b* gezogen und durch die Filzeinlage vorzüglich filtriert. Sobald der Rückstand in *c* trocken erscheint, streift man den Gummischlauch von *a* ab, gießt neues Wasser auf den Rückstand und laugt nach viertelstündigem Stehen so oft und so lange in gleicher Weise aus, als noch lösliche Stoffe an das Wasser abgegeben werden. Zuletzt wendet man heißes, destilliertes Wasser an und bringt schließlich die rückständige, farblose Masse auf ein vorher getrocknetes und im Filtertrockenglase (Fig. 106) gewogenes Filter²⁾.

Fig. 104.



¹⁾ Frühling, Zeitschr. f. analyt. Chemie 1874, S. 146.

²⁾ Man hält für solche und ähnliche Arbeiten „getrocknete Filter“ vorrätig. Rund geschnittene, zweimal gefaltete Filter trocken

Nachdem alle Reste aus der Schale oder dem Glase mittels der Spritzflasche in das Filter zusammengespült worden sind, übergießt man das ausgewaschene Mark zwei- oder dreimal mit Alkohol von 90 Proz., verdrängt diesen mit kleinen Mengen Äther, läßt die letzten Reste des letzteren tunlichst vollständig an der Luft abdunsten und bringt den Trichter mit Inhalt in den erwärmten Trockenschrank. Hier wird anfangs bei mäßiger Temperatur, später bei 100 bis 110° C getrocknet. Es darf sich kein gefärbter oder gar klebriger Rand im Papier zeigen, es würde dies natürlich ein Beweis sein, daß nicht vollkommen ausgesüßt wäre, und es bleibt in solchem Falle nichts weiter übrig, als den Versuch zu wiederholen. Das Filter und seinen Inhalt aufs neue mit heißem, destilliertem Wasser auszuwaschen,

Fig. 105.

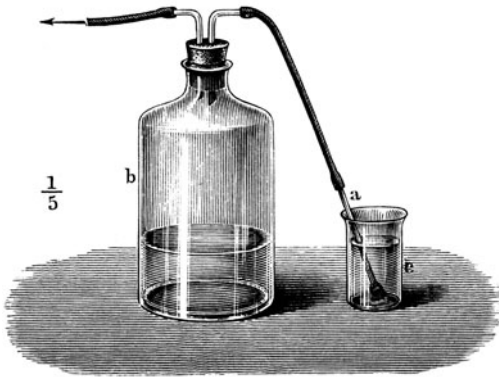


Fig. 106.



ist nicht zugänglich, da das Mark beim Trocknungsprozeß zum Teil löslich wird¹⁾.

Wenn der Rückstand auch bei länger fortgesetztem Trocknen nicht mehr an Gewicht verliert — was durch zwei- oder dreimaliges Wägen im Filtertrockenglas festzustellen ist —, so bestimmt man das Gewicht genau, verascht darauf Mark und Filter im Porzellan- oder Platintiegel und bringt den geringen Rückstand (Sandkörnchen

man eine Stunde im Trockenschranke bei 110° C, bringt sie, noch warm, einzeln in das gleichfalls erwärmte Filtertrockenglas (Fig. 106), läßt offen im Exsikkator erkalten und wägt mit aufgesetztem Deckel. Den Gewichtsbeitrag von Filter und Glas schreibt man mit Bleistift auf das Filter selbst. Selbstverständlich muß man das demnächst benutzte Filter mit der darauf befindlichen Substanz bei derselben Temperatur wieder trocknen und in demselben Glase wieder wägen, in welchem man es vorher gewogen hatte. Die Filtertrockengläser sind von dünnem Glase gefertigt, die eingeschlifften Stopfen hohl, so daß das Ganze nur ein geringes Gewicht besitzt.

¹⁾ Herzfeld und Schrefeld: „Über Ausbeutebestimmung beim Trocknen von Zuckerrüben und über das Verhalten des Rübenmarkes beim Trocknen“. Zeitschrift 1915, II, S. 311.

und dergleichen), abzüglich des Gewichtes der Filterasche, in Abrechnung. Den Rest berechnet man als Mark auf Prozente und findet den Saftgehalt der untersuchten Rüben als Differenz dieser Zahl von 100.

Beispiel 51. 20,0 g Rübenbrei wurden ausgelaut.

Nach völligem Trocknen wiegt Glas + Filter + Mark 35,998 g,
 Glas + Filter 35,124 g,
 Rückstand 0,874 g.

Beim Veraschen desselben wurden folgende Zahlen gefunden:

Tiegel mit Asche . . 21,384 g,
 Tiegel 21,377 g,
 Tiegelinhalt 0,007 g,
 ab Filterasche 0,003 g,
 Asche (Sand) 0,004 g.

Dieser Betrag von dem des oben gefundenen „Rückstandes“ in Abzug gebracht, läßt $0,874 - 0,004 = 0,870$ g reine Marksubstanz finden.

$$20,0 : 0,870 = 100 : x,$$

$$x = 4,35 \text{ Proz. Mark.}$$

Demnach enthielt der untersuchte Rübenbrei:

4,35 Proz. Mark,
 95,65 „ Saft,
 —————
 100,00 Proz.

C. Bestimmung des Wassergehaltes.

In eine flache Porzellanschale (Fig. 69, S. 166), deren Gewicht einschließlic eines kleinen Glasstabes festgestellt ist, wägt man 10,0 bis 15 g frischen Rübenbrei schnell ab, breitet ihn tunlichst in der Schale aus und trocknet 2 Stunden bei 50 bis 60° C. Die halbtrockene Masse wird dann mit dem Glasstabe gründlich gemischt, so daß keine Klümpchen vorhanden sind, und schließlich bei 110° C im Trockenschränke bis zur Gewichtsbeständigkeit erhitzt. Der zurückbleibende Rest wird als Trockensubstanz angegeben, der Unterschied zwischen ihrem Gewicht und dem der abgewogenen Menge Brei ist der gesuchte Wassergehalt.

Hat man „geschliffenen“ Brei, so klebt er infolge seiner sehr großen Feinheit bei dem eben beschriebenen Trocknen leicht derartig zusammen, daß die inneren Anteile ihre Feuchtigkeit nicht abgeben können.

In diesem Falle verfährt man, wie S. 166 bei dem Trocknen von Füllmassen vorgeschrieben, und trocknet unter Zusatz von grobem Quarzsand.

Beispiel 52. 10,0 g gewöhnlicher Rübenbrei ergaben nach dem Trocknen folgende Wägungsergebnisse:

Schale mit Glasstab und Trockensubstanz .	56,760 g,
Schale mit Glasstab, leer	54,788 g,
Trockensubstanz . . .	1,972 g.

Danach berechnen sich:

19,72 Proz. Trockensubstanz,	
80,28 „ Wasser,	
100,00 Proz.	

D. Bestimmung des Invertzuckergehaltes.

Man beschränkt sich bei den Betriebsuntersuchungen nur auf eine qualitative Prüfung.

Von dem zum Zwecke der Polarisation nach einer der unter A. S. 243 beschriebenen Methoden hergestellten Filtrate werden 20 ccm mit $\frac{1}{2}$ ccm Fehlingscher Lösung versetzt und 2 Minuten lang im Reagenzrohre gekocht. Ist danach die Flüssigkeit noch blau oder gibt sie erkaltet nach der Entbleiung mit einigen Tropfen Natriumcarbonatlösung und abermaliger Filtration auf Zusatz von Essigsäure mit Ferrocyankaliumlösung noch eine rote Fällung oder Färbung, so ist Invertzucker nicht oder nur in normaler Menge vorhanden.

E. Bestimmung des Raffinosegehaltes.

Nach Untersuchungen von Nowakowski und Muszynski¹⁾ ist hierzu die heiße wässrige Digestion der Rüben mit genügendem Bleiessigzusatz (nach Angabe der Autoren 10 ccm auf das Normalgewicht) und Polarisation des so gewonnenen Saftes direkt und nach vorgenommener Inversion am geeignetsten.

Man digeriere 52 g Rübenbrei nach S. 256 unter 4. in einem Kolben von 201,2 ccm Inhalt unter Zusatz von Bleiessig in mehrfacher Ausführung, filtriere nach der Auffüllung und polarisiere. Sodann vereinige man, wenn die Polarisationen einen Unterschied nicht ergeben haben, die gesamten Filtrate, entnehme von diesen 150 ccm in einem 200-ccm-Kolben und fälle das überschüssige Blei durch Zusatz von Natriumcarbonatlösung so lange, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Ein Überschuß an Natriumcarbonat ist tunlichst einzuschränken. Nach Auffüllung zur Marke, Durchschütteln und Filtrieren werden 66,7 ccm (entsprechend 13 g Rübenbrei) in einem 100-ccm-Kolben nach Einwurf eines kleinen Stückchens Lackmuspapier mit konzentrierter reiner Salzsäure neutralisiert, sodann mit 5 ccm rauchender Salzsäure versetzt, nach der auf

¹⁾ Centralbl. f. d. Zuckerindustrie 1913, S. 1748.

S. 100 angegebenen Vorschrift invertiert und weiter behandelt. Aus der direkten und der Inversionspolarisation ist der Raffinosegehalt nach den auf S. 104 angegebenen Raffinoseformeln zu berechnen.

Beispiel 53. 52 g Rübenbrei, wie angegeben behandelt, ergaben bei allen Versuchen eine direkte Polarisation von $+16,1^0$ Drehung, nach der Inversion aus mehreren Bestimmungen für das ganze Normalgewicht eine Linksdrehung von $-5,1^0$ Drehung, welche nach der angegebenen Formel jetzt
$$\frac{(0,5124 \times 16,1) + 5,1}{0,839}$$
 = 15,91 Proz. Rohrzucker berechnen läßt. Aus dem Unterschiede von $16,1 - 15,91 = 0,19$ ergibt sich weiter ein Raffinosegehalt von
$$\frac{0,19}{1,852} = 0,10 \text{ Proz.}$$

Bei der Schwierigkeit der Erkennung geringer Mengen Raffinose erscheint es sicherer, anstatt aus dem Ergebnis vorstehenden Verfahrens aus dem der Untersuchung der Zwischenprodukte der Fabrikation Schlüsse auf die Anwesenheit und Menge von Raffinose zu ziehen.

Saftuntersuchung. Wenn neben der Untersuchung einer Rüben- oder Schnitzelprobe auf Zuckergehalt eine weitergehende Feststellung der Saftbestandteile, die Bestimmung der Asche, des organischen Nichtzuckers und des Reinheitsquotienten erforderlich wird, so ist man genötigt, zur Gewinnung des Saftes den hergestellten Brei abzupressen.

Die Methode leidet sehr unter dem Umstande, daß die Zusammensetzung des so gewonnenen Saftes von der jeweiligen Feinheit des Rübenbreies und der Stärke des von der Presse ausgeübten Druckes beeinflusst wird. Bei vergleichenden Untersuchungen sind deshalb stets tunlichst gleiche Verhältnisse einzuhalten.

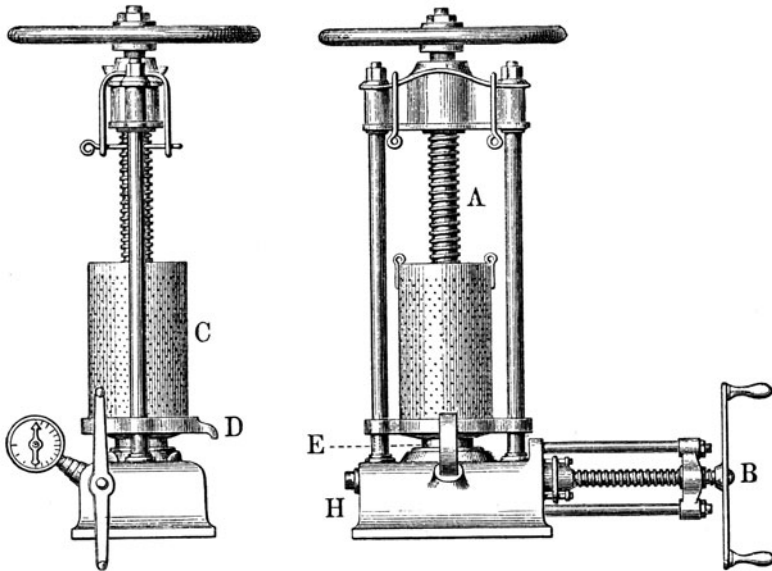
Man benutzt eine stark wirkende Spindelpresse, besser noch eine mit Manometer versehene und somit Druckregelung ermöglichende hydraulische Presse.

Die Fig. 107 zeigt Vorder- und Seitenansicht einer zu diesem Zwecke sehr geeigneten hydraulischen Laboratoriumspresse für Handbetrieb. Beim Gebrauch wird zunächst die obere, senkrechte Schraubenspindel *A* in die Höhe, die untere, wagerechte *B* herausgedreht, der auf beiden Seiten offene Siebzylinder *C* mit dem mit Rübenbrei gefüllten Preßbeutel beschickt und durch das Niederschrauben der oberen Spindel der Saft, so weit wie tunlich, abgepreßt. Er läuft durch die Sieböffnungen in die Schüssel *D* und durch eine daran befindliche Tülle in ein untergestelltes Gefäß. Den letzten starken Druck bewirkt man schließlich durch das langsame Eindrehen der wagerechten Spindel *B* in den inneren, mit Glycerin gefüllten Hohlraum des Fußes, wodurch ein Preßstempel *E*

in entsprechender Weise gehoben und samt dem im Siebgefäße befindlichen Preßkuchen gegen die Preßfläche der oberen Spindel gedrückt wird. Der ausgeübte Druck wird durch das seitlich angebrachte Manometer kontrolliert und kann bis zu 300 Atmosphären gesteigert werden.

Erfahrungsgemäß weicht der von der Presse zuerst ablaufende Saft von den zuletzt abgepreßten Anteilen in der chemischen Zusammensetzung nicht unerheblich ab und es darf deshalb ein genügendes Durchmischen des gewonnenen Saftes niemals unterbleiben.

Fig. 107.



Starkes Schütteln und Rühren ist dabei zu vermeiden, um den lästigen Schaum nicht allzu sehr zu vermehren. Um den Saft von etwa beigemischten Fasern (Pülpfen) zu befreien, gießt man ihn durch ein trockenes, leinenes Tuch oder durch ein Filter von feinem Messingdrahtgewebe, welches, wie ein Papierfilter gebogen, durch einen gewöhnlichen Glastrichter gehalten wird, in das S. 207 dargestellte Gefäß, aus dem man nach genügender, mittels der Luftpumpe bewirkter Entlüftung die zur Untersuchung benötigten Mengen abzieht.

Die Ausführung der Saftanalyse selbst findet sich im Abschnitt 5, S. 207 u. f. beschrieben.

Zusammenstellung der Untersuchungsergebnisse.

Eine vollständige Analyse dieser Art würde man zweckmäßig in folgender Weise zusammenstellen:

Zuckerrüben.

Gesamtgewicht 13,24 kg.
 Zucker in der Rübe (heiße wässrige Digestion). . . 15,0 Proz.

Im abgepreßten Saft.

Zucker	17,60	Proz.
Wasser	80,20	„
Asche	0,49	„
Organischer Nichtzucker . .	1,71	„
	100,00	Proz.

Dichte des Saftes bei 20° C 1,08419 = 20,2° Brix.

Wirklicher Reinheitsquotient des Saftes: 88,9.

Die im vorstehenden beschriebenen Verfahren zur Ermittlung des Zuckergehaltes in der Rübe geben zwar sehr brauchbare Zahlen für die Bewertung derselben, es hat sich aber seit längerer Zeit das Bestreben¹⁾ gezeigt, ein Verfahren ausfindig zu machen, welches die Ermittlung des Reinheitsquotienten im Rübensaft auf eine schnellere und den praktischen Verhältnissen angemessenere Weise gestattet, als das eben beschriebene Preßverfahren ermöglicht

Allen diesen Versuchen und vorgeschlagenen Verfahren kann bislang ein voller Erfolg nicht zuerkannt werden. Das richtigste würde sein, nicht allein den Zucker- und Salzgehalt, sondern auch den Stickstoffgehalt der Rüben in seinen verschiedenen Verbindungsformen in Betracht zu ziehen. Die diesbezüglichen Verfahren sind aber bislang so umständlich und zeitraubend, daß sie in den Fabrikslaboratorien, wie die Verhältnisse heute liegen, ein Ding der Unmöglichkeit sind. Sie ausführlich zu beschreiben, würde den Rahmen dieses Buches weitaus überschreiten, und der Verfasser hat geglaubt, vorläufig davon gänzlich Abstand nehmen zu können.

8. Nasse, ausgelaugte Schnitzel, Preßlinge, Trockenschnitzel, Zuckerschnitzel.

Während in den früheren Jahren die Rübenzuckerfabriken ohne Ausnahme sich bemühten, durch die Diffusion dem zerkleinerten Rohmaterial, den Rübenschnitzeln, den in ihnen vorhandenen Zucker bis auf möglichst geringe Reste zu entziehen und ihn als solchen zu gewinnen, sind, veranlaßt durch die Preisverschiebungen auf dem Zuckermarkte, in neuerer Zeit Verfahren zur Anwendung gelangt (Brühverfahren), bei welchen nur ein Teil des mit den Rüben in die Fabrik gelangten Zuckers als solcher gewonnen wird, während ein anderer Teil dazu benutzt wird, die Schnitzel mit Zucker sehr

¹⁾ Näheres darüber in Wohryzek: Chemie der Zuckerindustrie. Berlin, Verlag von Jul. Springer, 1914.

erheblich anzureichern und auf diese Weise neben Zucker auch ein Futtermittel von hohem Nährwert und dementsprechendem Preise herzustellen.

Die nach der älteren Arbeitsweise als Abfallprodukt verbleibenden ausgelaugten Schnitzel werden entweder, etwas abgepreßt, in „nassem Zustande“ oder durch eine der bekannten Schnitzeltrocknungsanlagen entwässert, als „Trockenschnitzel“ abgegeben, die nach dem neueren Verfahren hergestellten „Zuckerschnitzel“ aber immer einer nachträglichen Trocknung unterworfen.

Ausgelaugte nasse Schnitzel.

Der in den ausgelaugten Schnitzeln in Form einer sehr dünnen Lösung noch enthaltene Zucker gilt dem Fabrikanten selbstverständlich als ein Verlust, der möglichst einzuschränken ist, und aus diesem Grunde bildet die Überwachung und Feststellung des Zuckergehaltes solcher Rübenrückstände den Gegenstand einer unausgesetzten Tätigkeit des mit der Betriebskontrolle betrauten Beamten, um sicherzustellen, daß jener Verlust eine gewisse Grenze nicht überschreite.

Man untersucht die Schnitzel entweder vor dem Abpressen, wie sie aus den Diffuseuren kommen, oder wie sie die Schnitzelpresse abgibt und stellt durch gleichmäßige Entnahme an den Transportvorrichtungen Sammelmuster her, welche in geschlossenen Gefäßen vor Wasserverdunstung geschützt, gemischt werden und in regelmäßigen Zeitabständen zur Untersuchung gelangen.

Ihre notwendige weitere Zerkleinerung nimmt man entweder mittels der S. 236 erwähnten Fleischhackmaschine vor, oder man benutzt die bei der Rübenanalyse aufgeführten Maschinen und Pressen zur Herstellung von Brei aus Schnitzeln.

In dem auf die eine oder andere Weise erhaltenen Brei wird der Wassergehalt und der Zuckergehalt bestimmt.

A. Bestimmung des Wassergehaltes.

Man verfährt nach S. 259, aber ohne Vortrocknung. Der Wassergehalt beträgt bis 90 Proz.

B. Bestimmung des Zuckergehaltes.

Man verwendet die warme wässrige Digestion, entweder im Maßkolben, das doppelte Normalgewicht = 52,0 g Schnitzelbrei, mit 1 bis 2 ccm Bleiessigzusatz in Kolben von 201,2 ccm Inhalt, nach 2, S. 248, oder im geschlossenen Blechgefäß 60,0 g Schnitzelbrei¹⁾ mit 177 ccm starkem bleiessighaltigen Wasser²⁾ nach b), S. 254.

¹⁾ Nach dem Ansatz: $77 : 26 = 177 : x$ ist $x = 60$.

²⁾ Auf 1 Liter Wasser 100 ccm Bleiessig.

Die Polarisation des Filtrats im 200-mm-Rohr gibt in beiden Fällen ohne weitere Umrechnung den Prozentgehalt an Zucker in den ausgelaugten Schnitzeln. Er beträgt etwa 0,3 bis 0,4 Proz.

Die Sicherheit der Polarisation derartig zuckerarmer Säfte wird wesentlich erhöht durch Benutzung der Beobachtungsröhren von 400 mm Länge, welche bei dieser Gelegenheit sehr am Platze sind. Die abgelesenen Grade ergeben natürlich das Doppelte der vorhandenen Zuckerprocente.

Fig. 108.



Trockenschnitzel.

Die harten und spröden Schnitzel werden auf einer kleinen eisernen Mühle (s. Fig. 108) zu Pulver gemahlen, in welchem Wasser- und Zuckergehalt bestimmt werden. Beim Zerkleinern und Zermahlen, wenn es zu gewaltsam ausgeführt wird, erwärmen sich die Schnitzel leicht und können dadurch etwas Feuchtigkeit verlieren. Man lasse dabei also eine gewisse Vorsicht walten.

A. Bestimmung des Wassergehaltes.

In einem Filtertrockengläse (Fig. 106, S. 258) — nicht, da die getrockneten Schnitzel sehr leicht Feuchtigkeit anziehen, in unverschließbaren Schälchen — werden am besten im Vakuumtrockenschrank 10 g bis zur Gewichtsbeständigkeit getrocknet.

B. Bestimmung des Zuckergehaltes.

1. Wässerige Digestion.

a) Nach der Vorschrift des Instituts für Zuckerindustrie werden 50 g Schnitzel mit 125 ccm kalten Wassers $\frac{1}{2}$ Stunde lang in einer tarierten, bedeckten Schale vorgequellt und hierauf durch eine geeignete Presse (Fig. 90, S. 240 und Fig. 91, S. 241) zerkleinert. Von dem erhaltenen Brei werden 25,6 g abgewogen und, wie auf S. 255 beschrieben, mit 177 ccm (starken) Bleiwassers¹⁾ digeriert. Nach dem Erkalten wird filtriert und polarisiert; das Ergebnis ist mit 7 zu multiplizieren.

b) Die getrockneten Schnitzel quellen mit Wasser sehr stark auf und die Marksubstanz nimmt infolgedessen einen verhältnismäßig sehr großen Raum ein, so daß bei einer Auffüllung auf ein

¹⁾ Auf 1 Liter Wasser 100 ccm Bleiessig.

bestimmtes Volumen darauf Rücksicht zu nehmen ist. Nach einer Arbeit von Slobinski ist das Volumen des Marks von 13,0 g Trockenschnitzel im aufgequollenen Zustande zu etwa 6 ccm¹⁾ anzunehmen. Um diesem Verhältnis gerecht zu werden und weitläufige Umrechnungen zu vermeiden, könnte man bei 13,0 g Schnitzelpulver einen Maßkolben benutzen, der eine Marke für 206 ccm trüge, um so den Einfluß des Markvolumens auf die Flüssigkeitsmenge auszuschalten. Es ist indessen die Einführung eines besonderen Maßgefäßes für einen einzigen und dabei nicht häufigen Gebrauchszweck wenig empfehlenswert. Dasselbe Verhältnis wie 13,0:206 ist aber 12,62:200. Der Unterschied von 0,38 g Substanz ist nicht so groß, als daß der Betrag des Markvolumens sich dadurch wesentlich ändert.

Man bringt daher am zweckmäßigsten 12,62 g Schnitzelpulver in einen 200-ccm-Kolben, fügt Wasser und 6 bis 7 ccm Bleiessig hinzu und erhitzt nach der Vorschrift auf S 256. Nach dem Abkühlen wird mit Wasser zur Marke eingestellt, gemischt, filtriert und polarisiert. Die abgelesenen Grade ergeben bei Benutzung eines 200-mm-Rohres mit 4, bei Benutzung eines 400-mm-Rohres mit 2 multipliziert den Prozentgehalt an Zucker.

2. Alkoholische Digestionsextraktion.

Nach dem von Herzfeld²⁾ angegebenen Verfahren wägt man 13 g des feingemahlten Schnitzelpulvers ab, bringt sie in das Drahtkörbchen (Fig. 92, S. 245) und erhitzt zunächst nach Zusatz von 3 bis 5 ccm Bleiessig mit soviel 60proz. Alkohol, daß die Schnitzel vollständig damit bedeckt sind, in einem weiten Probierrohre mit aufgesetztem Kühler, wie S. 246 beschrieben, hier aber etwa $\frac{1}{2}$ Stunde lang. Dann bringt man das Körbchen nach dem Abtropfen in den Extraktionsapparat (Fig. 92), dessen Boden man mit etwas Glaswolle bedeckt hat, spült die abgetropfte Flüssigkeit aus dem Reagenzrohr mit 90proz. Alkohol verlustlos nach und verfährt wie bereits beschrieben.

Verwendet man bei der Extraktion einen 200-ccm-Kolben, so ist die Polarisation im 200-mm-Rohr mit 4 zu multiplizieren. Die ganze Untersuchung soll längstens 5 bis 6 Stunden dauern, ein vorhergehendes Aufquellen der Schnitzel im Wasser die Extraktion nur verzögern.

¹⁾ Slobinski, Zeitschrift 1907, II, S. 893. Bei 2 ccm Unterschied im Volumen des Markes nach oben oder nach unten würde nach ihm erst ein Fehler von $\pm 0,05$ Proz. Zucker (bei 5 Proz. durchschnittlichem Zuckergehalt) sich berechnen.

²⁾ Zeitschrift 1909, II, S. 638.

Beides kann der Verfasser nach zahlreichen in seinem Laboratorium ausgeführten Versuchen nicht ganz bestätigen. Die Extraktion dauert, wenn sie vollständig sein soll, meistens viel länger. Verfasser verfährt folgendermaßen:

13 g der mittels der erwähnten Mühle (Fig. 108) zerkleinerten und gut gemischten Trockenschnitzel werden in einer Neusilberschale (Fig. 68, S. 165) mit etwa 30 ccm heißen Wassers unter Zusatz von 6 ccm Bleiessig und unter öfterem Umrühren und Durchmischen mit einem kurzen Glasstabe etwa 15 Minuten gut vorgequellt und dann mit Hilfe eines Neusilbertrichters und etwa 30 ccm in einer Spritzflasche (Fig. 39, S. 109) befindlichen heißen Wassers und hierauf mit 90proz. Alkohol aus einer Alkoholspritzflasche (Fig. 94, S. 245) direkt in das Extraktionsgefäß gespült, auf dessen Boden sich etwas Glaswolle und darüber eine Drahtsiebscheibe befindet. Es ist durchaus notwendig, daß das Extraktionsgefäß von solchen Abmessungen ist, daß der aufgequollene Brei seinen Raum gerade ausfüllt, um ein möglichst schnelles Auslaugen zu gewährleisten. Eine Weite von 38 mm und eine Höhe von 100 mm bis zum oberen Knie des Hebertrichters sind die passenden.

In den 200-ccm-Maßkolben bringt man so viel 96proz. Alkohols, daß nach dem Überhebern der im Extraktionsgefäß befindlichen Flüssigkeit der Kolben zu etwa $\frac{2}{3}$ gefüllt ist. Nach 2 bis 3 Stunden ist der Endpunkt der Extraktion erreicht und durch die Naphtholreaktion zu erkennen. Man läßt abkühlen, füllt zur Marke, filtriert und polarisiert. Der Polarisationsbefund im 200-mm-Rohr ist mit 4 zu multiplizieren.

Bei solchen Trockenschnitzeln und Zuckerschnitzeln, welche unter Anwendung heißer Feuergase getrocknet sind, ist indessen die Polarisationsmethode nicht mehr zuverlässig, da nicht selten ein Teil des Zuckers durch Überhitzung karamelisiert worden ist¹⁾.

Aus demselben Grunde gibt bei solchen Schnitzeln auch die mehrfach empfohlene gewichtsanalytische Bestimmung des Gesamtzuckers nach der Inversion des wässerigen Schnitzelauszuges keine vertrauenswürdigen Zahlen, da Karamel auf Fehlingsche Lösung sehr stark reduzierend wirkt. Es kommt hinzu, daß es nicht ohne weiteres möglich ist, die Inversion des Zuckers in dem Auszuge durchzuführen, ohne andere gelöste Stoffe derart in Mitwirkung zu ziehen, daß auch diese sich demnächst an der Zersetzung der Fehlingschen Kupferlösung beteiligen.

Zuckerschnitzel.

Die Zerkleinerung erfolgt wie bei Trockenschnitzeln angegeben.

¹⁾ Zeitschrift 1909, II, S. 639. Deutsche Zuckerindustrie 1909 S. 244.

A. Bestimmung des Wassergehaltes.

Sie erfolgt wie vorhin angegeben.

B. Bestimmung des Zuckergehaltes.**1. Wässerige Digestion.**

a) Nach der Vorschrift des Instituts für Zuckerindustrie verfährt man hier wie bereits bei Trockenschnitzel unter a) angegeben ist, wägt jedoch von dem erhaltenen Brei 25,2 g¹⁾ ab.

b) Auf Grund seiner Untersuchungen über das Markvolumen getrockneter Schnitzel kam Slobinski²⁾ zu dem Ergebnis, daß, wenn bei Zuckerschnitzeln die Polarisationsflüssigkeit zu einem bestimmten Volumen aufgefüllt werden soll, der Einfluß des Markvolumens (3,5 ccm) für das halbe Normalgewicht und des Bleiessigniederschlages (zusammen etwa 4 ccm) bei einer Polarisierung der Schnitzel bis zu 40 Proz. schon Fehlerquellen von 0,4 Proz. nach oben und unten auftreten können und es aus diesem Grunde „gefährlich“ ist, ein solches Verfahren selbst für die Fabrikpraxis zu empfehlen. Erfahrungen lassen es nicht unwahrscheinlich erscheinen, daß bei Zuckerschnitzeln unter gewissen Umständen abnorme Quellungsvorgänge eintreten, welche die Ergebnisse der Digestion beeinträchtigen.

Will man trotz alledem das Verfahren anwenden³⁾, so wäge man 13 g der gepulverten Zuckerschnitzel ab und digeriere sie in einem Kolben von 204 ccm Inhalt, oder 12,75 g in einem 200-ccm-Kolben, nach Zusatz von 13 ccm Bleiessig mit Wasser in der bei Trockenschnitzel unter B., 1 b angegebenen Weise.

¹⁾ Dies Gewicht ist durch Versuche ermittelt.

²⁾ a. a. O.

³⁾ Der Verfasser hat, einer Anregung der Herren Wrede & Sohn in Oschersleben folgend, dieses Verfahren in seinem Laboratorium mit bestem Erfolg vielfach durchgeführt und gefunden, daß es mit dem weiterhin beschriebenen der alkoholischen Digestionsextraktion nach Herzfeld, aber auch hier mit Vorquellung in Wasser, vorzüglich übereinstimmende Ergebnisse lieferte. Die genannten Herren gaben zwar ein etwas anderes Verhältnis an, wodurch ein solches Verfahren aber durch Umrechnungen bei der Polarisierung oder durch Benutzung von Umrechnungstabellen unnötig kompliziert wird.

Es soll aber ausdrücklich hervorgehoben werden, daß die Versuche beim Mangel an nötigem verschiedenem Material wie auch, da die Drucklegung des vorliegenden Buches drängte, Mangel an Zeit durchaus nicht als abgeschlossen bezeichnet werden können, vielmehr es den beteiligten Kreisen überlassen werden muß, ihrerseits über die Brauchbarkeit der Methode ein Urteil zu fällen.

2. Alkoholische Digestionextraktion.

Das bei Trockenschnitzeln über die Auslaugefähigkeit Gesagte gilt in verstärktem Maße auch hier. Die Auslaugung der Zuckerschnitzel ohne vorhergehende Vorquellung dauert außerordentlich lange und ist zuweilen überhaupt nicht durchführbar.

13 g der mittels der erwähnten Mühle (Fig. 108) zerkleinerten und gut gemischten Zuckerschnitzel werden in einer Neusilberschale mit etwa 30 ccm heißen Wassers unter Zusatz von 13 ccm Bleiessig wie in der auf S. 267 angegebenen Weise vorgequellt und dann wie dort angegeben weiter behandelt.

9. Scheideschlamm (Preßschlamm).

Der bei der Behandlung der Rübensäfte mit Kalk und bei den Saturationen abfallende Schlamm aus den Filterpressen enthält, selbst bei sehr gutem Abpressen und Aussüßen, stets noch eine gewisse Menge Zucker, und zwar teils frei in Form von wässriger Zuckerlösung, teils in chemischer Verbindung als Saccharat, als Zuckerkalk. Der hierdurch der Fabrik erwachsende Zuckerverlust bedarf einer unausgesetzten Kontrolle, um ihn gewisse Grenzen nicht überschreiten zu lassen; es ist daher die Bestimmung des Zuckers im Scheideschlamm eine Untersuchung von großer Wichtigkeit, die sich im Fabrikbetriebe täglich wiederholt.

Die in den Pressen zurückbleibenden Schlammkuchen sind nicht an allen Stellen von gleichmäßiger Beschaffenheit. Sie sind meist im Inneren und an den Rändern feuchter, somit zuckerhaltiger als an der Oberfläche und in der Mitte, und diese Verhältnisse sind bei der Probenahme sorgfältig zu berücksichtigen. Man entnimmt deshalb zu einer Untersuchung Proben von mehreren Preßkuchen und von den verschiedensten Stellen derselben und stellt aus diesen durch Zusammenreiben in einer großen Porzellanreibschale ein gleichartiges Durchschnittsmuster her.

Man bestimmt in diesem den in freiem Zustande befindlichen Zucker und den Gesamtzucker, und erhält als Unterschied zwischen beiden Beträgen den in Form von Saccharat vorhandenen Zucker.

Um die richtige Aussaturierung zu kontrollieren, bestimmt man gelegentlich auch die Alkalität des Schlammes.

A. Bestimmung des Gehaltes an freiem Zucker.

Man wägt auf dem Trierblech 50 g des gut gemischten Schlammes ab, bringt ihn in eine mit Ausguß versehene, nicht zu große, innen glasierte Reibschale, fügt etwas Wasser hinzu, mit dem man zugleich die auf dem Blech verbliebenen Reste in die Reibschale

einspült, und rührt mit dem Pistill den Brei vorsichtig an. Die entstandene Flüssigkeit gießt man in einen 200-ccm-Kolben mit Halserweiterung (Fig. 75, S. 194) ab und verreibt die Reste in der Reibschale so lange mit kleinen Mengen Wasser, bis der abgewogene Schlamm verlustlos in den Kolben übergeführt ist. Dann füllt man ihn mit Wasser bis zur Marke (ohne Zusatz von Bleiessig), mischt, filtriert und polarisiert.

Bei dem angegebenen Mengenverhältnis geben die abgelesenen Grade (deutscher Apparate) bei Benutzung eines 200-mm-Rohres ohne weiteres den Prozentgehalt an freiem Zucker im frischen Schlamm, und zwar gründet sich dieser Umstand auf folgende Betrachtung. Der gewöhnliche Preßschlamm der Rohzuckerfabriken hat 43 bis 45 Proz. Wassergehalt und im getrockneten Zustande eine Dichte von durchschnittlich 2,3, mithin enthalten die abgewogenen 50 g Schlamm rund 22 Proz. Wasser und 28 g Trockensubstanz. Es erfüllen also die in den abgewogenen 50 g Schlamm enthaltenen unlöslichen Stoffe nach dem Ansatz:

$$2,3 : 1 = 28 : x$$

einen Raum von $\frac{28}{2,3} = \text{rund } 12 \text{ ccm.}$

Es sind also nach dem Auffüllen des 200-ccm-Kolbens bis zur Marke nicht 200 ccm Flüssigkeit darin, sondern nur $200 - 12 = 188 \text{ ccm}$, welche den in 50 g Schlamm vorhanden gewesenen freien Zucker in Lösung halten.

Um bei Anwendung eines 200-ccm-Kolbens ohne weiteres Prozente Zucker in einer löslichen zuckerhaltigen Substanz am Apparat ablesen zu können, muß man bekanntlich das doppelte Normalgewicht 52 g abwägen und lösen; zu der oben berechneten Flüssigkeitsmenge von 188 ccm würden nach dem Ansatz

$$200 : 52 = 188 : x$$

nur 48,9 g erforderlich sein.

Anstatt dieser Zahl kann man jedoch, ohne bei diesem Untersuchungsmaterial einen wesentlichen Fehler zu begehen, rund 50 g, wie oben angegeben, abwägen.

Selbst bei einem Mehr- oder Mindergehalt von 10 Proz. unlöslicher Stoffe im Schlamm würde sich bei Annahme von 5 Proz. Zuckergehalt desselben das schließliche Ergebnis der Zuckerbestimmung erst um 0,05 Proz. mehr oder weniger ändern.

Der Gehalt an freiem Zucker im Schlamm soll bei guter Saturation nicht mehr als 0,5 Proz. betragen.

Steht eine Meßpipette von 177 ccm (s. S. 254) zur Verfügung, so kommt man etwas schneller, aber weniger genau, weil unter Vernachlässigung des Volumens des ungelöst bleibenden Schlammes, zum Ziel, wenn man 53 g Schlamm in der Reibschale mit 177 ccm Wasser innig verreibt, filtriert und polarisiert (siehe unter B.).

B. Bestimmung des Gesamtzuckergehaltes.

Von dem wie zu A. gutgemischtem Schlamm wägt man 30 g (genauer 29,3 g) auf einem für diese Bestimmung besonders aus Aluminium gefertigten kleinen Trierblech ab, bringt dasselbe ohne weiteres samt dem Schlamm in ein weithalsiges, mit eingeschliffenem Stopfen versehenes Pulverglas von 250 ccm Fassungsraum, fügt 100 ccm einer 10proz. Lösung von kristallisiertem, salpetersaurem Ammon in Wasser hinzu, setzt den Stopfen auf und schüttelt den Inhalt des Glases kräftig und anhaltend durch.

Der Schlamm gleitet durch den Zusatz der Salzlösung sofort von dem Trierblech ab und zerteilt sich in derselben leicht und schnell, das vorhandene Saccharat wird durch das salpetersaure Ammon zerlegt, es entsteht salpetersaurer Kalk, und Zucker wird frei, gleichzeitig setzen der vorhandene Ätzkalk und das Kalhydrat des Schlammes auch eine gleichwertige Menge Ammoniak in Freiheit¹⁾.

Der kohlen saure Kalk des Schlammes bleibt ungeändert und als unlöslicher Bodensatz in der Flüssigkeit.

Nach Verlauf weniger Minuten ist die Umsetzung beendet und der Inhalt des Glases kann sofort auf ein Filter gebracht werden. Das Filtrieren geht vorzüglich vonstatten, das Filtrat ist stets ganz klar und farblos.

Die Flüssigkeit greift infolge ihres Gehaltes an salpetersaurem Ammon und freiem Ammoniak Beobachtungsröhren von Messing stark an und färbt sich durch Kupferaufnahme blau, so daß die Beobachtung im Apparat stark beeinträchtigt sein würde. Man darf aus diesem Grunde nur Beobachtungsröhren von Glas, und zwar am geeignetsten solche mit Fassungen von Hartgummi benutzen.

Unter Benutzung eines 200-mm-Rohres liest man dann, wie bei A., auf der Skala des Polarisationsapparates ohne weitere Rechnung den Gehalt des Schlammes an Gesamtzucker in Prozenten ab.

Setzt man von dem so ermittelten Betrage die nach A. gefundene Menge des frei vorhanden gewesenen Zuckers ab, so bleibt als Rest derjenige Anteil, der in Form von Saccharat vorhanden war.

Der Gehalt an Gesamtzucker im frischen Schlamm beträgt etwa 2,0 bis 3,0 Proz.; war ein Gehalt an freiem Zucker bei A. = 0,4 Proz. gefunden, so würde, bei 2,6 Proz. Gesamtzucker, sich ein Gehalt von auf 2,2 Proz. Saccharatzucker im Schlamm berechnen.

In Laboratorien, welche im Besitze einer Kugelmeßpipette (S. 254) von 177 ccm Inhalt sind, kann man auch nach Heyer und Herzfeld²⁾ derart verfahren, daß man auf 53 g Schlamm in

¹⁾ $\text{CaO} + 2\text{NH}_4\text{NO}_3 = \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (13)

²⁾ Deutsche Zuckerindustrie 1909, S. 974.

eine angemessen große Reibschale oder besser in einer Schüttelflasche 177 ccm einer 10proz. Lösung von salpetersaurem Ammon einfließen läßt.

Nach innigem Zusammenrühren oder Durchschütteln der Mischung hat sich die oben erwähnte Zersetzung vollzogen, man filtriert sofort und kann das klare Filtrat ohne weiteres zur Polarisation und zur Alkalitätsbestimmung benutzen¹⁾.

Ist die Polarisationsflüssigkeit so dunkel, daß selbst bei Verwendung eines halben Rohres von 100 mm die Beobachtung unmöglich wird, so verreibt man 50 g Schlamm in der Reibschale mit wenig Wasser zu feinem Brei, setzt einige Tropfen Phenolphthaleinlösung hinzu und neutralisiert mit Essigsäure. Dann spült man die ganze Masse in einen 200-ccm-Kolben, klärt mit Bleiessig, füllt zur Marke, filtriert und polarisiert.

C. Bestimmung der Alkalität.

Das bei B. erhaltene Filtrat dient neben der Bestimmung des Zuckergehaltes auch zu der der Alkalität, indem man durch Titration mit Titriersäure die Menge des freigewordenen Ammoniaks feststellt. Dieses bleibt in der Flüssigkeit gelöst, und bei seiner geringen Menge und bei raschem Arbeiten findet ein Abdunsten nur in unwesentlichem Grade statt. Seine Menge entspricht genau der Menge der im Schlamm vorhanden gewesenen basischen Kalkverbindungen.

Man verwendet 10 ccm des Filtrats (= 2,60 g Schlamm) und verfährt genau wie bei der Bestimmung der Alkalität in Dünnsäften (S. 223), am einfachsten mit einer Titriersäure, von der 1 ccm = 0,01 Kalk; man hat die verbrauchte Anzahl Kubikzentimeter dieser dann nur mit 0,385 zu multiplizieren, um Prozente Ätzkalk

¹⁾ Die Wahl der oben angegebenen Mengenverhältnisse stützt sich auf folgende Erwägungen: Frischer Scheideschlamm enthält im Mittel 43,3 Proz. Wasser (Stammers Taschenkalender für Zuckerfabrikanten), die Normalgewichtsmenge von 26,0 g mithin 11,3 g Wasser. Man müßte demnach 88,7 ccm Wasser oder wässrige Ammonnitratlösung hinzufügen, um in der so erzielten 100 ccm Flüssigkeit den in 26,0 g Schlamm vorhandenen Zucker in Lösung zu bekommen. Viel einfacher nun, als ein Abmessen von 88,7 ccm, ist ein Zusatz von 100 ccm, und man behält dasselbe Verhältnis wie 26,0:100, wenn man die Breimenge entsprechend vermehrt. Wägt man 29,3 g Schlamm ab, so hat man darin 12,69 g Wasser, welche mit 100 ccm Nitratlösung 112,69 ccm Flüssigkeit geben. 29,3:112,69 ist aber genau dasselbe Verhältnis wie 26,0:100, und man wird somit bei der Polarisation auch dieses Filtrates im 200-mm-Rohr ohne weiteres Zuckerprozent ablesen.

Mit Rücksicht auf die Schwankungen in der Zusammensetzung des Scheideschlammes wird man unbedenklich anstatt 29,3 g auch 30,0 g abwägen können. Nahezu dasselbe Verhältnis wie 26:100 oder 29,3:112,69 ist schließlich auch 53 g Schlamm zu 177 ccm Nitratlösung.

zu erhalten. Verwendet man 38,5 ccm¹⁾ des bei B. erhaltenen Filtrats (= 10 g Schlamm), so erhält man bei Anwendung derselben Säure mit Ablesen der davon verbrauchten Kubikzentimeter und Division durch 10 die Prozente.

Als Indikator verwendet man, da in ammoniakalischen Flüssigkeiten Phenolphthalein unzulässig ist, Rosolsäure oder Cochenille-tinktur. Erstere wird durch Alkalien rot, durch Säuren gelb, letztere durch Alkalien violett, durch Säuren hellgelbrot gefärbt.

Beispiel 54. 10 ccm des bei B. erhaltenen Filtrats (= 2,6 g Schlamm) gebrauchten 3,1 ccm Titriersäure (0,01 Kalk); dann sind $3,1 \times 0,385 = 1,19$ Proz. Ätzkalk vorhanden.

Beispiel 55. 38,5 ccm desselben Filtrats (= 10 g Schlamm) gebrauchten 11,9 ccm der gleichen Säure, dann sind 1,19 die Prozente Ätzkalk.

D. Bestimmung des Wassergehaltes.

Von der in einer Reibschale gut gemischten Probe werden 10 g in einem Messingschälchen (Fig. 54, S. 132) bei 110°, am besten im Vakuumtrockenschrank, bis zur Gewichtsbeständigkeit getrocknet.

Über die Bestimmung des Gehaltes an kohlenstoffreichem Calcium, an Phosphorsäure, Kali und Stickstoff im Scheideschlamm siehe den Abschnitt „Künstliche Düngemittel“.

10. Anhang.

Die Analyse der Asche von Zuckern, Füllmassen, Säften und Abläufen

Wenn es im allgemeinen bei den vorstehenden Untersuchungen zuckerhaltiger Stoffe meistens genügt, die Menge der Gesamtasche zu ermitteln, so treten doch bisweilen Fragen heran, welche eine ausführliche quantitative Bestimmung aller Aschenbestandteile wünschenswert oder notwendig machen.

Die Aufgabe und Methode einer solchen Aschenanalyse fällt fast vollständig mit derjenigen zusammen, wie sie im Abschnitt III „Wasser“ für die Untersuchung der Abdampfückstände in ausführlicher Weise beschrieben worden ist. Indem wir uns daher beschränken, an dieser Stelle nur den Gang der Untersuchung kurz anzugeben, verweisen wir, was die Ausführung der Einzelbestimmungen anbetrifft, auf die diesbezüglichen im Abschnitt „Wasser“ enthaltenen Vorschriften.

Zur Herstellung der für eine vollständige Analyse erforderlichen Menge Asche verfährt man, wie S. 140 und 202 angegeben,

¹⁾ Abgemessen am einfachsten in einem entsprechend geeichten Henkelglase (Fig. 79, S. 224).

nachdem, wenn Flüssigkeiten zur Untersuchung vorliegen, diese durch Abdampfen möglichst eingedickt sind. Man verkohlt also, zunächst bei mäßiger Glühhitze in einer geräumigen Platinschale, bis keine Gase mehr entweichen, laugt die in einer Porzellanreischale zerdrückte und zerriebene und sodann in die Platinschale zurückgespülte Kohle wiederholt mit heißem Wasser aus, filtriert, verbrennt den Rückstand völlig zu Asche, welche mit einer Lösung von kohlen saurem Ammon zu behandeln ist, und vereinigt sie schließlich in derselben Schale mit dem die löslichen Anteile enthaltenden Filtrate. Nach dem Verdampfen desselben usw. und gelindem Glühen bestimmt man das Gewicht der Gesamtasche.

Man verwendet, wenn irgend möglich, mindestens 1,5 bis 2 g Asche und bemißt danach die Menge der Substanz, welche zur Veraschung notwendig wird. Ist man über deren Aschegehalt im Zweifel, so bestimmt man ihn zuvor annähernd unter Zuhilfenahme von konzentrierter Schwefelsäure in einem kleinen Anteil. Da der Zucker bei seiner Verbrennung leicht über den Rand der Platinschale hinaus sich aufbläht, so ist es in den meisten Fällen ratsam, die erforderliche Menge nicht mit einem Male, sondern in einzelnen Anteilen zu verkohlen und sodann die Rückstände zu vereinigen.

Man nimmt von festen Zuckern, je nach ihrem Aschengehalt, 50 bis 100 g, von Füllmassen, Melassen und Sirupen 25 bis 50 g und dampft von dünnen Säften so viel ein, bis eine entsprechende Menge von sirupartiger Beschaffenheit vorhanden. In der gewogenen Asche bestimmt man zunächst die

Kohlensäure, und zwar im Geißlerschen Apparat durch Zersetzung der Carbonate mittels Salzsäure. Der Abdampfrückstand der salzsauren Lösung ergibt, filtriert,

die Kieselsäure (unter Umständen Sand- und Tonteilchen sowie Reste unverbrannter Kohle). Das davon entfallende Filtrat wird in einen Viertelliterkolben gebracht, bis zur Marke mit Wasser verdünnt und gemischt. Von dieser Lösung dienen 100 ccm zur Bestimmung von:

Eisenoxyd und Tonerde, deren Trennung nicht erforderlich ist, sowie von:

Kalk und

Magnesia.

In weiteren 100 ccm bestimmt man:

die Schwefelsäure

und in dem Rest des oben erhaltenen Filtrats, = 50 ccm, die

Phosphorsäure,

und zwar letztere nach den Vorschriften des Abschnitts „Künstliche Düngemittel“ vermittelt einer Lösung von molybdän saurem Ammon.

Zur Ermittlung des Gehaltes der Asche an Chlor, Kali und Natron verwendet man eine neue Menge der zu untersuchenden Substanz, 10 bis 20 g; verkohlt, wie oben angegeben, zerreibt die, vorher angefeuchtete Kohle, spült mit heißem Wasser in einen 250-ccm-Kolben und kocht eine kurze Zeit lang. Nach dem Erkalten fällt man, ohne weitere Berücksichtigung der vorhandenen Kohlenteilchen, bis zur Marke mit Wasser, mischt, filtriert durch ein unbenäßtes Filter und mißt mittels einer Pipette 50 ccm des klaren Filtrats zur Bestimmung von

Chlor

ab. Man muß dazu die stark alkalische Flüssigkeit zuvor neutralisieren, versetzt die abgemessene und mit einem Uhrglase bedeckt zu haltende Menge vorsichtig mit Salpetersäure, bis kein Aufbrausen (von entweichender Kohlensäure) mehr entsteht, und stumpft den Säureüberschuß mit Ammoniak so weit ab, bis die Flüssigkeit alkalisch ist und deutlich danach riecht. Ein kleines hineingeworfenes Stückchen Lackmuspapier kann diese Beobachtung unterstützen. Dann erhitzt man die Flüssigkeit so lange zum schwachen Sieden zur Austreibung des überschüssig zugefügten Ammoniaks, bis der Geruch nach Ammoniak vollständig verschwunden ist und ein hineingeworfenes Stückchen rotes Lackmuspapier sich nicht blau färbt. An Stelle des Ammoniaks kann man auch reinstes Calciumcarbonat verwenden, von welchem man so viel hinzufügt, daß ein Teil davon in der Flüssigkeit ungelöst bleibt. Die erkaltete Flüssigkeit titriert man mit zehntelnormaler Silberlösung. (Das Chlor ist fast ausnahmslos nur an Kalium gebunden; Chlornatrium findet sich in diesen Aschen fast nie.)

Weitere 100 ccm des obigen Filtrats übersättigt man vorsichtig mit Salzsäure und bestimmt darin, in Form von Chloriden, die Gesamtmenge der vorhandenen

Alkalien (Chlorkalium und Chlornatrium nach Ausfällung der Schwefelsäure durch Baryt); in diesen durch Ausfällung mit Platinchlorid

das Kali

als Kaliumplatinchlorid, und durch eine Differenzrechnung schließlich

das Natron.

Berechnung und Zusammenstellung der Analyse. Die bei den verschiedenen Arbeiten erzielten Ergebnisse werden in folgender Weise berechnet und zusammengestellt:

Zunächst rechnet man das Kaliumplatinchlorid, welches dem Gesamtgehalt der Asche an Kali entspricht, auf Chlorkalium um und findet aus der Differenz zwischen dieser Zahl und derjenigen

für das Gesamtgewicht der Chloralkalien das etwa darin vorhandene Chlornatrium, welches aus ursprünglich vorhandenem, kohlen-saurem Natrium entstanden sein kann. Vom übrigbleibenden Chlor-kalium bringt man diejenige Menge in Abzug, welche sich ergibt, wenn man den für Chlor gefundenen Betrag auf Chlorkalium um-rechnet. Den verbleibenden Rest rechnet man auf Kali (Kalium-oxyd) zurück, zieht davon ab, was die vorhandene Schwefelsäure und Phosphorsäure zur Bildung von Kalisalzen bedürfen, und stellt den Rest als kohlen-saures Kalium in Rechnung.

Calciumoxyd, Magnesiumoxyd und Chlornatrium werden eben-falls auf die entsprechenden Kohlensäureverbindungen umgerechnet, Kieselsäure, Eisenoxyd und Tonerde endlich als solche angegeben.

Alle Umrechnungen werden mittels sogenannter Rechnungs-faktoren¹⁾ ausgeführt, eine diesbezügliche Tafel findet sich in Teil III des Anhangs und ist bei der Berechnung einzusehen.

Beispiel 56. 24,36 g Melasse, verascht, gaben 3,176 g kohle-freie Asche.

Aus den analytischen Zahlen stellen sich, auf 100 g Asche berechnet, folgende Beträge heraus:

28,090 g	Kohlensäure (Anhydrid),
0,985 „	Kieselsäure „
0,140 „	Eisenoxyd und Tonerde,
1,292 „	Calciumoxyd (Kalk),
0,131 „	Magnesiumoxyd (Magnesia),
4,450 „	Schwefelsäure (Anhydrid),
101,559 „	Chloralkalien,
288,371 „	Kaliumplatinchlorid,
0,301 „	Phosphorsäure (Anhydrid),
2,161 „	Chlor.

¹⁾ Die Aufstellung von Rechnungsfaktoren geschieht in folgen-der Weise. Es sei z. B. der Faktor zur Umrechnung von Kaliumplatin-chlorid auf Chlorkalium zu berechnen. Die Zusammensetzung des Kaliumplatinchlorids ist = 2 KCl, PtCl₄, sein Molekulargewicht dem-nach = 486,16. Das Chlorkalium, KCl, hat das Molekulargewicht 74,56, welcher Betrag aber in diesem Falle zu verdoppeln ist (74,56 × 2 = 149,12), weil, der Formel des Kaliumplatinchlorids gemäß, in 1 Molekül von ihm 2 Moleküle Chlorkalium berechnet werden müssen. Der Ansatz ist daher:

$$486,16 : 149,12 = 1,0 : x,$$

mithin der gesuchte Faktor:

$$x = \frac{149,12}{486,16} = 0,3067.$$

Multipliziert man also den Betrag der gefundenen Menge Kaliumplatin-chlorid mit 0,3067, so erhält man die ihr entsprechende Menge Chlor-kalium.

Die Multiplikation mit den einzelnen Ziffern der Faktoren ver-einfacht die Anwendung der Faktorentafeln im Anhang.

Die Umrechnung geschieht in der oben angegebenen Reihenfolge.

$$\begin{array}{r}
 288,371 \text{ Tle. Kaliumplatinchlorid} \times 0,3067 = 88,443 \text{ Tle. Chlorkalium,} \\
 101,559 \text{ Tle. Chloralkalien (Chlorkalium + Chlornatrium),} \\
 \underline{- 88,443 \text{ ,, Chlorkalium,}} \\
 = 13,116 \text{ Tle. Chlornatrium.}
 \end{array}$$

2,161 Tle. Chlor mit dem Faktor 2,1026 multipliziert, gibt die entsprechende Menge Chlorkalium.

$$2,161 \times 2,1026 = 4,544 \text{ Proz. Chlorkalium.}$$

Nach Abzug dieser Menge:

$$\begin{array}{r}
 88,443 \\
 \underline{- 4,544}
 \end{array}$$

bleiben 83,899 Tle. Chlorkalium,

welcher Betrag mittels des Faktors 0,6317 auf Kaliumoxyd umgerechnet wird:

$$83,899 \times 0,6317 = 53,000 \text{ Tle. Kaliumoxyd (Kali).}$$

Durch Multiplikation der gefundenen Beträge für Schwefelsäure und Phosphorsäure mit den Faktoren 2,1765 bezüglich 2,9890 erhält man die Gewichtsmengen der entsprechenden Kalisalze:

$$\begin{array}{r}
 4,450 \times 2,1765 = 9,685 \text{ Proz. schwefelsaures Kalium,} \\
 0,301 \times 2,9890 = 0,900 \text{ ,, phosphorsaures Kalium.}
 \end{array}$$

Da der Unterschied zwischen dem Gewicht eines Salzes und dem des darin enthaltenen Säureanhydrids gleich dem Gewicht des in dem Salze vorhandenen Oxyds ist, so ergibt sich aus den eben berechneten Zahlen:

$$\begin{array}{r}
 9,685 \qquad \qquad \qquad 0,900 \\
 \underline{- 4,450 \text{ Schwefelsäureanhydrid und}} \quad \underline{- 0,301 \text{ Phosphorsäureanhydrid,}} \\
 5,235 \qquad \qquad \qquad + \qquad \qquad \qquad 0,599 = 5,834 \text{ Tle. Kali,}
 \end{array}$$

welche Summe, von 53,000 in Abzug gebracht, als Rest denjenigen Betrag an Kali läßt, welcher als Kohlensäuresalz in Rechnung zu stellen und zu diesem Zwecke mit dem Faktor 1,4671 zu multiplizieren ist:

$$\begin{array}{r}
 53,000 \\
 \underline{- 5,834}
 \end{array}$$

$$47,166 \times 1,4671 = 69,197 \text{ Proz. kohlen-saures Kalium.}$$

Ebenso erhält man durch Multiplikation der Zahlen für Calciumoxyd mit 1,7847, für Magnesiumoxyd mit 2,0913, für Chlornatrium mit 0,9066 die entsprechenden Beträge für die Kohlensäuresalze dieser Körper:

$$\begin{array}{r}
 1,292 \times 1,7847 = 2,306 \text{ Proz. kohlen-saures Calcium,} \\
 0,131 \times 2,0913 = 0,274 \text{ ,, kohlen-saures Magnesium,} \\
 13,116 \times 0,9066 = 11,891 \text{ ,, kohlen-saures Natrium.}
 \end{array}$$

Ist die Analyse sorgfältig und richtig ausgeführt, so muß die Summe der zu den verschiedenen Carbonaten berechneten Kohlen säuremengen mit deren direkt ermitteltem Betrage übereinstimmen, wodurch somit eine Kontrolle ermöglicht ist.

Es enthalten nun im vorliegenden Falle:

69,197	Tle. kohlen-saures Kalium	=	22,031	Tle. Kohlensäure,
2,306	„ kohlen-saures Calcium	=	1,014	„ „
0,274	„ kohlen-saures Magnesium	=	0,143	„ „
11,891	„ kohlen-saures Natrium	=	4,935	„ „
				<hr/>
			28,123	Tle. Kohlensäure,

welche Summe mit derjenigen, welche die direkte Bestimmung ergab (28,123 g), befriedigend übereinstimmt.

Die Melassenasche würde demnach in 100 g enthalten:

69,197	Proz. kohlen-saures Kalium,
9,685	„ schwefel-saures Kalium,
0,900	„ phosphor-saures Kalium,
4,544	„ Chlorkalium,
11,891	„ kohlen-saures Natrium,
2,306	„ kohlen-saures Calcium,
0,274	„ kohlen-saures Magnesium,
0,985	„ Kieselsäure,
0,140	„ Eisenoxyd und Tonerde,
0,078	„ unbestimmt und Verlust.
	<hr/>
100,000	Proz.

II.

Knochenkohle.

Allgemeines.

Die im Zuckerraffineriebetriebe zur Anwendung gelangende Knochenkohle (Spodium) wird durch einen bei Luftabschluß stattfindenden Verkohlungsprozeß aus Knochen fabrikmäßig gewonnen.

Die Knochen bestehen aus etwa 30 Proz. organischen Stoffen (Knorpel, leimgebende Substanz usw.) und 70 Proz. mineralischen Stoffen (Knochenasche, Knochenerde). Bei Luftabschluß erhitzt, werden die organischen Stoffe zerstört, es entweichen in Menge gasförmige Zersetzungsprodukte, wie kohlen-saures Ammon, Wasserdampf, teerartige Stoffe usw., und eine dem zelligen Bau der Knochen entsprechende, höchst poröse Kohle, die Knochenkohle, bleibt zurück. Vor dem Verkohlen zerkleinert, kommt sie in verschiedenartigen Körnungen in den Handel.

Die qualitative Zusammensetzung der verschiedenen Knochenkohlen ist im wesentlichen stets dieselbe, in quantitativer Beziehung schwankt sie je nach dem zur Darstellung benutzten Rohmaterial ungefähr zwischen folgenden Grenzzahlen:

Kohlenstoff	7,5 bis etwa	11,5	Proz.
Kohlensaures Calcium	6,0	„ „	8,0 „
Schwefelsaures Calcium (Gips)	0,15	„ „	0,25 „
Phosphorsaures Calcium	75,0	„ „	80,0 „
Phosphorsaures Magnesium	0,8	„ „	1,4 „
Chloralkalien	0,2	„ „	0,5 „
Silikate	0,5	„ „	0,8 „
Eisenoxyde	0,2	„ „	0,3 „
Schwefel- und Stickstoffverbindungen	0,5	„ „	1,4 „

Dazu kommen wechselnde Mengen von hygroskopischer Feuchtigkeit und sandigen und tonigen Verunreinigungen, welche einem schmutzigen Rohmaterial entstammen oder im Laufe der Fabrikation hinzugekommen sind. Der für die Zuckerfabrikation wertbestimmende Bestandteil ist allein der Kohlenstoff.

Ihre Anwendung verdankt die Knochenkohle ausschließlich der absorbierenden Wirkung, welche der fein zerteilte und infolge der Porosität der Kohle große Flächen darbietende Kohlenstoff auf mineralische und organische Substanzen der verschiedensten Art (Salze, Riech- und Farbstoffe) ausübt. Der Knochenkohle diese Absorptionsfähigkeit zu erhalten und sie, wenn sie durch den Raffineriebetrieb geschmälert oder verloren gegangen, wieder herzustellen, ist eine der wichtigsten und sich stets wiederholenden Arbeiten in der Raffinerie.

Die Zusammensetzung der Knochenkohle wird durch ihre Benutzung vielfach und fortwährend verändert; durch Aufnahme verschiedenartiger Stoffe büßt sie allmählich einen bedeutenden Teil ihrer Wirksamkeit ein, anderweitige üble Einflüsse auf den Gang der Fabrikation dadurch hervorrufend. Es ist daher für den Fabrikanten notwendig, sich durch regelmäßige Untersuchungen mit der Zusammensetzung seiner Knochenkohle stets bekannt zu halten.

Das Absorptionsvermögen der Knochenkohle für Farbstoffe, das Entfärbungsvermögen, ist ein sehr bedeutendes, sie wird in dieser Beziehung von keinem anderen, ähnlichen Körper übertroffen. Durch vergleichende Untersuchungen mit Instrumenten, wie sie von Payen, Ventzke, Dubosq und Stammer konstruiert sind, ist man imstande, die entfärbende Kraft der Knochenkohle zu messen und in Zahlen auszudrücken.

Neben der Wirkung auf die organischen Stoffe kommt auch die starke Absorption für die Kalkverbindungen der Säfte in Betracht, da diese gemeinschaftlich mit jenen durch Verstopfen und Zusetzen der Poren die allmähliche Abnahme der Wirksamkeit verursachen. Sie müssen deshalb häufig und regelmäßig entfernt, die Kohle muß „wiederbelebt“ werden.

Die Absorptionsfähigkeit für Zucker bedingt einen ständigen Zuckerverlust der zu filtrierenden Lösungen, diejenige für Feuchtigkeit macht ausgeglühte oder getrocknete Kohle zu einem sehr hygroskopischen Körper.

Die Güte einer Kohle hängt, abgesehen von Körnung und chemischer Zusammensetzung, von ihrer Porosität ab. Eine frische Bruchfläche derselben muß, an die Zunge gehalten, schwach saugend wirken und ein mattes, tiefschwarzes Ansehen haben. Eine glänzend oder glasartig aussehende Kohle, ebenso eine solche von rötlicher oder bräunlicher Farbe ist zu verwerfen; das letztere ist ein Beweis, daß die Verkohlung der Knochen keine vollständige war. Eine bläuliche oder blaugraue Farbe zeigt einen Mangel an Kohlenstoff an, veranlaßt entweder durch ein Verbrennen der Kohle bei Luftzutritt, oder durch Verwendung alter, teilweise verwitterter Knochen bei der Fabrikation.

Die chemischen Untersuchungen der Knochenkohle im Raffineriebetriebe erstrecken sich auf den Gehalt an kohlen-saurem und schwefel-saurem Calcium, an Kohlenstoff, Schwefelcalcium, organischen

Stoffen, sowie auf Entfärbungsvermögen und absorbierten Zucker; beim Ankauf neuer Kohle treten die Bestimmungen der Feuchtigkeit und der Verunreinigungen (Sand und Ton) hinzu, beim Verkauf von Knochenkohlenabfall endlich ist die Menge der Phosphorsäure maßgebend. Bestimmungen von Magnesia, Eisen, Chloralkalien usw. sind für den Fabrikbetrieb ohne Bedeutung.

Bei einer Probenahme ist immer zu beachten, daß in dem gezogenen Muster sich die Beschaffenheit der ganzen Partie möglichst treu wiedergegeben finde; man nimmt also Kohle von den verschiedensten Stellen eines Haufens, Bottichs oder Filters, mischt die so gewonnene große Probe sorgfältigst durcheinander und zieht erst daraus ein kleineres, für die Untersuchung bestimmtes Durchschnittsmuster.

Ist die Kohle sehr feucht oder gar naß, so wird, unter gleichzeitigem Ansetzen einer Wasserbestimmung, ein größerer Anteil im Trockenschranke bei etwa 100° C getrocknet und die trockene Substanz sodann im Mörser, oder besser mittels einer kleinen, eisernen Mühle (Fig. 108, S. 265) in ein feines Pulver verwandelt. Von diesem lufttrockenen Pulver wägt man die zu den Einzelbestimmungen erforderlichen Mengen ab; ein vorheriges völliges Austrocknen der gesamten Probe und ein Abwägen wasserfreier Substanz ist nicht zu empfehlen. Die erhaltenen Zahlen rechnet man bei Zusammenstellung der Analyse auf Trockensubstanz um und fügt den ursprünglichen Wassergehalt gesondert den übrigen Angaben hinzu.

Ausführung der Untersuchungen.

A. Bestimmung des Wassergehaltes.

Die Eigenschaft der Knochenkohle, mit großer Begierde Feuchtigkeit aus der Luft anzuziehen und diese erst bei anhaltender und starker Erwärmung völlig wieder abzugeben, bedingt einerseits eine gewisse Schnelligkeit beim Wägen und einen guten Verschluss der getrockneten Substanz, andererseits eine angemessenen hohe Temperatur des Trockenschranks.

Liegen Proben von grober Körnung vor, so zerstößt man einen Teil im Mörser zu einem mäßig feinen Pulver und wägt in ein Glas mit luftdicht schließendem Deckel, wie solche bei Wägungen von Filtern benutzt werden (Fig. 106, S. 258), 10 bis 20 g ab.

Man läßt 5 bis 6 Stunden bei 130 bis 140° C austrocknen, läßt im Exsikkator erkalten, wägt, trocknet abermals eine halbe Stunde und wägt wieder. Stimmen beide Wägungen ganz oder nahezu (bis auf 0,005 g Unterschied) überein, so ist der gesamte Gewichtsverlust gleich dem Wassergehalt in der abgewogenen Menge zu setzen und auf 100 Teile zu berechnen.

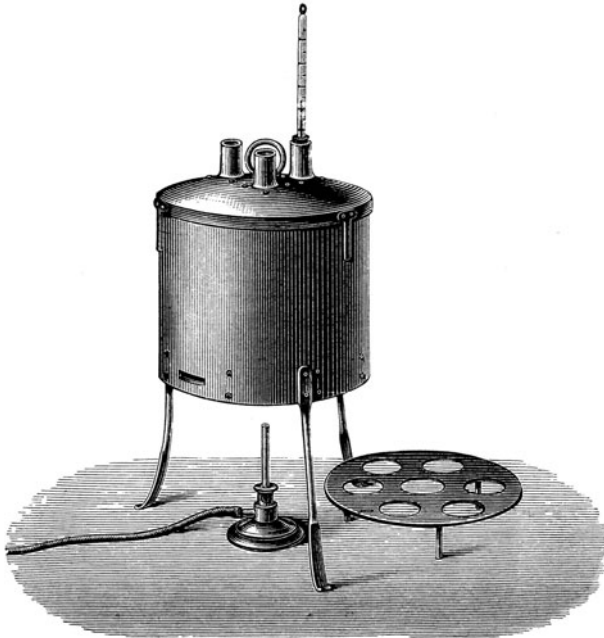
Neue, ungebrauchte Knochenkohle enthält etwa 7 Proz. Feuchtigkeit.

Trockenschränke mit Doppelwandungen, wie auf S. 134 für das Trocknen von zuckerhaltigen Stoffen vorgeschrieben, sind hier und bei ähnlichen Gelegenheiten nicht erforderlich. Sie werden zweckmäßig durch einfachere Apparate ersetzt, in welchen auch schon bei Anwendung einer mäßigen Heizflamme eine hohe und innerhalb der gewünschten Grenzen doch wenig schwankende Temperatur gehalten werden kann.

Einen aus Kupfer nach unseren Angaben gefertigten, für solche Zwecke sehr brauchbaren Trockenapparat, welcher sich auch zum Trocknen von Substanzen in größeren Gefäßen, in Schalen, Trichtern oder Bechergläsern vorzüglich eignet, stellt Fig 109 dar. Die Außenluft tritt durch den links sichtbaren Schlitz zunächst zwischen einen Doppelboden und, somit vorgewärmt, durch entsprechende Öffnungen an der entgegengesetzten Seite des oberen Bodens in den inneren Trockenraum. Einer der offenen Rohransätze

des Deckels dient zum Abzug der ausgetriebenen Feuchtigkeit, der zweite ist für das Thermometer, der dritte zur Anbringung eines Wärmeregulators (s. Fig. 57, S. 135), wenn nötig, bestimmt. Im Inneren trägt ein mit drei Füßen versehener Teller (in der Figur neben dem Apparat dargestellt) die betreffenden Gefäße mit den zu trocknenden Stoffen entweder direkt in den runden Ausschnitten

Fig. 109.



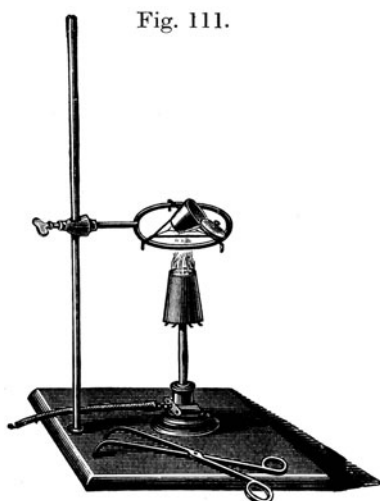
oder auf einer Unterlage von Asbestpappe. Der lose anliegende, übergreifende Deckel besitzt drei angenietete Stützen — von denen nur zwei sichtbar —, welche dazu dienen, beim Absetzen des Deckels das unter ihm hervorragende Thermometer zu schützen. Der Apparat erhält zweckmäßig eine Höhe von 20 cm und einen gleich großen Durchmesser; den eisernen Füßen gibt man 16 bis 20 cm Höhe.

B. Bestimmung von Kohlenstoff, Sand und Ton.

10,0 g der fein zerriebenen, lufttrockenen Kohle übergießt man in einer tiefen Porzellanschale mit etwas Wasser, setzt, während man, um Verspritzen zu vermeiden, die Schale mit einem großen Uhrglase bedeckt, 50 ccm reine Salzsäure hinzu und hält den Inhalt der so bedeckten Schale 15 Minuten lang in gelindem Kochen. Bei dieser Behandlung werden sämtliche Salze durch die Säure

gelöst; den ungelöst bleibenden Kohlenstoff und den etwa in der Kohle befindlich gewesenen Sand und Ton sammelt man ohne Verlust auf einem vorher getrockneten und gewogenen Filter (S. 257) und wäscht so lange mit heißem Wasser aus, bis die abtropfende Flüssigkeit blaues Lackmuspapier nicht mehr rötet. Das in Filter und Filterinhalt noch vorhandene Wasser verdrängt man durch zweimaliges Aufgießen von Alkohol, diesen zuletzt durch wenig Äther und läßt die Reste des letzteren an der Luft abdunsten.

Hierauf wird das Filter nebst Inhalt bei 110°C im Trockenschranke bis zur Gewichtsbeständigkeit¹⁾ getrocknet, was nach der Behandlung mit Alkohol und Äther sehr schnell vor sich geht, im Filtertrockengläse gewogen und in einem vorher ausgeglühten und



nach dem Erkalten im Exsikkator (Fig. 110) gewogenen Platintiegel so lange erhitzt, bis sämtlicher Kohlenstoff verbrannt ist, so daß bei vorsichtigem Rühren mit einem Platindraht keine schwarzen Anteile in dem Aschenreste mehr sichtbar werden. Man gibt dem Platintiegel die aus der Fig. 111 ersichtliche schräge Lage, um dadurch den Eintritt der Luft zu der erhitzten Substanz zu erleichtern und somit die Verbrennung zu beschleunigen. Das Gewicht des aus Sand, Ton und Filterasche bestehenden, grauen oder rötlichen Verbrennungsrückstandes wird von dem Gesamtgewichte des abfiltrierten und getrockneten, in Salzsäure unlöslichen Rückstandes in Abzug gebracht; der verbleibende Restbetrag, mit 10 multipliziert, ergibt den Prozentgehalt an Kohlenstoff.

¹⁾ Man nimmt „Gewichtsbeständigkeit“ an, wenn zwei aufeinander folgende Wägungen, zwischen denen ein halbstündiges Weiter-trocknen lag, nicht mehr als 0,005 g Unterschied aufweisen.

Das Gewicht des im Tiegel verbliebenen Verbrennungsrückstandes gibt, nach Abzug der Filterasche, mit 10 multipliziert, den Prozentgehalt der Kohle an Sand und Ton.

Beispiel 57. 10,0 g Knochenkohle geben nach dem Trocknen:

Glas + Filter + Inhalt	31,214 g,
Glas + Filter	<u>30,153 g,</u>
in Salzsäure unlöslichen Rückstand . .	1,061 g.

Nach dem Verbrennen desselben verblieben im Platintiegel, abzüglich 0,003 g Filterasche:

0,035 g Sand und Ton,

welche vom Gesamtrückstande in Abzug kommen;

1,061 g Rückstand,
— 0,035 g Sand und Ton,
<hr style="width: 100%; border: 0.5px solid black;"/> = 1,026 g Kohlenstoff;

oder nach Multiplikation der beiden betreffenden Zahlen mit 10:

10,26 Proz. Kohlenstoff,
0,35 „ Sand und Ton.

Handelt es sich ausschließlich um Bestimmung der letztgenannten Verunreinigungen, so unterbleibt bei übrigens ganz gleichem Verfahren das Wägen des Filters und des getrockneten Rückstandes. Es wird dieser nach dem Trocknen ohne weiteres im gewogenen Platintiegel verascht.

C. Bestimmung von kohlensaurem Calcium.

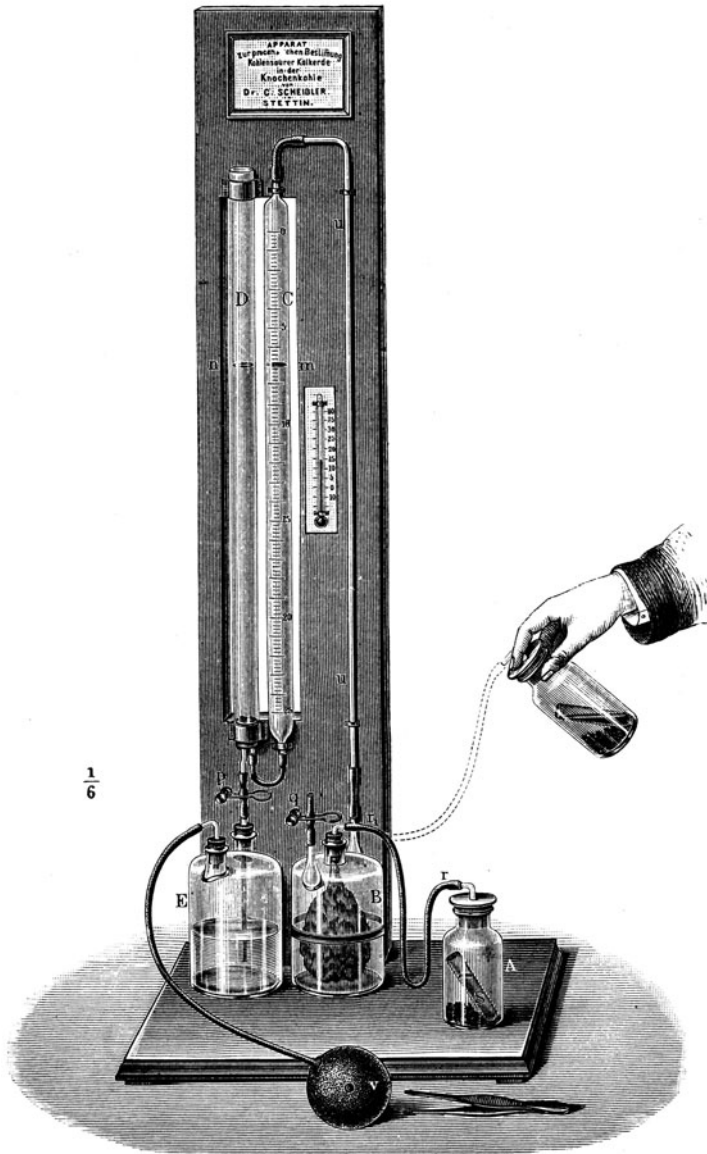
Beim Filtrieren der Zuckersäfte entzieht die Knochenkohle vermöge ihrer Absorptionsfähigkeit den mit ihr in Berührung kommenden Flüssigkeiten einen großen Teil der in ihnen enthaltenen Kalkverbindungen, welche sich in Form von kohlensaurem Calcium in und auf den Zellenwandungen der Kohle niederschlagen. Diese Kalkverbindungen müssen, um die Kohle wieder wirksam zu machen, so vollständig wie möglich entfernt werden. Es geschieht dies durch Behandlung mit verdünnter Salzsäure, deren Menge derartig bemessen werden muß, daß sie das niedergeschlagene oder aufgenommene kohlensaure Calcium — gewöhnlich in der Fabrik kurz „Kalk“ genannt — zwar völlig löst, die zur natürlichen Zusammensetzung der Kohle gehörigen Kalkverbindungen jedoch noch nicht, oder doch nicht wesentlich, angreift.

Um die dazu erforderliche Menge Salzsäure berechnen zu können, wird die Menge des aufgenommenen „Kalks“ vorher bestimmt.

Von den zahlreichen Methoden, welche hierzu in Vorschlag und zur Anwendung gebracht sind, ist das Scheiblersche Verfahren dasjenige, welches fast ausschließlich in den Labora-

torien der Zuckerraffinerien angewendet wird. Es erfordert den „Scheiblerschen Apparat zur Bestimmung des kohlen-

Fig. 112.



sauren Calciums in der Knochenkohle“, welcher nach Fig. 112 aus folgenden Teilen besteht:

Flasche *A* ist das Kohlensäureentwickelungsgefäß, in welchem die fein gepulverte Knochenkohle mit der im Guttaperchazylinder *S* befindlichen Salzsäure zusammengebracht wird. Die sich entwickelnde Kohlensäure tritt durch das an dem Stopfen befindliche Glasrohr und den daran befestigten Kautschukschlauch *r* in eine dünne Gummiblase, welche, dicht mit dem Ende des Schlauches verbunden, sich in Flasche *B* befindet.

Diese Flasche *B* ist dreifach tubuliert; der eine Tubulus trägt die Verbindung *r* mit dem Entwicklungsgefäß, der zweite führt mittels des Rohres *u u* zu dem geteilten Rohre *C*, der dritte, durch ein kurzes, mit dem Quetschhahn *q* versehenes Gummirohr verschlossen, vermittelt die Verbindung mit der äußeren Luft.

Die in 25 „Grade“ eingeteilte Gasmeßröhre *C* bildet durch die untere Verbindung ein kommunizierendes Gefäß mit dem Gasdruckkontrollrohr *D*, welches zugleich am unteren Ende noch eine vermittelst des Quetschhahnes *p* verschließbare Abflußröhre enthält, die bis auf den Boden des zweihalsigen Wasserbehälters *E* hinabreicht. Durch Einblasen von Luft vermittelst des Gummiballes *v* kann man bei geöffnetem Quetschhahn *p* das in *E* enthaltene Wasser nach *C* und *D* empordrücken, andererseits kann es durch Öffnen von *p* nach *E* abgelassen werden. Zur notwendigen Beobachtung der Temperatur während der Versuche befindet sich am Apparat außerdem ein Thermometer

Die Ausführung der Kohlensäurebestimmung mit dem beschriebenen Apparat geschieht in folgender Weise: Man wägt auf dem Trierblech von der lufttrockenen, für diese Bestimmung besonders fein zerriebenen Kohle die für den Apparat berechnete Normalgewichtsmenge = 1,7 g genau ab und bringt sie in das vollkommen ausgetrocknete Gasentwicklungsgefäß *A*. Hierauf füllt man das Guttaperchagefäß *S* mit Salzsäure von 1,12 spez. Gew.¹⁾ und stellt es vorsichtig mittels einer Pinzette oder Tiegelzange aufrecht, schräg an die Glaswand gelehnt, in *A* hinein.

Nachdem durch den Druck auf den kleinen, hohlen Gummiball *v* und gleichzeitiges Öffnen des Quetschhahnes *p* der Wasserstand in *C* bis auf den Nullpunkt gehoben und sorgfältig eingestellt worden ist, wird *A* mit dem Glasstopfen, welcher des sicheren Verschlusses halber mit Fett bestrichen ist, fest verschlossen. Die hierdurch verursachte Pressung der eingeschlossenen Luft und die Verschiebung des Flüssigkeitsstandes in *C* und *D* wird durch ein einmaliges Öffnen des Quetschhahnes *q* aufgehoben.

Nachdem in dieser Weise der Apparat eingestellt ist, faßt man das Gefäß *A* mit dem Daumen und Mittelfinger der rechten Hand am Halse, während der Zeigefinger den Glasstopfen hält, und gibt der Flasche eine schräge Stellung (s. die Figur), so daß die in dem

¹⁾ Es genügt zu diesem Zwecke, 2 Raumteile konzentrierte Salzsäure mit 1 Raumteil Wasser zu verdünnen.

Kautschukgefäß befindliche Salzsäure ausfließen kann. Das aufgenommene sowie das ursprünglich der Kohle angehörige Calciumcarbonat wird hierdurch unter lebhafter Entwicklung von Kohlensäure sofort zersetzt, was man durch fortwährendes, vorsichtiges Schütteln der Flasche *A* unterstützt und beschleunigt. Gleichzeitig, während man mit der rechten Hand in vorstehender Weise verfährt, öffnet man mit der linken den Quetschhahn *p* und läßt allmählich so viel Wasser nach *E* ab, wie notwendig ist, um den Flüssigkeitsstand in den Röhren *C* und *D* auf etwa gleicher Höhe (in *D* stets etwas höher) zu halten.

Es ist aufs sorgfältigste zu beachten, daß von der Flüssigkeit in *A* nicht die geringste Menge in den Schlauch *r* und nach *B* gelangt.

Nachdem die Gasentwicklung vollendet, d. h. wenn durch längeres Schütteln des Gefäßes *A* ein Sinken der Flüssigkeit in *C* nicht mehr bewirkt wird, ist die Zersetzung als beendet zu betrachten. Sie hat, wie jede derartige Reaktion, eine geringe Wärmeentwicklung zur Folge gehabt, durch welche der Inhalt des Gefäßes eine entsprechende Ausdehnung erhielt. Man läßt deshalb, behufs Ausgleichung der entstandenen Temperatur- und Druckunterschiede, 5 bis 10 Minuten verstreichen, stellt dann erst den Flüssigkeitsstand in *C* und *D* durch vorsichtiges Öffnen des Quetschhahnes *p* genau in gleiche Höhe *m n* und liest nunmehr den Stand des Wassers an der Skala der Röhre *C*, sowie die Temperatur ab. Mittels dieser beiden Zahlen kann man den gesuchten Prozentgehalt an kohlen-saurem Calcium ohne weitere Rechnung aus der nachstehenden, von Scheibler berechneten Tafel XXI ablesen.

Man findet die gesuchte Zahl auf dem Kreuzungspunkte zweier gerader Linien; die eine, aus der ersten Spalte, bezeichnet „Abgelesenes Volumen“, von links nach rechts gezogen in der Höhe der abgelesenen Zahl; die andere, von oben nach unten gezogen, in der Spalte, welche als Kopf den beim Versuch abgelesenen Temperaturgrad trägt. Die abgelesenen Zehntel sind gleich den um das Zehnfache verkleinerten Beträgen für die ganzen Zahlen.

Beispiel 58. Hat man 8,5 Grade Kohlensäure bei 20° C gefunden, so entsprechen bei dieser Temperatur:

$$\begin{array}{r} 8,0^{\circ} = 7,88 \text{ Proz. kohlen-saurem Calcium} \\ 0,5^{\circ} = 0,489 \text{ „ „ „ „} \end{array}$$

und es sind somit 8,369 Proz. kohlen-saures Calcium, abgerundet 8,37 Proz., in der untersuchten Knochenkohle enthalten gewesen.

Nachdem man in vorstehender Weise den Gesamtgehalt an Calciumcarbonat in der Knochenkohle bestimmt hat, handelt es sich meistens noch um die Feststellung derjenigen Menge Salzsäure, welche erforderlich ist, den „Kalkgehalt“ der Kohle in der Fabrik wieder auf die normale Menge zurückzuführen. Zu diesem

Tafel XXI. Über die procentische Bestimmung des kohlenstoffsauren Calciums in der Knochenkohle aus dem Volum der Kohlensäure. Von Scheibler.

Abgeleitetes Volum		Bei den Temperaturen (nach C):																		
		12 Grad	13 Grad	14 Grad	15 Grad	16 Grad	17 Grad	18 Grad	19 Grad	20 Grad	21 Grad	22 Grad	23 Grad	24 Grad	25 Grad	26 Grad	27 Grad	28 Grad	29 Grad	30 Grad
1	0,80	0,79	0,79	0,79	0,79	0,78	0,78	0,77	0,77	0,77	0,76	0,76	0,76	0,76	0,75	0,74	0,74	0,73	0,73	0,73
2	1,88	1,87	1,86	1,86	1,85	1,84	1,83	1,82	1,81	1,80	1,79	1,79	1,79	1,78	1,77	1,76	1,74	1,73	1,72	1,72
3	2,95	2,94	2,92	2,91	2,90	2,89	2,87	2,86	2,85	2,83	2,82	2,80	2,80	2,79	2,77	2,76	2,73	2,72	2,71	2,71
4	4,01	4,00	3,98	3,96	3,94	3,93	3,91	3,89	3,87	3,85	3,83	3,81	3,79	3,79	3,77	3,75	3,71	3,70	3,68	3,68
5	5,07	5,05	5,03	5,00	4,98	4,96	4,93	4,91	4,89	4,86	4,84	4,81	4,79	4,79	4,76	4,74	4,71	4,67	4,65	4,65
6	6,11	6,09	6,06	6,03	6,01	5,98	5,95	5,92	5,89	5,86	5,83	5,81	5,78	5,75	5,71	5,68	5,65	5,63	5,61	5,61
7	7,14	7,12	7,09	7,06	7,02	6,99	6,96	6,92	6,89	6,86	6,82	6,79	6,75	6,72	6,68	6,65	6,61	6,58	6,56	6,56
8	8,17	8,14	8,11	8,07	8,03	8,00	7,96	7,92	7,88	7,84	7,80	7,76	7,72	7,68	7,64	7,60	7,56	7,53	7,49	7,49
9	9,19	9,16	9,12	9,07	9,03	8,99	8,95	8,90	8,86	8,82	8,77	8,73	8,68	8,64	8,59	8,55	8,50	8,46	8,42	8,42
10	10,20	10,16	10,12	10,07	10,02	9,98	9,93	9,88	9,83	9,79	9,73	9,68	9,63	9,58	9,53	9,48	9,43	9,39	9,34	9,34
11	11,20	11,15	11,10	11,05	11,00	10,95	10,89	10,84	10,79	10,74	10,68	10,63	10,57	10,52	10,46	10,41	10,35	10,30	10,25	10,25
12	12,20	12,15	12,09	12,03	11,98	11,92	11,87	11,81	11,75	11,69	11,64	11,58	11,52	11,46	11,40	11,33	11,27	11,22	11,16	11,16
13	13,20	13,14	13,08	13,02	12,96	12,90	12,84	12,78	12,72	12,65	12,59	12,53	12,46	12,40	12,33	12,26	12,20	12,14	12,07	12,07
14	14,20	14,14	14,07	14,01	13,94	13,88	13,81	13,75	13,68	13,61	13,54	13,48	13,41	13,34	13,26	13,19	13,12	13,05	12,99	12,99
15	15,20	15,13	15,06	14,99	14,92	14,85	14,78	14,71	14,64	14,57	14,50	14,42	14,35	14,27	14,20	14,12	14,04	13,97	13,90	13,90
16	16,20	16,13	16,05	15,98	15,91	15,83	15,76	15,68	15,61	15,53	15,45	15,37	15,29	15,21	15,13	15,05	14,97	14,89	14,81	14,81
17	17,20	17,12	17,04	16,97	16,89	16,81	16,73	16,65	16,57	16,49	16,41	16,32	16,24	16,15	16,07	15,98	15,89	15,81	15,72	15,72
18	18,20	18,12	18,03	17,95	17,87	17,79	17,70	17,62	17,53	17,45	17,36	17,27	17,17	17,09	17,00	16,91	16,82	16,73	16,63	16,63
19	19,20	19,11	19,03	18,94	18,85	18,76	18,67	18,59	18,50	18,40	18,31	18,22	18,13	18,03	17,94	17,84	17,74	17,64	17,55	17,55
20	20,20	20,11	20,02	19,93	19,83	19,74	19,65	19,55	19,46	19,36	19,27	19,17	19,07	18,97	18,87	18,77	18,66	18,56	18,46	18,46
21	21,20	21,10	21,01	20,91	20,81	20,72	20,62	20,52	20,42	20,32	20,22	20,12	20,01	19,91	19,80	19,70	19,59	19,48	19,37	19,37
22	22,20	22,10	22,00	21,90	21,80	21,70	21,59	21,49	21,39	21,28	21,17	21,07	20,96	20,85	20,74	20,63	20,51	20,40	20,28	20,28
23	23,20	23,09	22,99	22,98	22,78	22,67	22,56	22,46	22,35	22,24	22,13	22,02	21,90	21,79	21,67	21,55	21,44	21,31	21,20	21,20
24	24,20	24,09	23,98	23,87	23,76	23,65	23,54	23,43	23,31	23,20	23,08	22,97	22,85	22,73	22,61	22,48	22,36	22,23	22,11	22,11
25	25,20	25,08	24,97	24,86	24,74	24,63	24,51	24,39	24,28	24,16	24,04	23,91	23,79	23,67	23,54	23,41	23,28	23,15	23,02	23,02

Zwecke hat Scheibler die nachstehende Tafel XXII (S. 291) berechnet, welche die für 100 Tle. Knochenkohle anzuwendende Salzsäuremenge von verschiedenem Prozentgehalt oder spezifischem Gewicht angibt. Der ursprüngliche, natürliche Gehalt der Knochenkohle an kohlen-saurem Calcium ist dabei zu 7,00 Proz. angenommen.

Beispiel 59. Hat man nach obenstehendem Beispiel in einer Knochenkohle 8,37 Proz. Calciumcarbonat gefunden, so sind $8,37 - 7,00 = 1,37$ Proz. desselben durch Salzsäure zu entfernen, um das natürliche Verhältnis von 7,0 Proz. wieder herzustellen. Gesetzt nun, man habe eine Salzsäure von 1,171 spez. Gew. oder 21° Baumé zur Verfügung, so findet man in der Tafel XXII die anzuwendende Menge Säure in ganz ähnlicher Weise, wie bei Tafel XXI gelehrt.

1,0 Tle. Calciumcarbonat	=	2,1534 Tle. Salzsäure	von	1,171 sp. Gew.
0,3 „ „	=	0,6460 „ „	„	1,171 „ „
0,07 „ „	=	0,1507 „ „	„	1,171 „ „

1,37 Tle Calciumcarb. bedürf. 2,9501 Tle. Salzsäure von 1,171 sp. Gew.

100 kg Knochenkohle mit einem Gehalt von 8,37 Proz. kohlen-saurem Calcium müssen demnach mit 2,95 kg Salzsäure von 1,171 spez. Gew. (21° Baumé) behandelt werden, um den Gehalt an kohlen-saurem Calcium auf 7,0 Proz. zurückzuführen.

D. Bestimmung von schwefelsaurem Calcium (Gips).

Wie schon erwähnt, enthält selbst neue Knochenkohle stets eine geringe Menge, etwa 0,15 bis 0,25 Proz. Gips, welche sich jedoch im Betriebe der Zuckerraffinerie durch verschiedene Umstände, durch einen Schwefelsäure- bzw. Gipsgehalt von Wasser, Salzsäure, Kalk usw. sehr erhöhen kann. Da stark gipshaltige Kohle für Säfte und Zucker unbedingt schädlich ist, so sind diesbezügliche häufige und regelmäßige Untersuchungen durchaus erforderlich.

Die quantitative Bestimmung, in nachstehender Weise ausgeführt, ergibt bei genauer Beobachtung der Angaben zuverlässige Zahlen: 25,0 g der fein gepulverten, lufttrockenen Knochenkohle werden in einer größeren passenden Porzellanschale mit Wasser vollständig durchfeuchtet und mit 100 ccm reiner Salzsäure versetzt, indem man ein durch stürmische Entwicklung von Kohlensäure drohendes Übersteigen des Inhalts durch Zutropfeln einer geringen Menge Äther verhindert.

Nach Beendigung der Kohlensäureentwicklung erwärmt man den Inhalt, hält 15 Minuten lang in gelindem Sieden, läßt erkalten, gießt ihn unter sorgfältigem Nachspülen in einen 250-ccm-Kolben und füllt, ohne den geringen Rückstand ungelöster Substanzen zu beachten, mit destilliertem Wasser bis zur Marke auf. Nach gutem Durchschütteln filtriert man die Flüssigkeit mittels eines unbenäßten Faltenfilters in ein trockenes Becherglas; sämtliche Salze der Knochen-

Tafel XXII.

Grade nach Baumé	Spez. Gew. bei 15° C	Gehalt an Salzsäuregas in Proz.	Löst Calciumcarbonat in Proz.	Salzsäuremengen, welche zur Auflösung von je 1, 2 . . . bis 9 Teilen Calciumcarbonat erforderlich sind								
				1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
25,0	1,210	42,4	58,088	1,7217	3,4434	5,1651	6,8868	8,6085	10,3302	12,0519	13,7736	15,4953
24,5	1,205	41,2	56,444	1,7718	3,5437	5,3155	7,0874	8,8592	10,6310	12,4029	14,1747	15,9466
24,0	1,199	39,8	54,526	1,8342	3,6683	5,5025	7,367	9,1709	11,0050	12,8392	14,6734	16,5075
23,5	1,195	39,0	53,430	1,8718	3,7436	5,6154	7,4872	9,3590	11,2308	13,1026	15,0744	16,8462
23,0	1,190	37,9	51,923	1,9261	3,8522	5,7784	7,7045	9,6306	11,5567	13,4828	15,4090	17,3351
22,5	1,185	36,8	50,416	1,9837	3,9674	5,9511	7,9348	9,9185	11,9022	13,8859	15,8696	18,8533
22,0	1,180	35,7	48,909	2,0448	4,0896	6,1344	8,1792	10,2240	12,2688	14,3166	16,3584	18,4032
21,5	1,175	34,7	47,539	2,1037	4,2075	6,3112	8,4150	10,5187	12,6224	14,7262	16,8299	18,9337
21,0	1,171	33,9	46,443	2,1534	4,3068	6,4602	8,6136	10,7670	12,9204	15,0738	17,2272	19,3806
20,5	1,166	33,0	45,210	2,2121	4,4242	6,6363	8,8484	11,0605	13,2726	15,4847	17,6968	19,9089
20,0	1,161	32,0	43,840	2,2813	4,5625	6,8438	9,1250	11,4063	13,6875	15,9688	18,2500	20,5313
19,5	1,157	31,2	42,744	2,3397	4,6795	7,0192	9,3590	11,6987	14,0384	16,3782	18,7179	21,0577
19,0	1,152	30,2	41,374	2,4172	4,8344	7,2527	9,6689	12,0861	14,5083	16,9205	19,3378	21,7550
18,0	1,143	28,4	38,908	2,5704	5,1408	7,7113	10,2817	12,8521	15,4225	17,9929	20,5634	23,1338
17,0	1,134	26,6	36,442	2,7444	5,4887	8,2331	10,9774	13,7218	16,4662	19,2105	21,9549	24,6992
16,0	1,125	24,8	33,976	2,9436	5,8871	8,8307	11,7742	14,7178	17,6613	20,6049	23,5484	26,4920
15,0	1,116	23,1	31,647	3,1602	6,3203	9,4805	12,6407	15,8009	18,0610	22,1212	25,2814	28,4415
14,0	1,108	21,5	28,455	3,3954	6,7907	10,1861	13,5814	16,9768	20,3721	23,7675	27,1628	30,5582
13,0	1,100	19,9	27,263	3,6683	7,3367	11,0050	14,6734	18,3417	22,0100	25,6785	29,3467	33,0151

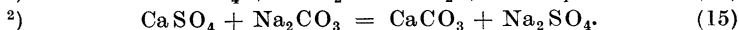
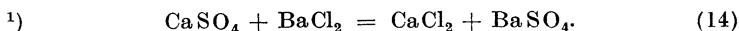
kohle sind durch die Behandlung mit Säure in Lösung gegangen. Man mißt mittels Pipette 200 ccm des Filtrates, entsprechend 20,0 g Knochenkohle, in ein Becherglas ab, erhitzt zum Kochen und setzt so lange unter Umschwenken und tropfenweise eine Lösung von Chlorbaryum hinzu, als noch ein Niederschlag erhalten wird. Alle vorhandene Schwefelsäure wird in Form von schwefelsaurem Baryum ausgefällt¹⁾. Es ist notwendig, diese Fällung in kochender Flüssigkeit auszuführen, damit das ausgeschiedene Baryumsalz eine körnige Beschaffenheit annimmt, sich schnell zu Boden setzt und infolgedessen gut abzufiltrieren ist. Nach vollständigem Absitzen des Niederschlages, bei sehr geringen Mengen nach mehrstündigem Stehen in der Wärme, filtrierte man die klare Flüssigkeit durch ein Filter von bekanntem Aschengehalt ab, während der weiße Niederschlag, soviel wie möglich, zunächst noch im Becherglase zurückgelassen wird.

Da das schwefelsaure Baryum bei seiner Fällung eine gewisse Menge anderer Salze, Chlorbaryum, Phosphate usw., mit sich niederreißt, welche durch einfaches Auswaschen mit heißem Wasser nur schwierig zu entfernen sind, so muß man den Niederschlag nochmals mit etwa 50 ccm Wasser und 10 ccm reiner Salzsäure aufkochen, um die erwähnten fremden Beimengungen zu lösen. Anderenfalls erhält man stets zu hohe Zahlen. Er wird dann erst vollständig auf das Filter gebracht, mit heißem Wasser gut ausgewaschen, gegläht und gewogen. Nach Abzug der Filterasche erhält man durch Multiplikation mit dem Faktor 0,5832 die dem Baryumsulfat entsprechende Menge Calciumsulfat oder Gips.

Beispiel 60. Aus 20,0 g Kohle wurden nach dem beschriebenen Verfahren 0,055 g schwefelsaures Baryum erhalten; $0,055 \times 0,5832 = 0,0321$ g Gips in 20,0 g Kohle; auf 100 berechnet: $0,0321 \times 5 = 0,16$ Proz. Gips.

Man entfernt im Raffineriebetriebe einen Gehalt von Gips aus der Knochenkohle durch Auskochen mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natrium (Soda). Es vollzieht sich dabei eine Umsetzung der betreffenden Verbindungen zu leicht löslichem, schwefelsaurem Natrium, welches durch Auswaschen mit Wasser entfernt wird, und kohlensaurem Calcium, welches bei der späteren Behandlung mit Salzsäure in Lösung geht²⁾.

Um die erforderliche Menge Soda zu berechnen, multipliziert man den Prozentgehalt der Knochenkohle an Gips mit dem Faktor 0,7786 und erhält als Produkt diejenige Menge Soda in Kilogrammen ausgedrückt, welche auf je 100 kg Knochenkohle beim Kochen derselben mit Wasser zugesetzt werden muß. Sie wird auf den Prozentgehalt der tatsächlich benutzten Chemikalien umgerechnet.



Beispiel 61. Zur Entfernung von 0,16 Proz. Gips würden demnach $0,16 \times 0,7786 = 0,125$ kg reine kalzinierte Soda (von 100 Proz.) auf je 100 kg Knochenkohle erforderlich sein.

Bei Verwendung einer Soda von nur 95,0 Proz. kohlen-saurem Natrium würde aber nach dem Ansatz:

$$\begin{aligned} 95,0 : 100 &= 0,125 : x, \\ x &= 0,131 \end{aligned}$$

der Zusatz auf 0,131 kg für je 100 kg Kohle zum Kochwasser zu erhöhen sein.

Da nach Versuchen von Stammer¹⁾ die so bewirkte Zersetzung des Gipses in der Knochenkohle immer nur unvollständig erfolgt, so ist es ratsam, in jedem Falle bei Anwendung der wie oben berechneten Menge Soda das erforderliche Quantum zu verdoppeln.

E. Bestimmung des Schwefelcalciums.

Wenn bei dem Zusammenbringen von Knochenkohle mit Salzsäure, wie z. B. bei der Bestimmung des kohlen-sauren Calciums, sich ein Geruch nach Schwefelwasserstoffgas bemerkbar macht, so ist er stets ein Beweis für das Vorhandensein von Schwefelcalcium in der Kohle. Die Salzsäure oder Chlorwasserstoffsäure und das Schwefelcalcium setzen sich zu Chlorcalcium und Schwefelwasserstoffgas um²⁾.

Die quantitative Bestimmung bedingt stets eine gleichzeitige Bestimmung des schwefelsauren Calciums. Indem man die Gesamtmenge des in der Knochenkohle enthaltenen Schwefels feststellt und von dieser diejenige Menge in Abzug bringt, welche in Form von schwefelsaurem Calcium vorhanden ist (beide als Baryumsulfat bestimmt), erhält man als Rest denjenigen Betrag an Schwefel, welcher als Schwefelcalcium in der Kohle zugegen war.

25,0 g lufttrockene, fein zerriebene Knochenkohle werden in einem Kochkolben mit etwa 1,0 g gepulvertem chlorsauren Kalium versetzt, mit heißem Wasser durchfeuchtet und unter den oben (bei der Gipsbestimmung) angegebenen Vorsichtsmaßregeln gegen etwaiges Überschäumen mit 100 ccm reiner konzentrierter Salzsäure übergossen³⁾. Schon in der Kälte beginnt diese das chlorsaure Kalium zu zersetzen; es entsteht freies Chlor⁴⁾, welches unter gleichzeitigem Zerfall von Wasser die Umwandlung des vorhandenen Schwefelcalciums zu schwefelsaurem Calcium bewirkt⁵⁾.

¹⁾ Stammer, Zuckerfabrikation, 2. Aufl., S. 681.

²⁾ $\text{CaS} + 2 \text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{S}.$ (16)

³⁾ Der Zusatz von Äther, um Überschäumen zu verhindern, darf nur ein ganz geringer sein, da sich aus diesem und dem frei werdenden Chlor entzündliche, leicht explosive Gasgemische bilden können.

⁴⁾ $\text{KClO}_3 + 6 \text{HCl} = \text{KCl} + 3 \text{H}_2\text{O} + 6 \text{Cl}.$ (17)

⁵⁾ $\text{CaS} + 4 \text{H}_2\text{O} + 8 \text{Cl} = 8 \text{HCl} + \text{CaSO}_4.$ (18)

Man erhitzt, hält 10 bis 15 Minuten in gelindem Sieden, verdünnt die entstandene Lösung mit Wasser und bringt sie ohne Verlust in einen 250-ccm-Kolben.

Nach dem vollständigen Abkühlen füllt man bis zur Marke mit destilliertem Wasser auf, schüttelt gut durch und filtriert durch ein ungenäßtes Faltenfilter in ein trockenes Gefäß. In 200 ccm dieser Lösung, entsprechend 20,0 g Kohle, fällt man die Schwefelsäure durch Chlorbaryum und verfährt genau in der bei der Gipsbestimmung angegebenen Weise. Man erhält so eine dem Gesamtgehalte an Schwefel entsprechende Menge schwefelsauren Baryums. Bringt man hiervon diejenige Menge in Abzug, welche dem gleichzeitig bestimmten Gips entspricht, so ergibt der Rest des Baryumsalzes, mit dem Faktor 0,3090 multipliziert, die Menge des vorhanden gewesenen Schwefelcalciums. Steht Bromwasser zur Verfügung, so kann man dieses an Stelle des chloresauren Kalis benutzen; es genügt hiervon ein Zusatz von einigen Kubikzentimetern, bis die Flüssigkeit gelb gefärbt ist.

Die Methode gibt völlig zufriedenstellende Ergebnisse, wenn der Gehalt an Schwefelcalcium ganz geringe Mengen nicht überschreitet.

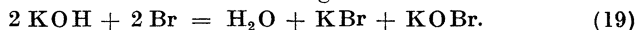
Bei Anwesenheit erheblicherer Mengen entweicht aber fast immer ein Teil des gebildeten Schwefelwasserstoffgases unzersetzt und die Analyse fällt somit fehlerhaft aus.

Aus diesem Grunde muß man sich stets vergewissern, ob bei der vorstehenden Behandlung der Kohle mit Salzsäure kein freies Schwefelwasserstoffgas auftritt; man prüft auf Geruch und mittels angefeuchteten Bleipapiers, mit welchem man die Öffnung des Kochkolbens kurze Zeit bedeckt hält. Es darf sich weder der bekannte Geruch des Gases noch eine Bräunung des feuchten Bleipapiers (durch Entstehung von Schwefelblei) zeigen. Treten diese Reaktionen ein, so ist eine neue Probe abzuwägen und die Oxydation des Schwefelcalciums durch Brom in alkalischer Flüssigkeit, wie nachstehend, vorzunehmen.

Man bringt zu den 25 g Knochenkohle im Kochkolben 10 ccm einer 25prozentigen schwefelsäurefreien Kalilauge¹⁾ und 10 bis 20 ccm Wasser setzt darauf so viel Bromwasser und etwas reines Brom hinzu, bis die Flüssigkeit deutlich danach riecht, erwärmt und macht sie durch allmählichen Zusatz von Salzsäure stark sauer²⁾. Man kocht nun 15 bis 20 Minuten lang, läßt erkalten, bringt die Flüssigkeit verlustlos in einen 250-ccm-Kolben und ver-

¹⁾ Ist die zu benutzende Lauge nicht schwefelsäurefrei, so stellt man den Gehalt derselben an Schwefelsäure fest, übersättigt zu diesem Zwecke 100 ccm mit Salzsäure nach starker Verdünnung mit Wasser und fällt mit Chlorbaryumlösung. Den auf 10 ccm entfallenden Betrag an schwefelsaurem Baryum bringt man dann demnächst nach der Wägung in Abzug und hält die Lauge für solche Bestimmungen vorrätig.

²⁾ Brom löst sich in Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Bromkalium und unterbromigsaurem Kalium:



fährt weiter genau, wie oben beschrieben. Auch hier bringt man schließlich 200 ccm des Filtrats zur Fällung.

Bei diesem Verfahren wird man niemals ein Entweichen von Schwefelwasserstoffgas wahrnehmen können¹⁾.

Beispiel 62. Aus 20,0 g Kohle sind nach der einen oder anderen dieser Methoden 0,094 g Baryumsulfat erhalten, während die gleiche Menge Kohle bei der Gipsbestimmung nur 0,055 g ergab. Die Differenz, $0,094 - 0,055 = 0,039$ g schwefelsaures Baryum, würde dem in der Kohle enthalten gewesenen Schwefelcalcium entsprechen. Durch Multiplikation dieser Zahl mit dem genannten Faktor: $0,039 \times 0,3090$ erhält man 0,0120 g Schwefelcalcium in 20,0 g Kohle, mithin in 100 g:

$$0,0120 \times 5 = 0,06 \text{ Proz. Schwefelcalcium.}$$

F. Bestimmung der organischen Stoffe.

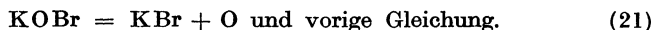
Die Bestimmung ist immer nur qualitativer Art, und ihr Nachweis in der Knochenkohle geschieht am einfachsten durch Kochen mit einer verdünnten Natron- oder Kalilauge. Nimmt diese hierbei eine braune Färbung an, so enthält die Kohle organische Stoffe, und zwar um so mehr, je dunkler die Lauge sich färbt. Eine gut gereinigte, wiederbelebte Knochenkohle darf die Lauge nicht bräunen.

Zu vergleichenden Bestimmungen bringe man 50 g der getrockneten und gepulverten Knochenkohle in eine Porzellanschale, übergieße mit 200 ccm Zehntelnormalnatronlauge²⁾ und wäge die Porzellanschale nebst Inhalt auf einer guten, größeren Wage; man kocht hierauf eine halbe Stunde, läßt erkalten und ersetzt bei nochmaligem Wägen das verdampfte durch Zugabe von Wasser bis zum ursprünglichen Gewicht. Nach dem Durchrühren wird durch ein Faltenfilter filtriert und die Farbe des Filtrats im Kolorimeter nach S. 156 bestimmt; man bezieht die Färbung auf 100 g Kohle.

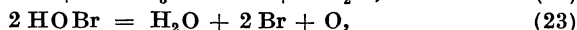
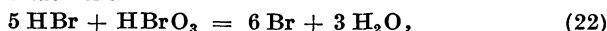
Wird die Lösung des letzteren erhitzt, so entsteht Bromkalium und bromsaures Kalium:



Die Lösung des unterbromigsauen Kaliums wirkt oxydierend unter Bildung von Bromid und Bromat:



Wird die Bromkalium, bromigsaaures und bromsaures Kalium enthaltende Lösung mit Salzsäure versetzt, so wirken die frei werdenden Säuren des Broms aufeinander ein:



und das freie Brom wirkt oxydierend:



¹⁾ Rössing, Zeitschr. f. analyt. Chemie 41, 610.

²⁾ Siehe Anhang.

Beispiel 63. Das Filtrat von 50 g einer wie angegeben behandelten Knochenkohle erfordert bei Benutzung eines Farbglases (Farbe 50) eine Einstellung auf 10 mm an der Skala des Farbmessers. Demnach $\frac{50}{10} = 5$ und $5 \times 2 = 10$ Farbe. Eine andere Kohle ergab eine Einstellung von 25 mm, demnach $\frac{50}{25} = 2$ und $2 \times 2 = 4$ Farbe.

G. Bestimmung der Entfärbungskraft.

Zur Bestimmung der entfärbenden Kraft der Knochenkohle dient das S. 156 u. f. beschriebene Farbenmaß von Stammer.

Man löst zunächst eine beliebige Menge eines dunkeln Dicksaftes oder Ablaufes, etwa 200 bis 250 g zu 1000 ccm, und bestimmt die Farbe der Lösung. Die zu prüfende Kohle wird, wenn tunlich, in frisch ausgeglühtem Zustande, anderenfalls bei 140° C getrocknet, zu der Bestimmung verwendet; es muß dabei die Körnung bei den verschiedenen Kohlen, deren Entfärbungskraft bestimmt und verglichen werden soll, möglichst eine gleiche sein.

Man übergießt in einer Porzellanschale 100 g der zu prüfenden Kohle mit 400 ccm obiger Lösung und bestimmt durch Wägung das Gesamtgewicht der gefüllten Schale. Der Inhalt wird hierauf zum Sieden erhitzt und 5 Minuten lang im Kochen erhalten. Nach vollständigem Erkalten wird, um die Konzentration der Lösung wieder auf die vorherige Stärke zu bringen, die Schale abermals auf die Wage gebracht und das beim Kochen verdampfte Wasser genau ersetzt. Nachdem der Inhalt gut gemischt und filtriert ist, bestimmt man die Farbe abermals. Der Unterschied zwischen den beiden Farbenzahlen entspricht der durch die Kohle bewirkten Entfärbung, und wird auf 100 der ursprünglichen Farbe berechnet.

Beispiel 64. 200 g eines Dicksaftes, auf 1 Liter verdünnt, gaben eine Lösung von 24,2 Farbe.

Nach der Behandlung der Lösung mit einer „neuen“, noch nicht gebrauchten Knochenkohle in vorstehend beschriebener Weise wurde die Farbe zu 3,5 bestimmt. Die Entfärbung betrug mithin:

$$24,2 - 3,5 = 20,7$$

und auf 100 der ursprünglichen Farbe berechnet:

$$\begin{aligned} 24,2 : 20,7 &= 100 : x, \\ x &= 85,5 \text{ Proz.} \end{aligned}$$

H. Bestimmung der Phosphorsäure.

Siehe darüber unter 4 B. im Abschnitt „Künstliche Düngemittel“.

Zusammenstellung der Analyseergebnisse.

Beispiel 65. Die Analyse einer lufttrockenen Knochenkohle lieferte, wie vorstehend nach A. bis E. untersucht, folgende Werte:

10,26	Proz.	Kohlenstoff,
8,37	„	kohlensaures Calcium,
0,16	„	schwefelsaures Calcium (Gips),
0,06	„	Schwefelcalcium,
0,35	„	Sand und Ton,
7,20	„	Wasser,
73,60	„	Rest (Phosphate usw.).
<hr/>		
100,00	Proz.	

Die Berechnung auf Trockensubstanz oder wasserfreie (bei 140° C getrocknete) Kohle geschieht, unter Zugrundelegung der aus dem Wassergehalt sich ergebenden Zahl für Trockensubstanz (100,0 – 7,20 = 92,80 Proz.), nach dem Ansatz:

$$92,80 : 10,26 \text{ Proz. Kohlenstoff} = 100 : x \text{ Proz. Kohlenstoff,}$$

$$x = 11,06 \text{ Proz. Kohlenstoff.}$$

In gleicher Weise, auch für die übrigen Stoffe umgerechnet, würde die Analyse in nachstehender Form abzugeben sein:

„Die untersuchte Knochenkohle enthielt im wasserfreien Zustande (bei 140° C getrocknet):

11,06	Proz.	Kohlenstoff,
9,02	„	kohlensaures Calcium,
0,17	„	schwefelsaures Calcium
0,06	„	Schwefelcalcium,
0,38	„	Sand und Ton,
79,31	„	Rest (Phosphate usw.).
<hr/>		
100,00	Proz	

Feuchtigkeitsgehalt im ungetrockneten Zustande 7,2 Proz.“

Neue Knochenkohle unterscheidet sich von bereits gebrauchter häufig schon durch den höheren Sandgehalt (über etwa 1 Proz.) und entsprechend höheren Kohlenstoffgehalt (über etwa 10 oder 11 Proz.). Färbung der Abkochungen mit verdünnter Natronlauge und Salzsäure letztere aber nur bei nachgewiesener Abwesenheit zufälliger Beimengungen von Eisenteilen, deuten auf bereits gebrauchte Kohle. Ferner ist die aus neuer Kohle gebrannte Asche rein weiß, die aus gebrauchter gelb bis braun.

III.

Wasser.

Allgemeines.

Das in der Natur sich vorfindende, beim Betriebe der verschiedenen Gewerbe und Industriezweige benutzte Wasser ist niemals rein im chemischen Sinne. Beim Fließen in und auf der Erde mit löslichen Stoffen aller Art zusammentreffend, nimmt es, je nach deren Löslichkeitsverhältnissen, mehr oder weniger von ihnen auf und wird dadurch in bezug auf seinen Wert und seine Brauchbarkeit für viele Verwendungen ungünstig beeinflusst.

Man pflegt zwischen hartem und weichem Wasser zu unterscheiden und nennt ein hartes Wasser ein an aufgelösten mineralischen Stoffen, im besondern an Calcium- und Magnesiumsalzen reiches, ein weiches ein an diesen Salzen armes Wasser.

Die Aufnahme solcher festen, mineralischen Substanzen findet teils durch direkte Auflösung, teils durch Vermittelung der in Wasser gelösten Kohlensäure statt, indem lösliche Bicarbonate, sogenannte doppelkohlensaure Salze, entstehen. Wässer, deren Härte durch solche Verbindungen verursacht wird, trüben sich beim Erwärmen; die eine Hälfte der in jenen Salzen vorhandenen Kohlensäure, welche lockerer gebunden ist, spaltet sich wieder ab und läßt einfachkohlensaure Salze zurück, welche, in Wasser unlöslich, sich in fester Form ausscheiden und dadurch jene Trübung hervorrufen.

Die Art der Verwendung von Wasser in den Zuckerfabriken ist im wesentlichen eine zweifache; man bedarf Speisewasser für die Dampfkessel und sogenanntes Betriebswasser. Ein zum Speisen der Kessel dienendes Wasser soll möglichst weich sein, d. h. beim Eindampfen nur wenig feste Rückstände (Kesselstein) hinterlassen. Abgesehen von der Menge ist die Zusammensetzung dieser festen Rückstände zu beachten, namentlich sind Wässer mit hohem Gipsgehalt äußerst nachteilig, da sich beim Verdampfen gipshaltigen Wassers der Kesselstein vorzugsweise in Form äußerst fester und harter Krusten an die Kesselwandungen anlegt. Wässer mit bedeutendem Gehalt an kesselsteinbildenden Stoffen müssen

durch Zusatz geeigneter Fällungsmittel von diesen tunlichst befreit und vor dem Eintritt in die Kessel gereinigt werden.

Schwefelwasserstoff, Säuren (in Moor- oder Grubenwässern), Fette und Ammoniak (in Kondensationswässern) sind den Speisewässern ebenfalls fernzuhalten und schädigen die Kessel oder die Armaturen.

Auch das Betriebswasser, welches zum Auslaugen der Rübenschnitzel, zum Löschen und Waschen des Scheidekalkes, zum Abfüßen der Pressen und Filter, zur Kondensation usw. gebraucht wird, muß ebenfalls möglichst rein, weich, hauptsächlich frei von Gips und zugleich von Alkalisalzen sein. Ein an organischen, faulenden oder fäulnisfähigen Stoffen reiches Wasser kann schon bei der Diffusion Zersetzungen hervorrufen. In Raffineriebetrieben, wo Knochenkohle noch zur Anwendung kommt, bringt ein größerer Gehalt an Gips hier insofern Nachteile, als infolgedessen die Kohle der Filter gipshaltig werden und Anlaß zu späterer Bildung von Schwefelcalcium bieten kann. Die leicht löslichen und durch Zusätze irgendwelcher Art nicht zu beseitigenden Alkaliverbindungen bewirken beim Verbleib in den Säften demnächst eine vermehrte Melassebildung und bei sehr reichlichem Vorkommen leicht einen erhöhten Salzgehalt in den fertigen Zuckern.

Die in Frage kommenden Wässer sind entweder Flußwässer oder Quellwässer (Brunnenwässer). Das Flußwasser enthält in den meisten Fällen bedeutend weniger feste Stoffe als das Quellwasser, da sich die obenerwähnte Ausscheidung kohlenaurer Salze bereits bei der längeren Berührung mit der Luft, beim Fließen des Wassers vollzieht. Es ist aus diesem Grunde im allgemeinen dem Quellwasser vorzuziehen; doch findet es sich bisweilen durch Abflüsse aus bewohnten Orten oder Fabriken derartig durch organische und andere Stoffe verunreinigt, daß es nicht ohne Nachteile in Zuckerfabriken zu verwenden ist. Ein gutes, allen Ansprüchen genügendes Wasser soll bei einem geringen Gehalte an festen, mineralischen Substanzen zugleich möglichst frei sein von gelösten organischen Stoffen und deren Zersetzungsprodukten, von Salpetersäure, salpêtriger Säure und Ammoniak.

Wenn auch die letztgenannten Verbindungen, wo sie nicht in ausnahmsweise größeren Mengen auftreten, nachteilige Wirkungen im Laufe der Fabrikation schwerlich ausüben, so daß eine Bestimmung in den meisten Fällen unterbleiben kann, so ist doch der Vollständigkeit halber neben den hier wichtigeren Untersuchungsmethoden auch eine Beschreibung der bezüglichen Reaktionen und Untersuchungen im nachstehenden hinzugefügt worden. Es kann immer nur von Wert sein, die genaue und vollständige Zusammensetzung des Wassers, welches für den Gebrauch und den Betrieb der Fabrik zur Verfügung steht, feststellen und übersehen zu können.

Im Gegensatz zu diesen, in den Zuckerfabriken als Gebrauchswasser dienenden natürlichen Wässern verlassen den Betrieb die sogenannten Abwässer, welche, besonders reich an fäulnisfähigen Stoffen, Kalk usw., beim Einleiten in Flußläufe diese mehr oder weniger stark verunreinigen und hierdurch der Fischzucht, den landwirtschaftlichen und technischen Betrieben, welche ihrerseits dieses Flußwasser als Gebrauchswasser zu benutzen genötigt sind, erheblichen Schaden zuzufügen imstande sind.

Ebenso wichtig wie die eingehende, sachgemäße Untersuchung der Wässer ist die richtige Probenahme, gegen deren Grundregeln vielfach verstoßen wird. Handelt es sich hierbei um ein verhältnismäßig reines Fluß- oder Brunnenwasser, welches besonderen Einflüssen von Fabrikabwässern und landwirtschaftlichen Betrieben (Ställen, Jauchegruben usw.) nicht unterliegt, so ist die Probenahme an sich nicht schwierig. Man füllt die Sammelgefäße, wozu gut gereinigte Glasflaschen mit eingeschliffenen Glasstopfen dienen, indem man sie, unter Vermeidung der staubigen Oberfläche wie des schlammigen Grundes, in das zu untersuchende Wasser eintaucht und nach dem Füllen wieder entleert, mehrmals mit dem Wasser umschwenkt und hierauf erst endgültig füllt. Soll das Wasser aus einem Brunnen entnommen werden, so läßt man das Wasser durch anhaltendes Pumpen zunächst ablaufen und füllt dann die erst später abfließenden Mengen ein. Will man die Probe aus verschiedenen Tiefen des Flusses oder des Sammelbehälters entnehmen, so verschließt man die Sammelflasche mit einem reinen, doppelt durchbohrten Kautschukstopfen, durch dessen eine Öffnung ein bis fast auf den Boden der Flasche reichendes Glasrohr, durch dessen andere Öffnung ein kürzeres, mit der unteren Fläche des Stopfens genau abschließendes Glasrohr steckt. Das obere Ende des ersteren ist ziemlich dicht über dem Kautschukstopfen befindlich; das obere Ende des kürzeren Rohres verbindet man mit einem hinreichend langen Gummischlauch, dessen anderes Ende durch einen Quetschhahn geschlossen wird. Mit Hilfe eines starken Bindfadens befestigt man um Flaschenhals und Flasche ein feststehendes Gewicht (Stein oder anderes); ein anderer langer Bindfaden dient zum Festhalten der Flasche. Man läßt nun bei geschlossenem Quetschhahn die Flasche in das Wasser bis zur gewünschten Tiefe hinab und durch Öffnen des Quetschhahnes jetzt das Wasser einströmen. Nach Füllung zieht man die Flasche schnell herauf und schließt sie mit dem Glasstopfen. Alle Wasserproben werden dann tunlichst schnell zur Untersuchung gebracht.

Schwieriger gestaltet sich eine richtige Probenahme bei Schmutzwässern, da die entnommenen Proben dem wirklichen Durchschnitt des betreffenden Wassers entsprechen sollen. Am besten überläßt man die Probenahme in solchen Fällen einem Sachverständigen, namentlich dann, wo es sich um behördliche Untersuchungen handelt. Es ist dabei in Rücksicht zu ziehen, ob die Verschmutzung des

Wassers eine gleichbleibende oder tage- oder stundenweis wechselnde ist, und ob es sich um gleichartige oder ungleichartige Verunreinigung handelt. Ist die Einmündungsstelle des verunreinigenden Wassers in den Flußlauf erkennbar, so entnehme man Proben oberhalb und unterhalb dieser Stelle, um einen Vergleich zwischen reinem und verunreinigtem Wasser zu erhalten. In den Fabriken, welche selbst solche Abwässer in öffentliche Flußläufe auslassen, ist die Entnahme und Untersuchung dieser Abwässer direkt geboten.

Ausführung der Untersuchungen.

Wenn das zu untersuchende Wasser vollständig klar ist, so kann es ohne weiteres zu den verschiedenen Bestimmungen abgemessen werden; finden sich dagegen, wie gewöhnlich, trübende (suspendierte) Stoffe, Niederschläge oder sonstige Verunreinigungen, so muß man für die meisten Bestimmungen es vorher filtrieren. Die auf dem Filter verbleibenden Rückstände sucht man, ihrer Abstammung nach, tunlichst zu bestimmen; wenn erforderlich, auch ihre Menge. Im letzteren Falle filtriert man je nach der Menge der trübenden Stoffe ein genau abgemessenes Quantum Wasser, ein Liter oder mehr, und verwendet ein bei 100 bis 110° C getrocknetes, wogegenes Filter, dessen Mehrgewicht nach dem Filtrieren und abermaligem Trocknen ermittelt wird.

Wenn notwendig, verbrennt man sodann Filter und Inhalt im Platinschälchen, glüht bis zur völligen Veraschung, befeuchtet, um etwa entstandenes Calcium- bzw. Magnesiumoxyd wieder an Kohlensäure zu binden, den Glührückstand mit einigen Tropfen einer Lösung von reinem, kohlensaurem Ammon, trocknet, glüht gelinde und wägt wieder.

Man erhält auf diese Weise die Menge des anorganischen und des organischen Anteils der die Trübung verursachenden Stoffe.

Ist die Trübung durch aufgeschwemmte, feine Tonteilchen verursacht, welche leicht mit durch das Filter gehen, so läßt man das Wasser einige Tage ruhig stehen, zieht die klarer gewordene Flüssigkeit mittels eines Hebers von dem Bodensatze ab und filtriert sie dann erst.

Man unterwirft das filtrierte Wasser zunächst einer
qualitativen Vorprüfung,

um über die ungefähre Beschaffenheit sich zu vergewissern und danach auch die zu den einzelnen quantitativen Bestimmungen erforderlichen Mengen bemessen zu können. Man prüfe auf

Farbe und Klarheit. Mehr oder weniger gelbe Färbung deutet meistens auf viel gelöste organische Stoffe, wenn nicht Eisenoxyd in größerer Menge zugegen und durch Kohlensäure in Lösung gehalten ist. In letztem Falle trübt sich das Wasser rasch, auch nach dem Filtrieren tritt wieder Trübung ein unter Bildung und

Abscheidung von Eisenoxydhydrat, solange bis das Wasser nur noch geringe Mengen davon in Lösung zu halten vermag.

Geruch und Geschmack. Natürliche reine Wässer sind geruch- und geschmacklos. Abwässer sind, wenn sie nicht lediglich anorganische Bestandteile enthalten, oft übelriechend von Schwefelwasserstoff. Deutlicher tritt der Geruch beim Erwärmen auf; um neben dem Geruch von Schwefelwasserstoff einen etwa noch besonderen anderen Geruch erkennen zu können, versetze man eine Probe des Wassers mit etwas Kupfersulfatlösung, wodurch Schwefelkupfer gefällt und dadurch der Schwefelwasserstoff beseitigt wird.

Zuweilen lassen sich manche Stoffe besser durch den Geruch als durch chemische Mittel erkennen.

Reaktion. Man prüft mit empfindlichem neutralen und roten Lackmuspapier, welches man 15 Minuten in einer Probe des Wassers liegen läßt. Reine natürliche Wässer reagieren meist neutral; eine alkalische Reaktion wird durch Alkalicarbonate hervorgerufen und nach dem Kochen des Wassers noch verstärkt, wenn diese Stoffe als Bicarbonate in Lösung waren. Der hierdurch geführte Nachweis dieser Stoffe ist wichtig für die spätere Berechnung der Zusammensetzung des Wassers. Eine saure Reaktion deutet auf Humussäure oder Kohlensäure; in letzterem Falle setzen sich beim Erwärmen des Wassers an der Gefäßwandung viel Gasbläschen an, welche bei anhaltender Erwärmung verschwinden. Gewöhnlich sind solche Wässer auch hart.

Bei verunreinigten Wässern ist stark alkalische Reaktion meist von Ätzkalk und Ammoniak herrührend, eine saure von Metallsulfaten oder freien Säuren.

Härte. Etwa 50 ccm werden in einem Kölbchen erhitzt und 10 bis 15 Minuten im Kochen erhalten. Entsteht dadurch eine starke Trübung, so enthält das Wasser reichliche Mengen von zweifachkohlenurem Calcium bzw. Magnesium gelöst. Beim Kochen verlieren diese Salze die Hälfte ihrer Kohlensäure und unlösliche, einfachkohlenure Verbindungen scheiden sich aus. Ein Zusatz von Salzsäure löst, unter stürmischem Aufbrausen der freiwerdenden Kohlensäure, die entstandene Trübung sofort auf.

Schwefelsäure. In der sauren Flüssigkeit vom vorigen Versuch ruft ein Zusatz von Chlorbaryumlösung bei Gegenwart von Sulfaten einen Niederschlag von schwefelsaurem Baryum hervor, welcher in seiner größeren oder geringeren Stärke dem vorhandenen Gehalt an Sulfaten, zumeist schwefelsaurem Calcium oder Gips, entspricht.

Kalk. Zu einer neuen Wasserprobe fügt man eine Lösung von oxalsaurem Ammon. Die Entstehung eines stärkeren oder schwächeren Niederschlages von oxalsaurem Calcium gibt Aufschluß über die Gesamtmenge der vorhandenen Kalksalze.

Chlor. Schließlich prüft man eine dritte Probe auf vorhandene Chlorverbindungen, indem man nach Zusatz von etwas Salpetersäure einige Tropfen einer Lösung von Silbernitrat hinzufügt. Bei schwachem Chlorgehalt entsteht eine Trübung, bei starkem eine flockige Fällung von Silberchlorid.

Ein sehr starker Niederschlag deutet auf Verunreinigung durch Abflüsse aus Kochsalz oder Chlorkalium verarbeitenden Fabriken oder auf eine Verbindung mit unterirdischen Steinsalzablagerungen.

Sind die ersterwähnten Niederschläge sehr erheblich, so hat man ein hartes, anderenfalls ein weiches Wasser vor sich; im letzteren Falle hat man die für die quantitativen Bestimmungen abzumessenden Wassermengen tunlichst groß zu nehmen.

Zu den im nachstehenden beschriebenen, quantitativen Bestimmungen der mineralischen Stoffe verwendet man nur filtriertes, ganz klares Wasser.

A. Bestimmung des Abdampfrückstandes oder festen Gesamtrückstandes.

In einer gewogenen, etwa 100 bis 150 ccm fassenden Porzellan- oder Quarzglasschale, oder besser in einer Platinschale von gleicher Größe verdampft man auf einem Wasserbade 500 bis 1000 ccm des zu untersuchenden Wassers.

Die dazu bestimmte Menge ist vorher in einem Kolben abzumessen und wird in kleinen Anteilen, allmählich und verlustlos in die Schale eingegossen. Die letzten Reste werden aus dem Kolben mit destilliertem Wasser nachgespült, den trockenen Rückstand läßt man bis zur Gewichtsbeständigkeit (etwa 2 bis 3 Stunden) bei einer Temperatur von 110 bis 120° C im Trockenschranke stehen, sodann im Exsikkator erkalten und wägt. Die ermittelte Zunahme gegen das Gewicht der leeren Schale ist gleich der Summe der vorhandenen festen Stoffe¹⁾.

Man achte darauf, daß das Verdampfen an einem staubfreien Orte vor sich gehe, die Schale fülle man nie höher, als etwa zu drei Viertel ihres Inhalts.

Bei sehr weichen, also wenig Rückstand hinterlassenden Wässern verdampft man eine entsprechend größere Menge, 2 oder 3 Liter und mehr. Der Gesamtrückstand sei nicht zu gering — nicht unter 0,5 g —, anderenfalls erhält man bei den weiter damit vorzunehmenden Einzelbestimmungen zu kleine Mengen und damit weniger zuverlässige Ergebnisse.

¹⁾ Da die Berechnung und Zusammenstellung erst nach der Ausführung aller Einzelbestimmungen möglich, so sind die betreffenden Beispiele sämtlich am Schlusse dieses Abschnittes vereinigt.

B. Bestimmung der mineralischen Stoffe und des Glühverlustes.

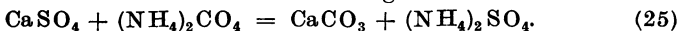
Der gewogene Abdampfrückstand wird schwach geglüht (nicht über „dunkle Rotglut“ hinausgehend), bis die organischen Stoffe vollständig verbrannt sind und der Rückstand eine weiße Farbe angenommen hat. Man prüfe hierbei in den Fällen, wo in der Vorprüfung (S. 104) eine erhebliche Menge von Chlor nachgewiesen ist, mit einem Stückchen angefeuchteten blauen Lackmuspapiers, welches man über die Schale hält, ob sich stark saure Dämpfe entwickeln, welche die blaue Lackmusfarbe dauernd röten. Tritt diese Reaktion in starkem Maße ein und läßt ein mit Silbernitratlösung befeuchteter Glasstab, den man, ohne daß ein Tropfen abfällt, über die Schale hält, einen käsigen, in Ammoniak löslichen Niederschlag von Chlorsilber erkennen, so kann man von einem weiteren Glühen und der Bestimmung der Mineralstoffe des Glühverlustes und der Kohlensäure als mit erheblichen Fehlerquellen behaftet absehen.

Das Auftreten solcher Salzsäuredämpfe läßt auf die Gegenwart von Chlormagnesium schließen.

Nach dem Erkalten fügt man zu dem Rückstande etwas kohlen-säurehaltiges Wasser¹⁾ (welches man durch anhaltendes Einleiten von Kohlensäuregas in kaltes, destilliertes Wasser herstellte), um etwa durch das Glühen des Rückstandes entstandene Oxyde der Erdalkalien in Kohlensäuresalze zurückzuführen, trocknet ein, glüht nochmals schwach, läßt in einem Exsikkator erkalten und wägt abermals. Der Unterschied zwischen den hier erhaltenen Zahlen und dem vorher ermittelten Gewichte des Abdampfrückstandes ergibt die Menge des Glühverlustes und der mineralischen Stoffe. Es ist erforderlich, die Behandlung mit kohlen-säurehaltigem Wasser zu wiederholen, und man schreibt das Gewicht endgültig erst dann auf, wenn die beiden letzten Wägungen miteinander übereinstimmen.

Dieser so erhaltene „Glühverlust“ ist nicht als „organische Substanz“ zu bezeichnen, da er neben dieser zugleich aus dem chemisch gebundenen Wasser, aus den Zersetzungsprodukten etwa vorhandener Salpetersäure, salpetriger Säure und anderer Körper sich zusammensetzt, sein Betrag stimmt daher fast niemals

¹⁾ Das früher zu diesem Zwecke benutzte kohlen-säure Ammon ist ungeeignet, da es zu Zersetzungen der vorhandenen Mineralstoffe führen kann. Es werden nämlich die Sulfate des Calciums und Magnesiums dadurch in Carbonate verwandelt unter Verlust der Schwefel-säure, welche als Ammonsalz sich verflüchtigt:



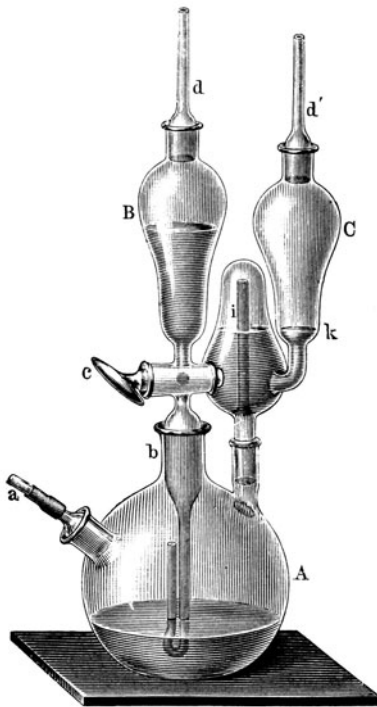
Vgl. Rössing, „Über die Anwendbarkeit des kohlen-säuren Ammons in der Wasseranalyse“. (Zeitschr. f. analyt. Chemie 1897, S. 359.)

mit der Menge der direkt ermittelten organischen Stoffe überein und wird aus diesem Grunde bei der Zusammenstellung der Untersuchungsergebnisse stets nur unter obiger Bezeichnung aufgeführt

C. Bestimmung der Kohlensäure.

Die Kohlensäure findet sich im Wasser in drei verschiedenen Formen: frei, halb gebunden und ganz gebunden. Die Bestimmung der in den beiden erstgenannten Formen vorhandenen Menge hat für den vorliegenden Zweck keine Wichtigkeit, sie verflüchtigt sich beim Eindampfen des Wassers vollständig und in dem wie oben behandelten Glührückstande verbleibt nur die zu einfachkohlensauren Salzen gebundene Kohlensäure.

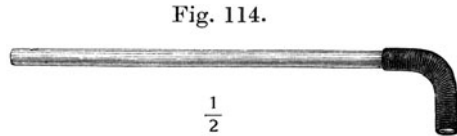
Fig. 113.



Zu deren Bestimmung benutzt man zweckmäßig den verbesserten Geißlerschen Apparat, wie ihn Fig. 113 zeigt. Die in dem Glührückstande enthaltenen Kohlensäuresalze werden in diesem Apparate durch eine stärkere Säure zersetzt; die Kohlensäure entweicht und der dadurch entstehende Gewichtsverlust wird durch vor- und nachherige Wägung ermittelt. Der Apparat besteht im wesentlichen aus drei Teilen: dem Glaskölbchen *A*, dem Säurebehälter *B* und dem Trockengefäß *C*. *B* und *C* sind in *A* luftdicht eingeschliffen; *B* trägt an seinem unteren, in *A* befindlichen Ende ein offenes, nach oben gebogenes Glasröhrchen, durch welches beim Öffnen des Glashahnes *c* die zersetzende Säure zu dem Kolbeninhalt tritt. *C* ist bestimmt, etwas reine konzentrierte Schwefelsäure aufzunehmen, welche vermöge ihrer wasseranziehenden Eigenschaft dem in *A* entwickelten, durch den oben offenen Röhrenstopfen *d'* austretenden Kohlensäuregase jede Spur von etwa mitgerissener Feuchtigkeit nimmt.

Beim Gebrauch des Apparates entfernt man zunächst *B* und *C* und bringt mittels eines kleinen Trichters den geglühten und gewogenen und mit sehr wenig Wasser aufgeweichten Inhalt der Schale (S. 305), also den gesamten Glührückstand des Wassers, in das Kölbchen *A*. Zum Loslösen und Abreiben der oft fest an-

haftenden Teile des Rückstandes bedient man sich mit Vorteil eines in der von Fig. 114 angegebenen Weise gebogenen und an einem Ende mit einem kurzen Gummischlauch überzogenen Glasstabes. Man bemißt den Wasserzusatz derartig sparsam, daß das Kölbchen nach dem völligen Einspülen des Abdampfrückstandes nicht höher als zu einem Viertel gefüllt ist. In den Aufsatz *C* gibt man alsdann nach Abnahme des Stopfens *d'* so viel konzentrierte Schwefelsäure, wie aus der Figur ersichtlich; das Gefäß *B* endlich wird mit Salzsäure gefüllt, indem man *d* entfernt, den Hahn *c* schließt und die Säure vorsichtig etwa bis zu der auf der Figur angegebenen Höhe oben eingießt. Sämtliche eingeschliffenen Stellen werden mit einer Spur Fett bestrichen, worauf *B* und *C* eingefügt und unter leichtem Drehen festgesetzt werden.



So hergerichtet, wird der Apparat mit seiner ganzen Füllung ohne Verzug genau gewogen.

Sobald man nun den Hahn *c*, welcher sehr leicht gehen muß, vorsichtig dreht und um einen sehr geringen Betrag öffnet, fließt aus *B* ein kleiner Teil Salzsäure in den Kolben *A* und bewirkt sofort eine Zersetzung der hier befindlichen Kohlensäuresalze. Das entwickelte Gas tritt durch die beiderseits offene Röhre *i* in den Aufsatz *C*, drängt sich in kleinen Blasen durch die Schwefelsäure und entweicht aus *d'*, nachdem es alle aus *A* mitgerissene Feuchtigkeit an die Schwefelsäure abgegeben. Nimmt die Gasentwicklung ab, während man die Flüssigkeit in *A* durch sanftes Bewegen des Apparates fortwährend mischt und aufrührt, so läßt man so lange neue Salzsäure hinzutreten, bis völlige Zersetzung erreicht ist und keine Gasblasen mehr die Schwefelsäure durchstreichen. Jetzt erhitzt man *A* vorsichtig über einer sehr kleinen Flamme bis fast zum Sieden seines Inhalts, um dadurch auch noch die von der Flüssigkeit gelöste Kohlensäure auszutreiben, und saugt sodann, nachdem man den Gummiverschluß *a* von dem Röhrenstopfen abgenommen, mittels eines längeren, an *d'* angebrachten, dünnen Gummischlauches so lange Luft durch den Apparat, bis der scharfe, säuerliche Geschmack der Kohlensäure verschwunden, sie mithin vollständig aus dem Apparate verdrängt ist.

Das Ansaugen muß sehr behutsam geschehen; die Schwefelsäure darf den Stopfen *d'* nie erreichen, da anderenfalls leicht Anteile derselben in den Gummischlauch gelangen, wodurch unvermeidlich Gewichtsverluste eintreten würden.

Nachdem dann der Schlauch von *d'* entfernt, der Gummiverschluß bei *a* wieder aufgesetzt ist, wird der Apparat nach dem Erkalten gewogen; der Gewichtsunterschied entspricht der in dem Gesamtückstande vorhanden gewesenen Menge Kohlensäure.

D. Bestimmung der Kieselsäure, des Eisenoxyds und der Tonerde, des Calcium- und des Magnesiumoxyds.

Nach Beendigung der Kohlensäurebestimmung nimmt man den Apparat sorgfältig auseinander, spült diejenigen Teile von *B* und *C*, welche mit der in *A* befindlichen Lösung in Berührung kamen, mit destilliertem Wasser mittels einer Spritzflasche in ein Becherglas ab, gießt den Inhalt des Kölbchens *A* verlustlos in eine Porzellanschale und dampft die Lösung unter allmählichem Zusatz der erwähnten Waschwässer auf dem Wasserbade vollständig ein, bis der Rückstand staubtrocken erscheint. Alsdann trocknet man im Trockenschranke bei etwa 120° noch 2 Stunden.

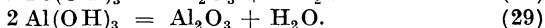
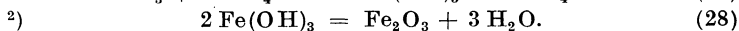
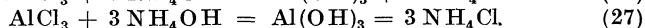
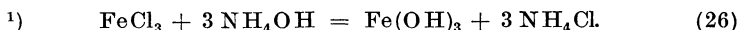
Nach dem Erkalten durchfeuchtet man ihn gleichmäßig mit Salzsäure, fügt zu der halbflüssigen Masse nach etwa 15 Minuten 50 bis 60 ccm heißes Wasser, erwärmt kurze Zeit auf dem Wasserbade und filtriert sodann über ein kleines Filter von bekanntem Aschengehalte die durch diese Behandlung unlöslich gewordene Kieselsäure ab, welche auf dem Filter mit heißem, destilliertem Wasser so lange ausgewaschen wird, bis ein Tropfen der ablaufenden Flüssigkeit auf Zusatz von Silbernitratlösung keine Trübung mehr gibt.

Dann trocknet man den Niederschlag, glüht ihn in einem Porzellantiegel oder Platinschälchen und wägt.

Das Filtrat nebst Waschwasser wird in einem kleinen Becherglase zur Bestimmung des Eisenoxyds und der Tonerde bis nahe zum Sieden erwärmt, vorsichtig mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion versetzt und so lange erhitzt, bis der Geruch nach Ammoniak wieder gänzlich verschwunden ist. Die heiße Flüssigkeit wird dann sofort von dem ausgeschiedenen Niederschlage, der aus den Oxydhydraten des Eisens und Aluminiums besteht, durch Filtrieren getrennt¹⁾.

Man fängt das Filtrat in einem Becherkolben auf, welches mit einer Marke für 250 ccm versehen ist, wäscht den erhaltenen Niederschlag auf dem möglichst klein zu wählenden Filter mit heißem Wasser mehrmals aus, bis ein Tropfen des Filtrats auf Platinblech keinen glühbeständigen Rückstand mehr hinterläßt, bringt das Filter mit Inhalt in ein Platinschälchen, verbrennt, glüht und wägt; das erhaltene Gewicht entspricht nach Abzug der Filterasche dem Gehalte an Eisenoxyd und Tonerde²⁾. Eine Trennung derselben hat für den vorliegenden Zweck keinen praktischen Wert.

Das in dem Becherkolben befindliche Filtrat dient zunächst zur Bestimmung des Calciumoxyds. Zu diesem Zwecke wird die Flüssigkeit mit etwas Essigsäure angesäuert, sodann siedend heiß und unter fortwährendem, vorsichtigem Umschwenken mit einer



Lösung von oxalsaurem Ammon so lange versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht¹⁾. Man läßt alsdann erkalten, füllt mit destilliertem Wasser bis zur Marke, schwenkt zur Durchmischung den Kolbeninhalt vorsichtig mehrmals um und läßt den Niederschlag — oxalsaures Calcium — sich absetzen, was nach genügendem Zusatz des Fällungsmittels schnell und vollständig vor sich geht. Ist die Menge des Niederschlages sehr erheblich, so benutzt man zum Abfiltrieren desselben ein vorher getrocknetes und gewogenes Filter (S. 257)

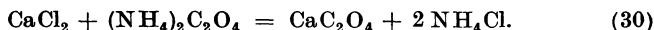
Man muß ein sehr gutes und dichtes Filtrierpapier wählen, da anderenfalls die Flüssigkeit leicht trübe durch das Filter läuft.

Nachdem man das Filter trocken in den Glastrichter eingedrückt hat, bringt man in üblicher Weise die ganze Flüssigkeit zur Filtration, erst mit den letzten Anteilen den Niederschlag aufs Filter spülend. Das Filtrat stellt man für die Bestimmung der Magnesia zurück; das Filter selbst kommt auf ein anderes Gefäß, und nachdem man mit Spritzflasche und Federfahne auch noch die letzten, dem Becherkolben anhängenden Reste des Kalkniederschlages sorgfältig auf dem Filter gesammelt hat, wird mit heißem Wasser so lange ausgewaschen, bis ein Tropfen des Waschwassers auf einem Platinblech ohne glühbeständigen Rückstand verdampft. Die Waschwässer können ohne weiteres entfernt werden, das Filter mit Inhalt wird zuerst im Trichter, dann im Filtertrockengläse im Trockenschranke genau bei 100° C bis zur Gewichtsbeständigkeit getrocknet und gewogen.

Das Mehrgewicht gegen das des benutzten Filters ist ein oxalsaures Calcium von bestimmter und bei der angegebenen Temperatur unveränderlicher Zusammensetzung: $\text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Durch Multiplikation des Betrages mit dem Faktor 0,3838 erhält man die ihm entsprechende Menge Calciumoxyd oder Kalk.

Ist die Menge des Niederschlages von oxalsaurem Calcium nicht sehr erheblich, so verfährt man im allgemeinen zwar in derselben Weise, sammelt aber den Niederschlag auf einem kleinen, ungewogenen Filter von bekanntem Aschengehalt, wäscht gut aus und glüht ihn samt dem Filter im Platintiegel. Bei anhaltendem und starkem Glühen, zuletzt über einer Gebläselampe²⁾, verliert der Niederschlag, welcher sich zunächst in Kohlensäuresalz um-

¹⁾ Das oxalsaure Calcium fällt aus essigsaurer Lösung viel körniger als aus ammoniakalischer Lösung und ist aus diesem Grunde besser zu filtrieren.



²⁾ Für Laboratoriumszwecke ist hierzu ein Wassertrommelgebläse (Fig. 117, S. 311) das geeignetste. Es besteht aus einem Behälter aus Kupferblech, welches an die Wasserleitung angeschlossen wird; das Wasser tritt durch ein Rohr in einen im Inneren befindlichen, mit Löchern versehenen Zylinder und reißt bei seinem Eintritt in diesen Luft durch die obere Zuführung der Trommel mit sich, welche dann durch die Öffnungen des Innenzylinders und den seitlichen Austritt der Trommel in komprimiertem Zustande entweicht. Das verbrauchte Wasser fließt durch den unteren Hahn ab, der so eingestellt sein muß,

wandelt, auch die Kohlensäure vollständig und läßt reines Calciumoxyd¹⁾ zurück, welches als solches gewogen wird.

daß der Abfluß des Wassers nicht größer ist als der Zufluß. Verbindet man die Austrittsstelle für die Luft mit Hilfe eines Gummischlauches zunächst zur Vermeidung eines möglichen Übertritts von Wasser mit einer doppelten tubulierten Woulffschen Flasche oder einem Glaszylinder und diese dann mit dem unteren Luftrohr der Gebläselampe (Fig. 116), so wird in die Gasflamme ein Luftstrom geblasen, welcher letztere zur Entleuchtung und auf höhere Temperatur bringt.

Die Vorrichtung kann auch zum Betriebe einer Saugvorrichtung (Fig. 42 auf S. 110) für Filtrationszwecke usw. dienen, wenn der obere Lufteintritt durch einen starkwandigen Gummischlauch mit ersterer verbunden und der Luftaustritt durch einen Hahn verschlossen wird.

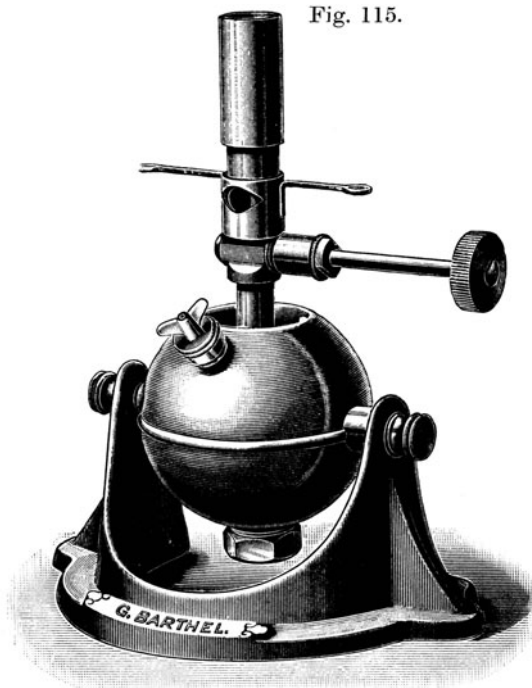
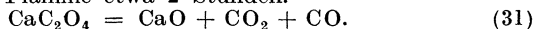


Fig. 115.

Steht kein Heizgas oder genügender Wasserdruck zur Verfügung, so ist mit Vorteil die Gebläselampe für Benzinbeheizung, wie sie Fig. 115 darstellt, zu benutzen.

In die am unteren Ende des Brennerrohres befindliche Vertiefung wird etwas Benzin gegossen und angezündet; die entstehende Hitze reicht hin, um genügend Benzindampf zu entwickeln, der angezündet wird; die hierdurch erzeugte Wärme ist ausreichend, um fortdauernd neuen Dampf zu erzeugen. Die Lampe ist zwischen zwei Lagern drehbar, so daß sich die Flammenrichtung beliebig regeln läßt; der Luftzutritt ist durch eine Regulierhülse verstellbar, die Flamme durch Regulierschraube zu regeln. Der Behälterinhalt beträgt etwa 0,3 Liter, die Brenndauer bei voller Flamme etwa 2 Stunden.

¹⁾



Das oben zurückgestellte Filtrat vom oxalsauren Calcium dient nun schließlich zur Bestimmung des Magnesiumoxyds (der Magnesia). Die Menge der Flüssigkeit betrug ursprünglich genau 250 ccm, welche aber nach vorstehender Behandlung nicht vollständig wieder gewonnen, sondern zum Teil in die Waschwässer mit übergegangen sind. Man nimmt deshalb die Fällung der Magnesia nur in einem bestimmten Anteil des Filtrats vor und berechnet das daraus erhaltene Ergebnis auf die ursprüngliche Gesamtmenge.

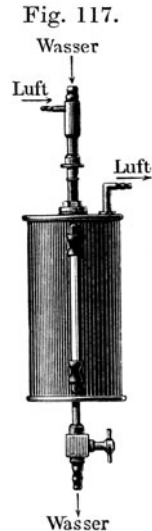
Man verwendet 200 ccm, mißt diese mittels einer Pipette in ein größeres Becherglas ab, fügt 100 ccm Ammoniak hinzu und versetzt mit einer der entstehenden Trübung angemessenen Menge einer Lösung von phosphorsaurem Natrium. Bei reichlichem Vorhandensein von Magnesia tritt eine solche Trübung sofort, bei spärlichem Vorkommen erst sehr allmählich ein. Man mischt die Flüssigkeit vorsichtig mit einem Glasstabe, muß aber das Berühren der Glaswandungen tunlichst vermeiden, weil sich sonst an den berührten Stellen Anteile des Niederschlages kristallinisch und sehr festhaftend ansetzen.

Nach zwölfstündigem Stehen in bedecktem Glase hat sich bei Anwesenheit von Magnesia ein weißer, kristallinischer Niederschlag¹⁾ ausgeschieden, welcher abfiltriert und, da er in reinem Wasser etwas löslich, mit ammoniakhaltigem Wasser (1 Tl. Ammoniak und 3 Tle. Wasser) so lange ausgewaschen wird, bis eine kleine, im Reagenzrohre aufgefangene Probe des Filtrats nach Zusatz von Salpetersäure durch Silbernitratlösung nicht mehr getrübt wird.

Nach oberflächlichem Abtrocknen wird das Filter behutsam aus dem Trichter genommen, in den Platintiegel gebracht, gegläht — zuletzt einige Minuten über dem Gebläse — und gewogen. Der Glührückstand muß rein weiß erscheinen.

Da von den ursprünglich vorhanden gewesenenen 250 ccm Flüssigkeit nur 200 ccm, also vier Fünftel desselben, zur Fällung gelangten, so ist der Wägungsbetrag des Niederschlages auf die ursprüngliche Gesamtmenge umzurechnen, also mit $\frac{5}{4}$ oder 1,25 zu multiplizieren.

Der durch die Fällung der ammoniakalischen Flüssigkeit mit phosphorsaurem Natrium erhaltene Niederschlag ist phosphorsaures Ammoniummagnesium; beim Glühen wandelt es sich



¹⁾ $\text{MgCl}_2 + \text{NH}_3 + \text{Na}_2\text{HPO}_4 = \text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 + 2 \text{NaCl}$. (32)

durch Verlust von Ammoniak und Wasser in pyrophosphorsaures Magnesium um¹⁾, welches durch Multiplikation mit dem Faktor 0,3621 den Gehalt an Magnesiumoxyd oder Magnesia berechnen läßt.

E. Bestimmung der Schwefelsäure.

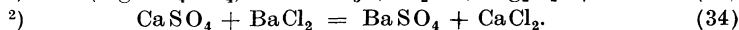
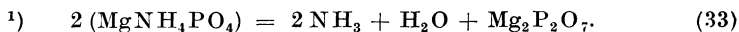
500 ccm Wasser — bei weichen Wässern entsprechend mehr, bei sehr gipshaltigen weniger — werden in einer nicht zu großen Porzellanschale unter Zusatz von 5 ccm reiner Salzsäure über freier Flamme, aber unter Vermeidung heftigen Kochens, allmählich auf ein Volumen von etwa 150 ccm eingedampft, welche in ein Becherglas gespült und siedend so lange tropfenweise mit einer Lösung von Chlorbaryum versetzt werden, als noch ein Niederschlag erzeugt wird.

Zum Zwecke dieser Beobachtung entfernt man die Flamme, läßt den Niederschlag sich etwas absetzen und überzeugt sich, ob bei erneutem Zusatz des Fällungsmittels noch eine Trübung entsteht. Ein großer Überschuß von Chlorbaryumlösung ist zu vermeiden. Man hält einige Zeit in gelindem Sieden, da ein länger fortgesetztes Erhitzen der Flüssigkeit den entstandenen Niederschlag körniger macht. Nach mehrstündigem Stehen in der Wärme hat sich das bei Gegenwart von Schwefelsäure ausgefällte Baryumsulfat²⁾ vollständig abgesetzt, man filtriert dann die über ihm stehende klare Flüssigkeit über ein Filter von bekanntem Aschengehalt ab, und zwar so, daß der weiße Niederschlag zunächst unauferührt bleibt. Da er fast stets Salze der Alkali- und Erdalkalimetalle, Eisenoxyd, bei Gegenwart von Salpetersäure im Wasser auch Nitrate mit sich niederreißt, so wird er zur Lösung dieser Stoffe mit etwas Salzsäure und destilliertem Wasser wiederholt erwärmt, dann erst auf das Filter gebracht, mit heißem Wasser ausgewaschen, bis eine Probe des Filtrats, im Reagenzrohr aufgefangen, nach Zusatz von Silbernitratlösung keine Trübung mehr zeigt und darauf im Platintiegel geglüht und gewogen.

Aus der Menge des so erhaltenen schwefelsauren Baryumsalzes ergibt sich durch Multiplikation mit dem Faktor 0,3430 die entsprechende Menge Schwefelsäure.

F. Bestimmung der Alkalien.

1000 ccm Wasser, bei geringem Gehalt an Alkalimetallen (worüber meist die Chlorreaktion Aufschluß gibt) entsprechend mehr, werden in einer Porzellanschale, anfänglich über freier, kleiner Flamme und unter Benutzung einer ausgeschnittenen Platte von

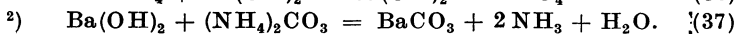
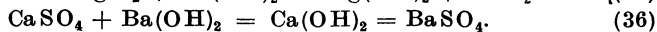
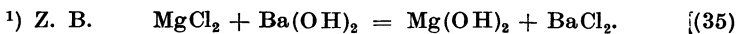


Asbestpappe, zuletzt auf dem Wasserbade, bis auf etwa 80 bis 100 ccm eingedampft und mit Barytwasser (s. im Anhang) bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Man prüft in dieser Beziehung mittels hineingeworfener, kleiner Stückchen roten Lackmuspapiers, welche in der Flüssigkeit belassen werden können.

Es werden bei diesen Vorgängen der größte Teil der vorhandenen Calciumsalze, die Magnesiumsalze, Eisenoxyd und Tonerde, sowie Kieselsäure, Phosphorsäure und Schwefelsäure vollständig ausgeschieden¹⁾; man erwärmt kurze Zeit zum besseren Absitzen des Niederschlages auf dem Wasserbade und bringt den Gesamtinhalt der Schale unter sorgfältigem Nachspülen in einen 250-cm-Kolben, füllt nach dem Erkalten mit destilliertem Wasser bis zur Marke, mischt und filtriert durch ein trocknes Faltenfilter in ein trockenes Glas.

Vom Filtrat werden mittels Pipette 200 ccm in eine Porzellschale abgemessen, bis fast zum Sieden erwärmt und so lange mit einer Lösung von kohlensaurem Ammon versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Die großen, schweren Flocken desselben setzen sich nach kurzem weiteren Erhitzen leicht und vollständig zu Boden; sie bestehen neben geringen Mengen von kohlensaurem Calcium im wesentlichen aus kohlensaurem Baryum, von den entstandenen und in Lösung gegangenen Barytsalzen und dem überschüssig zugesetzten Barytwasser herrührend²⁾. Man läßt erkalten, bringt den Schaleninhalt verlustlos wiederum in einen 250-cm-Kolben, füllt mit destilliertem Wasser bis zur Marke, mischt und filtriert, wie oben durch ein trockenes Faltenfilter in ein trockenes Gefäß. Dieses Filtrat enthält nunmehr nur noch die Alkalisalze nebst dem Überschuß der zugesetzten Ammonverbindung und vielleicht noch Spuren von Kalk- und Barytsalzen, die sich der Fällung entzogen hatten.

Man mißt mit der Pipette 200 ccm — welche nach den wiederholten Verdünnungen und Teilungen jetzt nur noch 640 ccm der ursprünglich verwendeten Menge Wassers (1000 ccm) entsprechen³⁾ — in ein Becherglas ab und verdampft sie auf dem Wasserbade



$$3) \quad 250 \text{ ccm} : 1000 \text{ ccm Wasser} = 200 \text{ ccm} : x,$$

$$x = 800 \text{ ccm Wasser},$$

$$250 \text{ ccm} : 800 \text{ ccm Wasser} = 200 \text{ ccm} : x,$$

$$x = 640 \text{ ccm Wasser}.$$

Durch ein solches Auffüllen von mit Niederschlägen getrübbten Flüssigkeiten zu bestimmtem Volumen und Entnahme nur eines Anteils des daraus dargestellten Filtrats vermeidet man, wie ersichtlich, das zeitraubende Auswaschen von Filter und Niederschlag und die lästige Vermehrung der in Arbeit befindlichen Flüssigkeit durch die dabei entfallenden Waschwässer.

in einer kleinen Porzellanschale, besser in einer Platinschale zur Trockne, nachdem man zuvor einige Tropfen einer Lösung von oxalsaurem Ammon hinzugefügt hatte, um die letzten Spuren von Kalk und Baryt als unlösliche oxalsaure Salze abzuscheiden. Der in der Schale verbleibende Rückstand wird im Trockenschrank eine Stunde lang bei 110 bis 120° C getrocknet, alsdann durch vorsichtiges Erhitzen über offener Flamme von den sich verflüchtigen Ammonsalzen befreit. Der gewöhnlich etwas geschwärzte Glührückstand wird in wenig heißem Wasser aufgenommen. Man prüft die Flüssigkeit durch Zugabe eines kleinen Stückchens roten Lackmuspapier auf alkalische Reaktion (Blaufärbung). Tritt eine solche in erheblichem Maße ein, während das ursprüngliche Wasser neutral reagierte, so ist mit Sicherheit auf Anwesenheit von Alkalisulfaten zu schließen, da nur diese (Phosphate kommen kaum in Betracht) durch Ätzbaryt und kohlen-saures Ammon in alkalisch reagierende Ätzalkalien bzw Carbonate verwandelt werden. Für die spätere Berechnung der Zusammensetzung des Wassers ist dieses zu wissen sehr wichtig. Die Lösung wird durch ein möglichst kleines Filter in einen vorher ausgeglühten und gewogenen Porzellantiegel oder in eine kleine Platinschale filtriert, und samt dem Waschwasser auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft.

Vor dem Filtrieren bringt man in den Tiegel oder die Schale einige Tropfen Salzsäure, um etwa vorhandene, an Kohlen-säure gebundene Alkalisalze des Filtrats in Chlorverbindungen überzuführen, trocknet nach dem völligen Eindampfen den Rückstand scharf aus, glüht gelinde bis zum beginnenden Schmelzen des Rückstandes, läßt im Exsikkator erkalten und wägt. Das erhaltene Mehrgewicht entspricht der Summe der vorhandenen Chloralkalien: Chlornatrium und Chlorkalium.

In den meisten natürlichen Wässern findet sich das Chlorkalium nur in äußerst geringer Menge. Da außerdem bei Wasseranalysen für technische Zwecke eine Trennung und gesonderte Bestimmung der Chloralkalien völlig überflüssig erscheint, so kann man fast immer, ohne einen wesentlichen Fehler zu begehen, die bei vorstehendem Verfahren sich ergebende Menge derselben als Chlornatrium ansehen.

Eine Bestätigung dieser Annahme ergibt sich aus der Bestimmung des Chlorgehaltes im Wasser und Berechnung auf Chlornatrium.

Nur da, wo das Wasser mit Salzablagerungen in Verbindung steht, oder durch Abwässer aus Chlorkaliumfabriken verunreinigt wird, werden nennenswerte Mengen von Kalisalzen in Frage kommen. In diesen Fällen ist in der gewogenen Menge der Chloralkalien auch eine Kalibestimmung auszuführen (s. Abschnitt „Künstliche Düngemittel“); man berechnet dann das erhaltene und gewogene Kaliumplatinchlorid auf Chlorkalium und erhält durch Abzug dieses von der Gesamtmenge der Chloralkalien das Chlornatrium.

G. Bestimmung des Chlors.

Man bestimmt das Chlor gewöhnlich maßanalytisch vermittelt einer titrierten Lösung von salpetersaurem Silber, und zwar verwendet man eine zehntelnormale Silberlösung (1 ccm = 0,003546 g Chlor oder 0,005846 g Chlornatrium) oder besser eine titrierte Silberlösung, von der 1 ccm = 0,001 g Chlor bzw. 0,001649 g Chlornatrium anzeigt. (Darstellung im Anhang.)

Der Zusatz einer Lösung von neutralem, chromsaurem Kalium läßt die Beendigung der Fällung des Chlors genau erkennen.

300 ccm des zu prüfenden Wassers (bei stärkerem Chlorgehalt entsprechend weniger) werden in einem Becherglase oder einer Porzellanschale mit 3 ccm einer 10proz. Lösung von neutralem (gelbem), chromsaurem Kalium versetzt, worauf man aus einer in $\frac{1}{10}$ ccm geteilten Bürette (Fig. 118) so lange zehntelnormale Silberlösung tropfenweise und unter Umrühren zufügt, bis der weiße (wegen der Farbe der Flüssigkeit gelblich erscheinende) Niederschlag plötzlich eine bleibende, rötliche Färbung annimmt, d. h. so lange, bis alles Chlor als weißes Chlorsilber ausgefällt ist, und nun erst, bei dem geringsten Überschuß an Silberlösung, dunkelrotes, chromsaurer Silber entsteht¹⁾.

Die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter, multipliziert mit einem der oben angegebenen Faktoren, ergibt den Gehalt an Chlor oder Chlornatrium in der verwendeten Menge Wasser.

Für die genaue Bestimmung des Chlors bedarf es einiger Vorichtsmaßregeln²⁾. Man verwende auf 100 ccm des Wassers 1 ccm der 10proz. Kaliumchromatlösung und titriere bis zu eben bemerkbarer Dunkelfärbung der Flüssigkeit. Beträgt der Chlorgehalt des Wassers weniger als 7,5 mg im Liter, so verdampfe man zur Titration eine entsprechende Menge des Wassers bis auf mindestens diesen Gehalt. Zur genauen Erkennung des Farbumschlages bei geringem Chlorgehalt bediene man sich einer Vergleichslösung³⁾, welche man sich in der Weise herstellt, daß man 100 ccm des betreffenden Wassers nach Zusatz von 1 ccm der Kaliumchromatlösung zunächst bis zur ersten deutlich erkennbaren Dunkelfärbung titriert und dann diese Färbung durch eine Spur festen Kochsalzes wieder fortnimmt. Die so hergestellte Vergleichslösung enthält gerade die Menge von Chlorsilber, wie sie am Endpunkt der Reaktion vorhanden ist; die ganze Flüssigkeit nimmt dabei eine hellgelbgrüne Färbung an. Man titriere nun endgültig eine andere Probe des Wassers eben bis

¹⁾ Anfängliche Umsetzung:



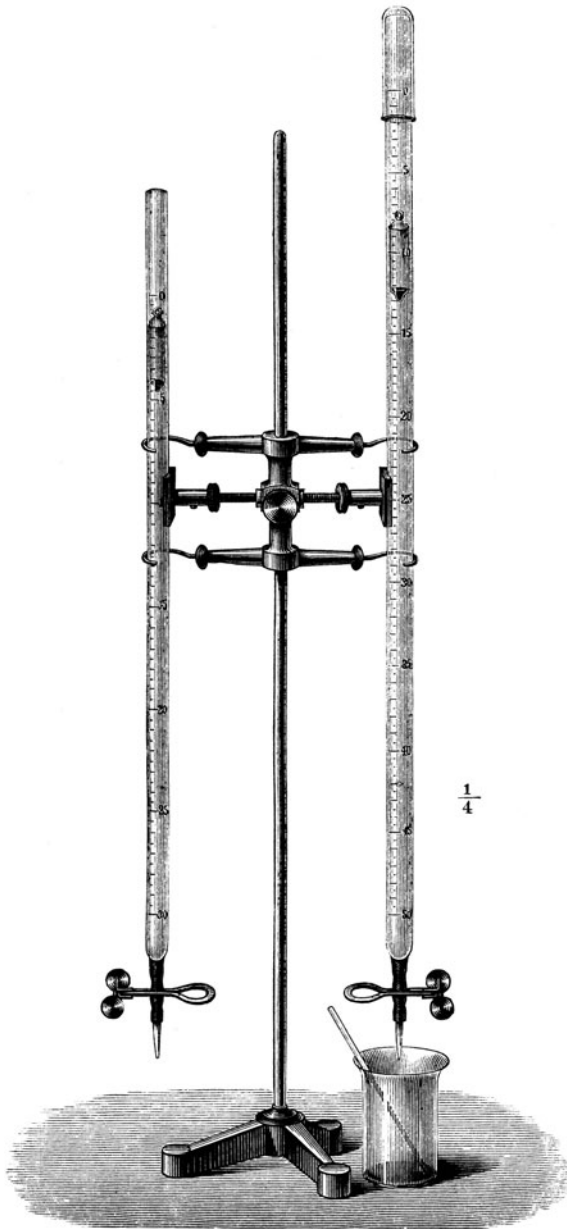
Schlußreaktion:



²⁾ Tillmans und Heublein, Über die Bestimmung von Chlor in natürlichen Wässern. Chemiker-Zeitung 1913, S. 901.

³⁾ Winkler, Zeitschr. f. analyt. Chemie 40, S. 596.

Fig. 118.



zum Eintritt einer Dunkelfärbung unter stetem Vergleich mit der angegebenen Vergleichslösung. Dabei ist es wichtig, bei niedrigem Chlorgehalt des Wassers nicht auf einmal größere Mengen der Silberlösung zuzusetzen, sondern stets tropfenweise den Zusatz vorzunehmen, da einmal ausgeschiedenes Silberchromat sich mit geringen Mengen von Chloriden nur sehr schwer wieder rückwärts umsetzt.

Will man das Eindampfen chlorarmer Wässe umgehen, so titriert man eine bestimmte Menge des Wassers nach Zusatz von nur 0,1 ccm der Kaliumchromatlösung auf je 100 ccm mit einer Silberlösung, von der wie oben angegeben, 1 ccm = 0,001 Chlor, unter Anbringung einer Berichtigung nach folgender Aufstellung:

Verbrauchte Lösung ccm	Berich- tigung ccm	Verbrauchte Lösung ccm	Berich- tigung ccm
0,2	-0,20	2,0	-0,44
0,3	-0,25	3,0	-0,46
0,4	-0,30	4,0	-0,48
0,5	-0,33	5,0	-0,50
0,6	-0,36	6,0	-0,52
0,7	-0,38	7,0	-0,54
0,8	-0,39	8,0	-0,56
0,9	-0,40	9,0	-0,58
1,0	-0,41	10,0	-0,60

In eisenhaltigen Wässern, in denen infolge von Ausscheidung von Eisenoxydhydrat ein brauner Niederschlag vorhanden ist oder entsteht, der die Beobachtung des Farbumschlages stört, entfernt man das Eisen durch Zusatz von etwas reinem Zinkoxyd; man schüttelt durch und filtriert.

In sauren Wässern, in welchen eine Titration nicht ohne weiteres vorgenommen werden kann, entfernt man die freie Säure durch Eingabe von etwas reinstem gefälltem Calciumcarbonat, gebrannter Magnesia oder Natriumbicarbonat; doch muß man vorher in einem sogenannten „blinden“ Versuch den Silberverbrauch dieser Stoffe ermitteln und vom Endergebnis in Abzug bringen.

Alkalische Wässer werden vorsichtig mit Essigsäure neutralisiert, ein geringer Überschuß an Säure davon mit Calciumcarbonat oder Magnesia fortgenommen.

Gefärbte Abwässer entfärbt man vor der Titration durch Kochen mit wenig Kaliumpermanganat; man erhitzt so lange, bis das Wasser völlig hell geworden ist und die Manganoxyde sich flockig absetzen. Bleibt hierbei durch zu viel Permanganat eine Rotfärbung zurück, so fügt man tropfenweise absoluten Alkohol bis zur Entfärbung zu. Sollte die Flüssigkeit dann alkalische

Reaktion zeigen, so neutralisirt man sie vor der Titration mit Essigsäure.

Wenn diese Vorkehrungen nicht zum Ziele führen oder in Zweifelsfällen bestimmt man das Chlor gewichtsanalytisch. Eine bestimmte abpipettierte Menge des Wassers, 100 ccm oder mehr oder weniger, je nach dem Gehalt an Chlor, werden mit einigen Kubikzentimetern reiner Salpetersäure zum Sieden erhitzt und mit einer Silbernitratlösung so lange versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Man läßt den käsigen, flockigen Niederschlag im Dunkeln sich absetzen, filtriert durch ein Filter von bekanntem Aschengehalt und wäscht mit siedendem Wasser so lange nach, bis eine Probe des Waschwassers mit Salzsäure keine Trübung mehr gibt. Hierauf trocknet man den Niederschlag samt dem Filter im Trockenschrank, bringt den Niederschlag mit einem Platindraht vorsichtig so weit wie möglich auf ein reines kleines Uhrglas, verbrennt das Filter in einem vorher ausgeglühten und nach dem Erkalten gewogenen Porzellantiegel, befeuchtet die Filterasche zunächst mit einem Tropfen konzentrierter Salpetersäure und nach dem Verdampfen der letzteren auf kleiner Flamme mit einem Tropfen Salzsäure. Nachdem auch letztere in derselben Weise verdampft ist, bringt man den Niederschlag mit Hilfe einer kleinen Federfahne vom Uhrglas verlustlos in den Tiegel, erhitzt vorsichtig bis zum beginnenden Schmelzen, läßt im Exsikkator erkalten und wägt wieder. Man erhält so nach Abzug des Gewichtes der Filterasche das Gewicht Chlorsilber, welches man durch Multiplikation mit dem Faktor 0,2474 auf Chlor umrechnet.

H. Bestimmung der gelösten organischen Stoffe.

Da Filtrierpapier an Wasser stets gewisse Mengen organischer Stoffe abgibt und außerdem fast immer Ammoniak, bisweilen auch salpetrige und Salpetersäure enthält, die beim Filtrieren in das Wasser übergehen würden, so verwendet man bei den nachstehend unter Abschnitt H. bis Abschnitt L. beschriebenen Bestimmungen dieser Stoffe Wasser, welches nicht filtriert, sondern, wenn nötig, nur durch Absitzen geklärt ist. Oder man verwendet zur Filtration ausgeglühten Asbest, welchen man in das obere Ende des Trichterhalses stopft.

Die Bestimmung der im Wasser gelösten organischen Stoffe wird nach Kubel-Tiemann durch Titrieren mit einer sehr verdünnten Lösung von übermangansauerm Kalium (Kaliumpermanganat) in Gegenwart von Schwefelsäure ausgeführt. Die tiefrote Lösung des Mangansalzes wird durch organische Stoffe unter Sauerstoffentziehung zersetzt und gleichzeitig entfärbt; sobald nach dem allmählichen Zusatz der Lösung und durch einen ganz geringen Überschuß hervorgerufen, eine bleibende Rötung der ganzen

Flüssigkeit eintritt, ist jene Zersetzung und damit auch die vollständige Oxydierung der organischen Stoffe vollendet. Die Menge des zugesetzten Mangansalzes ist dann das Maß für den stattgehabten Verbrauch von Sauerstoff und damit zugleich das Maß für die vorhanden gewesene Menge organischer Stoffe, welche diesen Sauerstoff dem Mangansalze entzogen.

Die Herstellung der zu der Methode nötigen Flüssigkeiten findet sich im Anhange. Man benutzt eine verdünnte Lösung von übermangansaurem Kalium, eine verdünnte Schwefelsäure (200 ccm destilliertes Wasser mit 100 ccm reiner Schwefelsäure gemischt) und zur Feststellung des Wirkungswertes der ersteren Flüssigkeit eine hundertstelnormale Oxalsäurelösung.

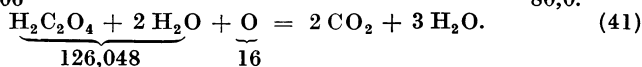
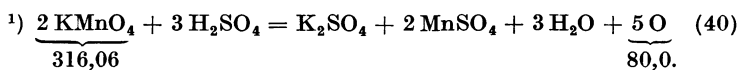
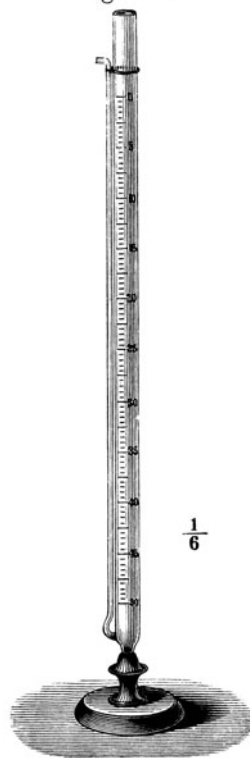
Die leichte Zersetzbarkeit der Permanganatlösung durch organische Stoffe bedingt die Anwendung einer besonderen Bürette, welche nur aus Glas besteht und keinerlei Gummiverbindungen besitzen darf. Die Fig. 119 zeigt eine derartige Bürette; beim vorsichtigen seitlichen Neigen derselben tritt die Flüssigkeit aus dem Ansatzrohre tropfenweise aus.

Auf Grund der Zersetzungsformeln¹⁾ berechnet sich, daß zur völligen Oxydation von 63,024 g kristallisierter Oxalsäure 8,00 g Sauerstoff erforderlich sind, welche durch eine Zersetzung von 31,606 g übermangansaurem Kalium verfügbar werden.

Demnach bedürfen 10 ccm der hundertstelnormalen Oxalsäurelösung, welche 0,0063024 g Oxalsäure enthalten: 0,00080 g Sauerstoff oder 0,0031606 g übermangansaures Kalium, um zersetzt, d. h. durch Abgabe von Sauerstoff seitens des Mangansalzes (zu Kohlensäure und Wasser) oxydiert zu werden.

Die Titerstellung der Permanganatlösung wird in folgender Weise ausgeführt: In einem 300 ccm fassenden Kolben werden 100 ccm destilliertes Wasser mit 5 ccm der oben erwähnten verdünnten Schwefelsäure versetzt, zum Sieden erhitzt, nach Zusatz von 4 bis 5 ccm der Permanganatlösung genau 10 Minuten lang

Fig. 119.



gekocht und von der Flamme entfernt. Hierauf setzt man mittels einer Pipette 10 ccm der hundertstelnormalen Oxalsäurelösung zu und titriert die infolge dieses Zusatzes farblos gewordene Flüssigkeit mit der Permanganatlösung bis zur schwachen, bleibenden Rötung. Die verbrauchten Kubikzentimeter dieser Lösung entsprechen den zugesetzten 10 ccm = 0,0063024 g Oxalsäure und enthalten demgemäß = 0,0031606 g übermangansaures Kalium.

Die in Wasser gelösten organischen Stoffe sind von sehr verschiedenartiger, wechselnder und veränderlicher Beschaffenheit; doch betrachtet man sie, bei der großen Schwierigkeit, irgendwelche scharfe Unterscheidungen vornehmen zu können, mit Rücksicht auf ihre Oxydierbarkeit als gleichwertig und nimmt an, daß 1 Tl. des Mangansalzes 5 Tle. der gelösten organischen Substanz zu oxydieren vermöge.

In diesem Sinne zeigt also der Verbrauch von je 1 Tl. übermangansaurem Kalium das Vorhandensein von je 5 Tln. gelöster organischer Stoffe an und demnach entsprechen jenen 0,0031606 g Mangansalz:

$$0,0031606 \times 5 = 0,015803 \text{ Teile}$$

organischer Substanz.

Hätten z. B. 10 ccm jener Oxalsäurelösung = 9,8 ccm Permanganatlösung zur Oxydation erfordert, so enthalten diese 9,8 ccm = 0,0031606 g übermangansaures Kalium und würden 0,015803 Tle. organische Stoffe im Wasser oxydieren bzw anzeigen.

Zur quantitativen Bestimmung der organischen Stoffe werden 100 ccm des zu prüfenden Wassers in einem auf einem Kochstativ schräg gelegten runden Kochkolben — Bechergläser oder ähnliche Gefäße, welche das Einfallen von Staub aus der Luft begünstigen, dürfen nicht verwendet werden — mit 5 ccm der verdünnten Schwefelsäure versetzt und zum lebhaften Kochen erhitzt. Man fügt sodann von der titrierten Permanganatlösung bis zur starken Rötung so viel tropfenweise hinzu, daß auch nach einem zehn Minuten andauernden, ferneren Kochen die Rötung nicht mehr verschwindet, läßt alsdann 10 ccm hundertstelnormale Oxalsäurelösung einfließen und titriert die farblos gewordene Flüssigkeit, wie oben angegeben, zu Ende, bis ihr eine ganz schwache Rötung verbleibt. Der Verbrauch an Permanganatlösung, nach Abzug des für die hinzugefügten 10 ccm Oxalsäurelösung nötigen Anteils, entspricht dann der Menge der in 100 ccm Wasser gelöst gewesenen organischen Stoffe¹⁾.

¹⁾ Man kann in sehr einfacher und zweckmäßiger Weise die Bestimmung der organischen Stoffe in Wasser und die Titerstellung der Permanganatlösung vereinigen.

Man verfährt zunächst mit 100 ccm des zu prüfenden Wassers genau wie vorstehend, fügt nach vollendeter Titration zu der noch heißen Flüssigkeit, welche nunmehr keine reduzierenden Eigenschaften mehr besitzen kann, abermals 5 ccm verdünnter Schwefelsäure und 10 ccm

Beispiel 66. 100 ccm des nach vorstehender Methode behandelten Wassers wurden mit etwa 6 ccm Permanganatlösung 10 Minuten lang gekocht. Durch Zusatz von 10 ccm obiger Oxalsäurelösung vollständig entfärbt, waren bis zur schwachen Rötung im ganzen 13,7 ccm Permanganatlösung erforderlich. Zieht man hiervon die zur Zersetzung von 10 ccm Oxalsäurelösung erforderlichen Kubikzentimeter Permanganatlösung = 9,8 ccm ab, so bleiben als Rest die zur Oxydation der im Wasser enthaltenen organischen Stoffe verbrauchten Kubikzentimeter, mithin $13,7 - 9,8 = 3,9$ ccm Mehrverbrauch. Nach dem Ansatz:

$$9,8 : 0,015803 = 3,9 : x,$$

ist $x = 0,006289$ g, die Menge der in 100 ccm des untersuchten Wassers gelösten organischen Substanz, oder 6,289 Tle. in 100 Litern Wasser.

Man multipliziert also den Mehrverbrauch an Kubikzentimetern Permanganatlösung mit 0,015803 und dividiert das Produkt durch die Anzahl Kubikzentimeter Permanganatlösung, welche zur Oxydation von 10 ccm hundertstelnormaler Oxalsäurelösung notwendig sind¹⁾.

Oxalsäurelösung und stellt durch erneute Titration den nunmehrigen Bedarf an übermangansaurem Kalium fest. Wie leicht ersichtlich, ist diese Art der Titerstellung nicht nur schneller ausführbar, sondern gibt auch, da das destillierte Wasser sehr häufig nicht in erforderlicher Reinheit zur Verfügung steht, richtigere Ergebnisse. Allerdings darf das Wasser nur mäßige Mengen organischer Stoffe enthalten, da sonst die Flüssigkeit für die Titerstellung zu reich an Zersetzungsprodukten ist.

¹⁾ Anstatt die „gelöste organische Substanz“ als solche bei der Zusammenstellung der Untersuchungsergebnisse aufzuführen, beziffert man auch die „durch die organischen Stoffe veranlaßte Oxydierbarkeit“ eines Wassers in der Weise, daß man angibt, wieviel übermangansaures Kalium, oder wieviel Sauerstoff bei Zusatz jenes Kaliumsalzes zur völligen Oxydation jener Stoffe erforderlich ist. Die Berechnung ändert sich dann nur in der Art, daß der Mehrverbrauch an Kubikzentimetern Permanganatlösung anstatt mit 0,015803, im ersten Falle mit 0,0031606, im zweiten Falle mit 0,0008 multipliziert wird; alles übrige bleibt unverändert. Zur Oxydation der organischen Stoffe in 100 ccm des oben als Beispiel benutzten Wassers würden demnach erforderlich sein:

$$9,8 : 0,0031606 = 3,9 : x,$$

$$x = 0,0012578 \text{ g übermangansaures Kalium}$$

(entsprechend 1,2578 g für 100 Liter Wasser),

oder:

$$9,8 : 0,0008 = 3,9 : x,$$

$$x = 0,000318 \text{ g Sauerstoff}$$

(entsprechend 0,318 g für 100 Liter Wasser).

Die Zahlen 6,289 („Gehalt an gelösten organischen Stoffen“), 1,2578 („Bedarf an übermangansaurem Kalium“) und 0,32 („Bedarf an Sauerstoff“) sind also in diesem Falle gleichwertig.

Ist eine bereits vorhandene Zahl für den „Gehalt an organischer Substanz“ auf die Oxydationsmittel umzurechnen, so erhält man den „Bedarf an übermangansaurem Kalium“ einfach durch Multiplikation jener Zahl mit 0,2, den „Bedarf an Sauerstoff“ durch Multiplikation derselben mit 0,0506 ($6,289 \times 0,2 = 1,2578$ oder $6,289 \times 0,0506 = 0,318$).

Es zeigt sich bisweilen die unangenehme Erscheinung, daß die Flüssigkeit gegen Ende des Versuches heftig stößt. Man führt in solchen Fällen ein ruhigeres Kochen herbei, wenn man einige Körnchen ausgeglühten Bimssteins in den Kolben bringt.

Mehr als höchstens 20 ccm der Permanganatlösung sollen beim anfänglichen Kochen bis zu bleibender Rötung nicht zugefügt werden. Bei stark verunreinigten Wässern muß man unter Umständen deshalb statt 100 ccm nur die Hälfte oder noch weniger verwenden und fügt in solchem Falle destilliertes Wasser bis zu 100 ccm hinzu.

Das Vorhandensein erheblicher Mengen von salpetriger Säure, Ammoniak, Eisen und Mangan im Wasser beeinträchtigt die Anwendbarkeit der Methode, da diese Stoffe ebenfalls leicht Sauerstoff aufnehmen und in höhere Oxydationsstufen (Salpetersäure und Eisenoxyd) sich umwandeln. Dann ist es sinngemäßer, hier nicht den Betrag an organischen Stoffen, sondern den Verbrauch an Kaliumpermanganat oder Sauerstoff anzugeben.

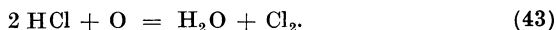
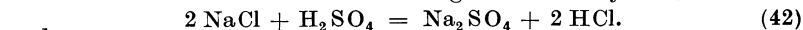
Bei dem verhältnismäßig seltenen Vorkommen derartiger Wässer, wenn es sich nicht gerade um Schmutzwässer handelt, und trotz der oben erwähnten Unkenntnis über die Zusammensetzung der gelösten organischen Stoffe gibt die Methode doch in den meisten Fällen wertvolle Aufschlüsse und Vergleichszahlen für die Beurteilung von Gebrauchswässern. Sind salpetrige Säure, Eisenoxydulverbindungen oder sonstige Stoffe vorhanden, welche das Kaliumpermanganat wie die organischen Stoffe reduzieren, so werden 100 ccm des Wassers mit drei Tropfen der verdünnten Schwefelsäure und mit der titrierten Permanganatlösung bei gewöhnlicher Temperatur bis zu bleibender Rötung versetzt; die hier verbrauchte Anzahl Kubikzentimeter dieser Lösung ist dann von der beim Hauptversuch verbrauchten Menge abzusetzen.

Bei stark chlorhaltigen Wässern (über 800 mg Chlor im Liter), beseitigt man den störenden Einfluß der Chlorverbindungen¹⁾ durch Zusatz von Silbersulfat. Man messe 200 ccm des Wassers mit einer Pipette in einen 250-ccm-Kolben, versetze mit einer heiß gesättigten Silbersulfatlösung, bis alles Chlor ausgefällt ist, verdünne nach dem Abkühlen auf 250 ccm, schüttele und filtriere durch ein Asbestfilter. Von dem Filtrat nehme man 100 ccm, welche jetzt der Verdünnung wegen 80 ccm ursprünglichen Wassers entsprechen, bei höherem Gehalt an organischen Stoffen entsprechend weniger.

J. Bestimmung der salpetrigen Säure

Verbindungen der salpetrigen Säure (Nitrite) sowie der weiter unten zu erwähnenden Salpetersäure (Nitrate) finden sich in ver-

¹⁾ Die aus diesen und der zugesetzten Schwefelsäure entstehende Salzsäure wird in konzentrierter Lösung zu Chlor oxydiert, z. B.



unreinigten Wässern, die ersteren, leicht zersetzlich und höher sich oxydierend, meistens nur spärlich; die letzteren als Endprodukt solcher Oxydationen und deshalb beständiger, häufig in reichlichen Mengen. Die beiden Säuren entstehen durch Oxydation der im Boden sich vorfindenden oder in ihn eindringenden Zersetzungsprodukte faulender, organischer, stickstoffhaltiger Körper, und ihre leicht in Wasser löslichen Verbindungen gehen schnell und ungehindert in die Bodenfeuchtigkeit über.

Wässer, welche zum Trinken dienen sollen, dürfen solche stickstoffhaltigen Bestandteile gar nicht oder nur in äußerst geringer Menge enthalten; dagegen ist ein mäßiges Vorhandensein von ihnen für den Gebrauch in den Fabriken nicht von Bedeutung.

Es wird daher für den vorliegenden Zweck immer genügen, die Anwesenheit von salpetriger Säure nur qualitativ nachzuweisen, und von einer quantitativen Bestimmung abzusehen.

Man versetzt zu dem ersten Zwecke 100 ccm des zu untersuchenden Wassers mit 1 ccm reiner, konzentrierter Schwefelsäure und fügt ebensoviel eines dünnflüssigen Jodzink-Stärkekleisters hinzu; eine sofort eintretende blaue Färbung zeigt salpetrige Säure an, bei Anwesenheit sehr geringer Mengen entsteht eine schwach-violette Färbung. Tritt eine solche Farbenerscheinung erst allmählich oder nach einiger Zeit ein, so ist auf Abwesenheit von salpetriger Säure zu schließen.

Die salpetrige Säure setzt aus dem Jodzink Jod in Freiheit, durch welches die vorhandene Stärke die erwähnte Färbung erleidet¹⁾.

Die Bereitung von Jodzink-Stärkekleister ist im Anhang angegeben.

K. Bestimmung der Salpetersäure.

Die qualitative Prüfung eines Wassers auf Vorhandensein von Salpetersäure führt man entweder mit Diphenylamin oder mit einer Indigolösung aus.

Wählt man das erstere, so löst man in einem kleinen Porzellanschälchen einige Körnchen Diphenylamin in etwa 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure auf und läßt aus einer Pipette einige Tropfen des zu prüfenden Wassers auf die Mitte der Schwefelsäure fallen. Eine sofort entstehende tiefblaue Färbung zeigt das Vorhandensein von Salpetersäure an.

Zur Prüfung mit Indigolösung gießt man in 25 ccm Wasser schnell und mit einem Male 50 ccm reine konzentrierte Schwefelsäure und fügt zu der sich von selbst sehr stark erwärmenden Flüssigkeit unter Umschwenken 10 bis 12 Tropfen einer verdünnten Indigolösung (siehe Anhang). Diese wird durch Salpetersäure

¹⁾ $\text{HNO}_2 + \text{HJ} = \text{NO} + \text{H}_2\text{O} + \text{J}.$ (44)

unter diesen Verhältnissen sofort oxydiert und entfärbt; bleibt die Flüssigkeit also blau oder bläulichgrün, so ist damit die Abwesenheit von Salpetersäure dargetan, wird sie dagegen wieder farblos oder bei größerem Zusatz von Indigolösung gelb, so ist Salpetersäure vorhanden.

Bei gleichzeitiger Anwesenheit von salpetriger Säure ist die Prüfung unsicher, da jene in gleicher Weise auf Indigolösung einwirkt.

Wenn man Wert darauf legt, salpetrige Säure und Salpetersäure nebeneinander nachzuweisen, so erhitzt man, wenn die Jodzinkstärkereaktion die Anwesenheit von salpetriger Säure dargetan hat, eine Probe des Wassers mit etwas Chlorammon längere Zeit zum Sieden, bis eine Probe davon die Jodzinkreaktion nicht mehr anzeigt. Die Salze der salpetrigen Säure setzen sich mit dem Chlorammon zu salpetrigsaurem Ammon um, welches in der Siedehitze völlig unter Abgabe von Stickstoff zerfällt¹⁾; die Flüssigkeit prüft man dann nach dem Erkalten auf Salpetersäure.

Quantitative Bestimmung.

a) Mit Indigolösung.

Der Verbrauch einer Indigolösung von bestimmtem Wirkungswert dient als Maß für die vorhandene Menge Salpetersäure.

Die nach der im Anhang gegebenen Vorschrift dargestellte Indigolösung wird zunächst mittels einer Lösung von reinem salpetersaurem Kalium von bestimmtem Gehalt (10,0 ccm = 0,001 g Salpetersäureanhydrid) titriert.

Zur Titerstellung vermischt man in einem kleinen Kölbchen 10 ccm der Salpeterlösung mit 15 ccm destillierten Wassers, versetzt das Gemisch mit 50 ccm konzentrierter, reiner Schwefelsäure und läßt zu der siedend heißen Flüssigkeit unter Umschwenken aus einer Bürette so lange von der Indigolösung zufließen, bis diese nicht mehr entfärbt wird, sondern schließlich bei einem kleinen Überschuß der ganzen Flüssigkeit eine grünlichblaue Färbung erteilt. Die verbrauchten Kubikzentimeter entsprechen 0,010 g Salpetersäure. Nach der ersten Bestimmung wiederholt man sie ein zweites und drittes Mal, indem man die erforderliche Menge Indigolösung mit einem Male zufließen läßt. Man gebraucht hierbei gewöhnlich etwas mehr und nimmt diese Zahl als die richtige an, da die langsamere Ausführung des ersten Versuches eine Abkühlung der Flüssigkeit und damit einen kleinen Fehler einschließt. Die Beobachtung der entstehenden Färbung erleichtert eine unter den Kolben gelegte weiße Porzellanplatte oder auch ein Stück weißes Papier.

¹⁾ und
$$\text{KNO}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} = \text{KCl} + \text{NH}_4\text{NO}_2 \quad (45)$$

$$\text{NH}_4\text{NO}_2 = \text{N}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}. \quad (46)$$

Man wählt die Konzentration der Indigolösung so, daß 6 bis 8 ccm von ihr 0,001 g Salpetersäure entsprechen, und verdünnt demgemäß, falls sie eine stärkere war. Eine Hauptbedingung bei der Ausführung des Verfahrens ist ein schneller, ununterbrochener Zusatz der konzentrierten Schwefelsäure und die dadurch hervorgerufene, etwa 100° C betragende Temperatur des zu titrierenden Gemisches.

Bei der Bestimmung der Salpetersäure in einem natürlichen Wasser versetzt man 25 ccm des letzteren mit 50 ccm konzentrierter Schwefelsäure, und titriert die heiße Flüssigkeit mit der Indigolösung genau wie bei der Titerstellung.

Gebraucht ein Wasser zu 25 ccm mehr als 30 ccm Indigolösung, so nimmt man 5 oder 10 ccm Wasser und verdünnt mit 20 bzw. 15 ccm destilliertem Wasser. Aus der Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter Indigolösung berechnet man den Gehalt an Salpetersäure.

Beispiel 67. Die Indigolösung sei so gestellt, daß 6,5 ccm von ihr 0,001 g Salpetersäure entsprechen; gesetzt, man habe bei 25 ccm Wasser 18,4 ccm Indigolösung verbraucht, so würden diese nach dem Ansatz:

$$6,5 : 0,001 = 18,4 : x,$$

$$x = 0,00283 \text{ g Salpetersäureanhydrid } \text{N}_2\text{O}_5$$

in 25 ccm Wasser berechnen lassen.

Die blaugrüne Färbung, welche das Ende der Reaktion anzeigt, rührt, wie erwähnt, von einer kleinen, im Überschuß zugefügten und deshalb nicht mehr entfärbten Menge Indigolösung her. Die zuerst entstandenen Zersetzungsprodukte selbst aber erteilen, je nach der vorhandenen Menge, der Flüssigkeit eine gelbe bis bräunliche Farbe, so daß bei reichlich stattgehabtem Zusatz von Indigolösung schließlich eine unbestimmte, braungrüne Mischfarbe entsteht, welche das Erkennen der Endreaktion etwas verdeckt und erschwert. In solchen Fällen muß die Bestimmung mehrfach wiederholt, die Färbung der einzelnen Flüssigkeiten miteinander verglichen und schließlich aus den erhaltenen Zahlenwerten das Mittel gezogen werden.

Größere Mengen organischer Stoffe, welche die Reaktion störend beeinflussen, können entfernt werden, wenn man 100 ccm des Wassers mit so viel Kaliumpermanganatlösung (s. unter H.) versetzt, daß die dadurch hervorgerufene Rotfärbung auch bei $\frac{1}{4}$ stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade nicht verschwindet. Man beseitigt zunächst den Überschuß an Permanganat durch Eintröpfeln einer Oxalsäurelösung und setzt dann wieder vorsichtig so lange Permanganatlösung hinzu, als die Rosafärbung eben noch verschwindet. Man spült dann die Flüssigkeit nach dem Erkalten in einen 200-ccm-Kolben, füllt zur Marke auf, mischt, und gebraucht hiervon 25 ccm entsprechend 12,5 ccm des ursprünglichen Wassers.

Das Verfahren ist bequem, aber wenig zuverlässig und muß, wenn es auf genaue Bestimmung ankommt, durch ein anderes ersetzt werden.

b) Überführung in Ammoniak.

Am genauesten gelingt die Bestimmung der Salpetersäure nach ihrer Überführung durch Dewardalegierung in alkalischer Lösung in Ammoniak, Destillation des letzteren und Auffangen in überschüssiger titrierter Schwefelsäure, worauf man durch Ermittlung der noch freien, vom Ammoniak nicht gebundenen Schwefelsäure die Menge des ersteren bestimmt.

Man dampft zu diesem Zwecke eine abgemessene Menge Wasser, 1 Liter oder mehr, nach Zusatz von etwas stickstofffreier Natronlauge bis auf etwa 100 ccm ein, spült diese in einen Destillationskolben, versetzt mit stickstofffreier Natronlauge und 5 g gepulverter Dewardalegierung und verfährt weiter genau nach den in Abschnitt XIII „Künstliche Düngemittel“ unter Bestimmung des Stickstoffs in I. D. b) gegebenen Vorschriften. Der schließlich für Stickstoff gefundene Betrag, mit dem Faktor 3,8551 multipliziert, ergibt die in der verwendeten Menge Wasser vorhanden gewesene Menge Salpetersäureanhydrid N_2O_5 einschließlich etwa vorhandener salpetriger Säure, welche gleichfalls derselben Umwandlung wie die Salpetersäure unterliegt. Eine Zersetzung durch Chlorammon nach S. 324 ist selbstverständlich hier nicht anwendbar.

Vorhandenes Ammoniak wird bereits beim Eindampfen des alkalisierten Wassers ausgetrieben, auch größere Mengen davon sind ohne Einfluß, wenn man nur die Vorsicht gebraucht, das Eindampfen so lange fortzusetzen, bis ein in die Dämpfe gehaltene, mit Neßlerschem Reagens betupftes Stück Fließpapier nicht weiter gefärbt wird. Stark verschmutzte Wässer, welche aus ihren Stickstoffverbindungen beim Eindampfen fortdauernd Ammoniak entwickeln, sind aber nicht in dieser Weise zu untersuchen.

L. Bestimmung des Ammoniaks.

Die qualitative Prüfung auf Ammoniak geschieht mit dem sogenannten Neßlerschen Reagens, einer alkalischen Lösung von Quecksilberkaliumjodid (HgJ_2 , 2 KJ).

In einem kleinen Zylinder mißt man von dem zu prüfenden Wasser etwa 100 ccm ab, fügt ungefähr 1 ccm reiner Natronlauge und doppelt soviel einer Lösung von kohlen-saurem Natron hinzu, mischt mit einem Glasstabe und läßt den sich bildenden Niederschlag (von kohlen-saurem Kalk, kohlen-saurer Magnesia und etwa vorhandenen Eisenverbindungen) sich absetzen; von der klar über dem Bodensatz stehenden Flüssigkeit hebt man mittels einer Pipette

¹⁾ 1 Tl. konzentrierte Schwefelsäure und 3 Tle. Wasser.

vorsichtig 10 bis 20 ccm ab und versetzt diese in einem Reagenzrohr mit etwa 1 ccm der Quecksilberkaliumjodidlösung. Eine gelbliche bis gelbrote Färbung oder ein gleichfarbiger Niederschlag von Ammoniumquecksilberoxyjodid zeigt das Vorhandensein einer größeren oder geringeren Menge von Ammoniak an¹⁾.

Das Filtrieren der über dem Bodensatz stehenden Flüssigkeit durch Filtrierpapier ist nicht ratsam, da letzteres, wie S. 318 schon angeführt, fast stets ammoniakhaltig ist, auch muß man wegen der Empfindlichkeit der Reaktion die Nähe von Flüssigkeiten, die Ammoniak abdunsten, vermeiden.

Die quantitative Bestimmung des Ammoniaks geschieht entweder auf kalorimetrischem Wege oder durch Destillation des mit Natronlauge oder Magnesia versetzten Wassers und Auffangen des übergehenden Ammoniaks in titrierter Schwefelsäure.

a) Kolorimetrische Bestimmung.

Die durch Neßlers Reagens in ammoniakhaltigen Wässern hervorgerufene Färbung kann man zu einer quantitativen Ammoniakbestimmung benutzen, indem man sie mit denjenigen Färbungen vergleicht, welche unter genau denselben Umständen in Ammoniaklösungen von bestimmtem Gehalt beobachtet werden.

Wegen der Schwierigkeit, die Farbentiefe stark rot gefärbter Flüssigkeiten genau abschätzen und unterscheiden zu können, ist man genötigt, gewisse enge Grenzen im Ammoniakgehalt einzuhalten, und muß dementsprechend ammoniakreiche Wässer so weit verdünnen, daß die demnächst erzeugte Färbung nicht über „gelb“ oder „schwach rotgelb“ hinausgeht.

Man fällt zunächst, wie bei der qualitativen Prüfung, die vorhandenen Calcium- und Magnesiumsalze des Wassers aus, mischt zu diesem Zwecke 300 ccm des zu untersuchenden Wassers in einem hohen Zylinder oder Becherglase mit 1 ccm Natronlauge und 2 ccm Natriumcarbonatlösung und läßt den entstandenen Niederschlag sich völlig ablagern, was man durch gelindes Rütteln des Gefäßes beschleunigen und vervollständigen kann. Bei schwefelwasserstoffhaltigen Wässern füge man außerdem etwas Zinkacetatlösung hinzu.

Zur weiteren Ausführung bedarf man einer Anzahl ganz gleichartiger Probezylinder von farblosem Glase, welche so eng zu wählen sind, daß 100 ccm Wasser in ihnen eine Schicht von 18 bis 20 cm Höhe bilden, und einer Chlorammoniumlösung, von welcher 1,0 ccm 0,05 mg (0,00005 g) Ammoniak enthält²⁾.

Von den Probezylindern füllt man vier mit je 100 ccm destilliertem (ammonfreiem) Wasser unter Zusatz von je 0,5, 1,0, 1,5

¹⁾ $\text{NH}_3 + 2 (\text{Hg J}_2, 2 \text{ K J}) + 3 \text{ KOH}$
 $= 7 \text{ K J} + 2 \text{ H}_2\text{O} + \text{HgNH}_2\text{J}, \text{ HgO.}$ (47)

²⁾ Die Herstellung dieser Lösung findet sich im Anhang.

und 2,0 ccm jener Chlorammoniumlösung und fügt unter gutem Durchmischen (mittels Glasstabes) zu dem Inhalt jedes Zylinders 1,0 ccm Neßlersches Reagens. Die entstandenen Färbungen dienen demnächst zum Vergleich und verändern sich, wenn man die Zylinder gut bedeckt hält, auch bei stundenlangem Aufbewahren nicht wesentlich.

Von dem zu untersuchenden, ganz klar abgehobenen Wasser bringt man mittels einer Pipette 100 ccm in einen Probezylinder und mischt mit 1,0 ccm Neßlerscher Flüssigkeit. Ist die entstehende Färbung tiefer, als sie die Vergleichsflüssigkeiten zeigen, so verwirft man den Versuch und wiederholt ihn — je nach der Tiefe der stattgehabten Färbung — mit 50 oder 25 oder 10 ccm des abgeklärten Wassers, indem man die abpipettierte Menge mit destilliertem Wasser auf 100 ccm Volumen ergänzt.

Man erhält auf solche Weise eine Färbung des Wassers, welche innerhalb derjenigen der vier Vergleichsflüssigkeiten liegt, und stellt nun durch wiederholte Versuche mit stets neuen Mengen destillierten Wassers genau fest, wieviel von der (in einer Quetschhahnbürette befindlichen) Chlorammoniumlösung notwendig ist, um in 100 ccm destilliertem Wasser auf Zusatz von 1,0 ccm Neßlerscher Lösung genau denselben Farbenton zu erzeugen, wie ihn unter gleichen Verhältnissen das geprüfte ammoniakhaltige Wasser ergeben hat. Gleiche Färbungen bedeuten gleichen Gehalt an Ammoniak.

Man beobachtet, indem man die gefüllten Zylinder nebeneinander auf ein weißes Papier stellt und die gefärbten Flüssigkeiten von oben betrachtet. Selbstverständlich müssen sie gleiche Höhe und annähernd auch gleiche Temperatur besitzen.

Die Chlorammoniumlösung ist immer vor dem Neßlerschen Reagens dem destillierten Wasser zuzusetzen, ein nachträgliches Hinzufügen ist nicht statthaft, da sonst Trübungen entstehen.

Beispiel 68. 100 ccm des zu prüfenden, von den Kalksalzen befreiten Wassers gaben mit 1,0 ccm Neßlerscher Lösung eine so tief rotgelbe Färbung, daß eine Verdünnung von 10,0 ccm auf 100 ccm Volumen stattfinden mußte. Die nun hervorgerufene Färbung dieses Gemisches stand zwischen Nr. 1 und 2 der vier Vergleichsflüssigkeiten (mit 0,5 bzw. 1,0 ccm Chlorammoniumlösung). Nach mehrfach wiederholten Versuchen glich sie endlich genau dem Farbenton, wie er unter gleichen Bedingungen in 100 ccm destilliertem Wasser erhalten wurde, dem 0,95 ccm Chlorammoniumlösung zugesetzt worden waren (1,0 ccm = 0,05 mg oder 0,00005 g Ammoniak).

$$1,0 \text{ ccm} : 0,00005 \text{ g} = 0,95 : x,$$

$$x = 0,0000475 \text{ g Ammoniak in } 10,0 \text{ ccm Wasser,}$$

mithin in 100 Litern = 0,48 Teile Ammoniak.

b) Maßanalytische Bestimmung.

Eine gemessene Menge des zu untersuchenden Wassers, ein Liter oder mehr oder weniger, je nach der Menge des Ammoniaks, wird nach Ansäuerung mit etwas verdünnter Schwefelsäure in einer größeren Porzellanschale bis auf etwa 100 oder 200 ccm eingedampft und in einen Destillationskolben gespült. Nach Zusatz von stickstofffreier Natronlauge destilliert man das Ammoniak und fängt das Destillat in einer Vorlage mit titrierter Schwefelsäure auf, deren Überschuß nach Beendigung der Destillation zurücktitriert wird. Man verfährt hierbei ganz so wie im Abschnitt XIII „Künstliche Düngemittel“ unter I. C. angegeben ist.

Schmutzwässer enthalten oft sehr leicht unter Bildung von Ammoniak zersetzliche Stickstoffverbindungen (Eiweißstoffe), so daß der Ammoniakgehalt des Wassers zu hoch gefunden wird. Man wird sie am besten nach vorhergegangener Filtration über Asbest und ohne Eindampfen ohne weiteres der Destillation unterwerfen und die Natronlauge durch gebrannte Magnesia ersetzen, um die starke Wirkung der ersteren auf Stickstoffverbindungen zu vermeiden.

M. Bestimmung des organischen Stickstoffs.

Soll in Schmutzwässern die Bestimmung des organischen Stickstoffs erfolgen, so werden je nach der Stärke der Verunreinigung $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Liter des unfiltrierten, gut durchmischten Wassers mit etwas stickstofffreier Schwefelsäure versetzt und in einem Destillationskolben bis auf etwa 20 ccm auf Drahtnetz und freier Flamme eingedampft. Nach dem Erkalten fügt man etwa 20 ccm derselben Schwefelsäure hinzu und verfährt weiter, wie im Abschnitt XIII „Künstliche Düngemittel“ unter I. A. angegeben ist. Von der ermittelten Stickstoffmenge ist der Betrag des nach I. b) gefundenen Ammoniakstickstoffs in Abzug zu bringen.

Enthält das Wasser Salpetersäure oder salpetrige Säure, so muß es zur Entfernung dieser Bestandteile vor dem Eindampfen mit etwas Natriumbisulfit und Eisenchlorid versetzt werden.

Erscheint es wünschenswert, in diesen Fällen zwischen gelöstem und ungelöstem (suspendiertem) Stickstoff zu unterscheiden, so filtriere man eine Probe des Wassers durch ein trockenes Asbestfilter oder Glaswolle klar ab und bestimme sowohl in der unfiltrierten wie filtrierten Probe in gleicher Weise den Stickstoff; die unfiltrierte ergibt den organischen Gesamtstickstoff, die filtrierte den gelösten, der Unterschied zwischen beiden den ungelösten Stickstoff.

N. Bestimmung der Härte.

Zur Beurteilung der Brauchbarkeit eines Wassers zu manchen Verwendungen genügt häufig die Bestimmung der sogenannten

Härte. Es wird die Eigenschaft der Härte, wie schon S. 298 bemerkt, durch die Anwesenheit von Calcium- und Magnesiumsalzen (des Chlors, der Kohlensäure und der Schwefelsäure) bedingt. Man drückt den größeren oder geringeren Gehalt eines Wassers an diesen Stoffen in Graden, sogenannten Härtegraden, aus, und zwar unterscheidet man „deutsche“ und „französische“ Härtegrade. Ein deutscher Härtegrad bedeutet 1 Tl. Kalk (Calciumoxyd), ein französischer Härtegrad 1 Tl. kohlen-saures Calcium in 100 Litern Wasser. Ein Wasser z. B. von 14^o Härte (deutscher Grade) enthält demnach 14 Tle. Calciumoxyd; von 14,0^o Härte (französischer Grade) 14 Tle. Calciumcarbonat in 100 Litern Wasser.

Für vorhandene Magnesiumverbindungen kommt eine gleichwertige Menge Calciumoxyd in Rechnung.

Man unterscheidet Gesamthärte, bleibende oder permanente Härte und temporäre Härte. Erstere nennt man die Härte, welche das ungekochte Wasser zeigt. Beim Erhitzen des Wassers scheidet sich die größte Menge der kohlen-sauren Salze aus, indem sie, als doppelkohlen-saure Salze in Wasser löslich, durch das Kochen die Hälfte ihrer Kohlensäure verlieren und als in Wasser unlösliche einfachkohlen-saure Salze niederfallen.

Ersetzt man das verdampfte Wasser bis zu dem ursprünglichen Volumen durch destilliertes Wasser, und bestimmt die Härte abermals, so findet man die bleibende Härte. Als temporäre Härte berechnet sich der Unterschied zwischen der bleibenden und der Gesamthärte; sie läßt annähernd auf die Menge der vorhandenen kohlen-sauren Salze schließen, während die bleibende Härte ungefähr den schwefel-sauren Salzen und Chlorverbindungen entspricht.

Die Bestimmung der Härte wird nach Vorgang von Clark mittels einer titrierten, alkoholischen Lösung von Kaliseife ausgeführt.

Der Umstand, daß die im Wasser enthaltenen, oben genannten Salze sich mit dem fettsauren Kalium der Seifenlösung zersetzen, bildet die Grundlage des Verfahrens. Sobald die völlige Zersetzung jener Salze erfolgt und ein kleiner Überschuß unzersetzter Seife vorhanden ist, entsteht beim Schütteln der Flüssigkeit ein bleibender, dichter Seifenschäum, welcher die beendigte Reaktion anzeigt. Der Verbrauch an Seifenlösung ist dann das Maß für die Menge der genannten Salze. Die Flüssigkeit trübt sich bei der Zersetzung, indem unlösliches fettsaures Calcium und fettsaures Magnesium sich ausscheiden, während das Kalium mit Kohlensäure, Schwefelsäure oder Chlor sich zu löslichen Verbindungen vereinigt.

Die ältere Methode von Clark, welche unter Benutzung einer besonderen Tafel „deutsche Härtegrade“ ermitteln ließ, ist seit Jahren durch die Methode von Boutron und Boudet ersetzt worden, da die Ausführung der letzteren viel einfacher ist und eine Tafel überflüssig macht. Sie gibt „französische Grade“ an. Eine große Genauigkeit kommt ihr allerdings auch nicht zu, doch ist

sie für die Zwecke der Überwachung des Dampfkesselbetriebes äußerst bequem und hierfür auch genügend¹⁾).

Im nachstehenden ist nur die Beschreibung der letzteren Methode angegeben; wo „deutsche Härtegrade“ gefordert werden, findet man sie durch Multiplikation der „französischen Grade“ mit dem Faktor 0,56.

Man bedarf dazu einer alkoholischen Seifenlösung und zu deren Titerstellung einer Chlorbaryumlösung von bestimmtem Gehalt (Bereitung im Anhang).

Zur Ausführung dient eine „Schüttelflasche“ von nachstehender Form, Fig. 120, welche je eine Marke für 10, 20, 30 und 40 ccm trägt, sowie eine enge, etwa 6 ccm im ganzen fassende Tropfbürette, Fig. 121, mit einer dem Verfahren eigentümlichen Einteilung. Den Raum nämlich, welchen 2,4 ccm in ihr einnehmen, hat man von oben in 23 gleiche Teile geteilt und diese Teilung bis auf 30 oder 40 nach unten fortgesetzt. Jeder Teilstrich ist ein französischer Härtegrad und bedeutet, wie schon oben angeführt, 1 Tl. kohlen-saures Calcium oder eine gleichwertige Menge kohlen-saures Magnesium in 100 Litern Wasser.

Die Seifenlösung ist derartig gestellt, daß genau 23 Grade aus dieser Tropfbürette erforderlich sind, um 0,0088 g kohlen-saures Calcium (bzw. die äqui-valente Menge der anderen die Härte des Wassers bedingenden Salze) in 40 ccm wässe-riger Lösung zu zer-setzen und noch so viel Überschuß an unzersetzter Seifenlösung zu lassen, daß beim Schütteln der Flüssigkeit die oben erwähnte dichte Decke von Seifenschaum hervorgerufen wird. Dieser Überschuß beträgt in der stets anzuwendenden Menge von 40 ccm Flüssigkeit genau 1⁰ Seifenlösung, welcher Betrag somit, da er nur als Indikator, nur zum Hervorrufen des Schaumes dient und an der Zersetzung nicht teilnimmt, von den oben gedachten 23 Graden in Abzug gebracht werden muß, so daß in Wirklichkeit für je 0,0088 g

Fig. 120.

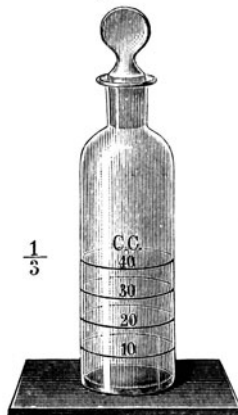
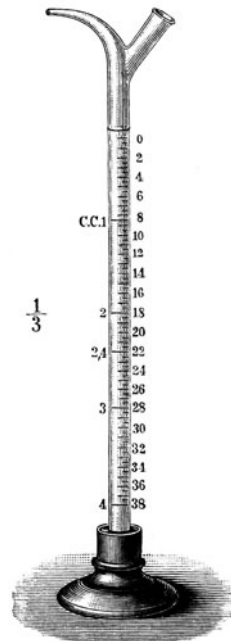


Fig. 121.



¹⁾ Die genaueste Methode ist die von Wartha-Pfeifer, Zeitschr. f. angew. Chemie 1902, S. 193 und Zeitschr. f. analyt. Chemie 44, 572.

kohlensaures Calcium nur 22 Grade Seifenlösung in Betracht kommen.

Dieser Abzug ist bei der Einteilung der Bürette insofern gleich berücksichtigt, als man den Nullpunkt der Skala um 1° abwärts verzeichnet hat und somit bei Benutzung der Bürette stets einen Grad weniger abliest, als man tatsächlich gebrauchte. Man hat also eine Berichtigung niemals vorzunehmen, doch ist selbstverständlich nötig, die Bürette beim Gebrauch stets bis zum obersten Strich der Teilung zu füllen.

Wenn 40 ccm Flüssigkeit 0,0088 g oder 8,8 mg Calciumcarbonat enthalten, so entfallen auf 100 ccm Flüssigkeit ($40 : 0,0088 = 100 : x$): 0,022 g oder 22 mg Calciumcarbonat, welche von 22 Grad Seifenlösung zersetzt werden. 1 Grad Seifenlösung zersetzt also oder zeigt an: 1 mg Calciumcarbonat (0,001 g) in 100 ccm oder 1,0 g in 100 Litern Wasser.

Die Titerstellung der nach der Vorschrift des Anhangs bereiteten Seifenlösung geschieht in folgender Weise. Von der obengedachten Chlorbaryumlösung bringt man genau 40 ccm — also bis zur obersten Marke — in die Schüttelflasche, füllt die Tropfbürette bis zum obersten Strich mit Seifenlösung und läßt allmählich durch seitliches Neigen der Bürette und vorsichtiges Lüften des den oberen Ansatz schließenden Zeigefingers so viel Seifenlösung zufließen, indem man nach jedem Zusatz den Inhalt der Schüttelflasche nach Aufsetzen des Stopfens heftig von oben nach unten schüttelt, bis endlich nach dem letzten, tropfenweisen Zusatz ein dichter, ganz feinblasiger Schaum entsteht, welcher nach Verlauf von fünf Minuten nicht verschwunden sein darf. Je nach der bei dieser Vorprüfung verbrauchten Menge Seifenlösung verdünnt man sie mit Alkohol von 56 Volumprozenten so weit, bis genau 22 Grad erforderlich sind, um in 40 ccm der Chlorbaryumlösung die erwähnte Schaumbildung hervorzurufen.

Die Ermittlung der Gesamthärte eines Wassers ist der Titerstellung ganz ähnlich. Man mißt in das Schüttelglas 40 ccm Wasser ab, und fügt vorsichtig so lange Seifenlösung hinzu, indem man nach jedem Zusatz kräftig schüttelt, bis der charakteristische Schaum entsteht. Ist die Härte eines Wassers größer als 30°, wie bei den meisten Brunnenwässern, würde man also mit dieser Menge Seifenlösung eine Schaumbildung nicht erreichen, so wendet man, je nachdem, nur 10, 20 oder 30 ccm Wasser an und fügt reines destilliertes Wasser hinzu, bis die Gesamtmenge auch dann 40 ccm beträgt. In solchem Falle muß das demnächst erhaltene Ergebnis natürlich der stattgehabten Verdünnung entsprechend vergrößert werden.

Zur Bestimmung der bleibenden Härte kocht man 250 oder 500 ccm des zu prüfenden Wassers in einem passenden Kolben mindestens eine halbe Stunde lang unter annäherndem Ersatz des verdampfenden Wassers, um die kohlensauen Salze tunlichst ab-

zuscheiden. Nach dem Erkalten gießt man dasselbe ohne Verlust in einen 250- bzw. 500-cem-Kolben zurück, füllt bis zur Marke auf, mischt, filtriert durch ein trocknes Filter und bestimmt in 40 cem des Filtrats die Härte, wie oben angegeben.

Beispiel 69. 40 cem eines Wassers gebrauchten bis zur Schaumbildung 25,0 Grade (Teilstriche der Bürette) Seifenlösung, die Gesamthärte betrug demnach 25,0 französische oder $(25 \times 0,56)$ 14,0 deutsche Härtegrade.

Beispiel 70. Durch Kochen des Wassers wurde keine Trübung erzeugt, die bleibende Härte war dieselbe; die Härte des Wassers wurde also ausschließlich durch einen Gehalt an schwefelsauren und Chlorverbindungen bedingt.

Beispiel 71. 10 cem Wasser, zu 40 cem verdünnt, gebrauchten 27,5 Grade Seifenlösung.

Die Gesamthärte betrug also $27,5 \times 4 = 110,0$ französische oder $(110,0 \times 0,56)$ 61,6 deutsche Härtegrade.

Beispiel 72. 20 cem des gekochten Wassers, zu 40 cem verdünnt, gebrauchten 33,8 Grade Seifenlösung, mithin betrug die bleibende Härte $33,8 \times 2 = 67,6$ französische oder 37,9 deutsche Härtegrade und die temporäre Härte $110,0 - 67,6 = 42,4$ französische oder $(61,6 - 37,9)$ 23,7 deutsche Härtegrade.

Hat man durch die gewichtsanalytische Bestimmung bereits die in einem Wasser vorhandenen Mengen Calcium- und Magnesiumoxyd gefunden, so kann man hieraus die Härtegrade berechnen, indem man den Betrag der in 100 Litern enthaltenen Menge Magnesiumoxyd durch Multiplikation mit 1,391 auf eine äquivalente Menge Calciumoxyd (Kalk) umrechnet und diese Zahl dem Gehalte an Kalk zuzählt.

Beispiel 73. In 100 Litern Wasser waren 8,05 Tle. Kalk und 0,45 Tle. Magnesia gefunden. Diese 0,45 mit 1,391 multipliziert = 0,62, dem gefundenen Kalkgehalte zuaddiert, geben $0,62 + 8,05 = 8,67$ Tle. Kalk, mithin 8,7 deutsche oder $\frac{8,7}{0,56} = 15,5$ französische Härtegrade.

O. Bestimmung des gelösten Sauerstoffs.

Nach dem von Winkler¹⁾ angegebenen Verfahren benutzt man die Eigenschaft des aus Manganchlorür und Ätznatron erzeugten Manganoxydulhydrats, $Mn(OH)_2$, bei Gegenwart von Alkalien durch Sauerstoff in Manganoxydhydrat, $Mn(OH)_3$, übergeführt zu werden; verwandelt man letzteres durch Salzsäure in

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1888, XXI, S. 2843 und 1889, XXII, S. 1764.

Manganchlorid, so zerfällt dieses mit Jodkalium sofort in Manganchlorür, Chlorkalium und Jod, welches letzteres durch Natriumthiosulfat maßanalytisch bestimmt werden kann¹⁾.

Man gebraucht hierzu:

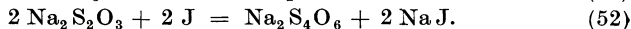
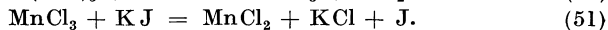
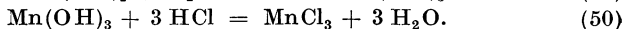
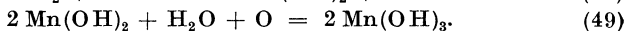
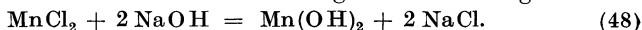
1. Manganchlorürlösung (MnCl_2 , $4 \text{ H}_2\text{O}$) (eisenfrei).
2. Jodkaliumhaltige Natriumhydroxydlösung.
3. Titrierte Natriumthiosulfatlösung, annähernd $1/100$ -normal.
4. Stärkelösung.
5. Reine, chlorfreie rauchende Salzsäure, außerdem zur Titerstellung der Thiosulfatlösung eine
6. Kaliumbichromatlösung mit 0,3867 g im Liter.

Die Darstellung dieser Lösungen findet sich im Anhang.

Zur Titerstellung der Thiosulfatlösung verfährt man folgendermaßen: In einem Erlenmeyerschen Kolben löst man etwa 0,5 g reines Jodkalium in etwa 50 ccm destillierten Wassers, setzt 10 ccm verdünnte Schwefelsäure (1 : 10) und hierauf genau 20 oder 50 ccm Kaliumbichromatlösung hinzu. Diese Menge setzt aus dem Jodkalium genau 0,05 g Jod in Freiheit²⁾, welches in überschüssigem Jodkalium gelöst bleibt. Man läßt, da die Umsetzung eine gewisse Zeit beansprucht, $1/4$ Stunde in verstopftem Gefäße im Dunkeln stehen, läßt aus einer Bürette langsam und unter gutem Umschütteln³⁾ die annähernd $1/100$ -normale Thiosulfatlösung hinzuließen, bis die anfangs braunefärbte Lösung nur noch schwach gelb gefärbt erscheint, setzt etwas Stärkelösung hinzu und titriert unter fortwährendem Umschwenken bis zu Ende, bis der letzte Tropfen die durch die Jodstärke hervorgerufene Blaufärbung der Flüssigkeit eben zum Verschwinden bringt. Die verbrauchte Anzahl Kubikzentimeter der Thiosulfatlösung entspricht dann 0,05 g Jod.

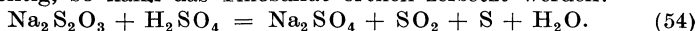
Man füllt nun eine mit Glasstopfen verschließbare Flasche von weißem Glase, deren Rauminhalt man durch Auswägen mit destilliertem Wasser genau festgestellt hat⁴⁾, mit dem zu unter-

¹⁾ Die Reaktionen verlaufen nach folgenden Gleichungen:



²⁾ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 6 \text{ KJ} + 7 \text{ H}_2\text{SO}_4$
 $= 6 \text{ J} + 4 \text{ K}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 7 \text{ H}_2\text{O.} \quad (53)$

³⁾ Man titriert in nicht zu sauren Lösungen, da hierbei durch den Luftsauerstoff und durch die oxydierende Wirkung der Schwefelsäure allein Jodwasserstoff zu Jod oxydiert werden kann. Schüttelt man nicht tüchtig, so kann das Thiosulfat örtlich zersetzt werden:



⁴⁾ Man wägt die trockene Flasche leer auf einer größeren, aber gut ziehenden Wage, füllt sie mit destilliertem Wasser ganz voll, setzt den Stopfen auf, trocken sorgfältig ab und wägt wieder. Das Mehrgewicht an Wasser ist gleich dem Rauminhalt in Kubikzentimetern.

suchenden, möglichst frisch geschöpften Wasser völlig an, so daß das letztere möglichst wenig mit der Luft in Berührung kommt. Zu diesem Zwecke ersetzt man den Glasstopfen durch einen doppelt durchbohrten Kautschukstopfen, durch dessen eine Öffnung eine Glasröhre bis fast auf den Boden der Flasche führt (Fig. 122). Die andere Öffnung trägt ein mit der unteren Fläche des Kautschukstopfens abschneidendes rechtwinkelig gebogenes Glasrohr, welches durch einen Gummischlauch mit einer anderen Glasflasche von etwa doppelt so großem Inhalt verbunden ist, die ebenfalls einen doppelt durchbohrten Kautschukstopfen trägt, dessen eine Bohrung in derselben Weise mit der kleinen Flasche in Verbindung gebracht ist, während die andere Öffnung ein längeres Glasrohr trägt, das etwas unterhalb des Stopfens abgeschnitten ist und den Austritt der Luft gestattet, wenn die ganze Vorrichtung auf einem beschwerten Brette oder Eisenfuß sicher befestigt in das Wasser eingesenkt wird. Das Wasser strömt in der Pfeilrichtung, wie die Fig. 122 veranschaulicht, in die kleinere Flasche und drängt die Luft in die größere; wenn letztere sich gefüllt hat, hebt man die Vorrichtung aus dem Wasser heraus.

Wasser aus Leitungen läßt man durch ein bis auf den Boden der Flasche reichendes Zulassungsrohr eine Zeitlang durch die Flasche ruhig hindurchströmen

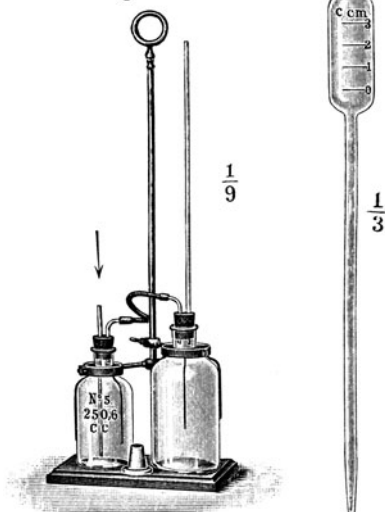
Ist auf diese Weise die Flasche gefüllt, so bringt man mittels einer für vorliegende Zwecke besonders hergestellten, 3 ccm fassenden, und mit langer enger Ausflußspitze versehenen Pipette (Fig. 123), welche man äußerlich mit Wasser benetzt, zunächst 3 ccm der jodkaliumhaltigen

Natriumhydroxydlösung hinzu, indem man jene in die Flasche bis nahe auf den Boden der letzteren einsenkt, und hierauf in der gleichen Weise mit ebensolcher Pipette ebenfalls 3 ccm der Manganchlorürlösung. Die Flasche wird, ohne daß Luftblasen in ihr zurückbleiben (man feuchte den Stopfen mit Wasser an), hierauf sofort mit dem Glasstopfen geschlossen und die ausfließenden 6 ccm Wasser in der späteren Berechnung mit berücksichtigt. Man wendet die Flasche behufs Durchmischung des Inhalts mehrmals um, öffnet

Fig. 123.



Fig. 122.



sie, nachdem der entstandene flockige Niederschlag sich abgesetzt hat, läßt aus einer gleichen Pipette 3 ccm rauchender Salzsäure auf den Boden fließen, verschließt und mischt. Die nun ausgetretene Flüssigkeitsmenge kommt nicht weiter in Betracht. Nachdem der Niederschlag sich gelöst hat, spült man den Inhalt der Flasche ohne Verlust in ein größeres Becherglas oder einen Erlenmeyerschen Kolben und titriert nach Zusatz von Stärkelösung mit Thiosulfatlösung in oben beschriebener Weise bis zum Verschwinden der Blaufärbung. Aus dem Verbrauch der Thiosulfatlösung wird der Sauerstoffgehalt des Wassers berechnet.

Beispiel 74. Die Titerstellung der Thiosulfatlösung habe ergeben, daß zur Umsetzung von 0,05 g Jod 39,8 ccm der ersteren verbraucht werden. Dann entspricht 1 ccm dieser Lösung nach dem Ansatz:

$$39,8 : 0,05 = 1 : x, \quad x = 0,0012563$$

einer Menge von 0,0012563 g Jod = 0,0000792 g Sauerstoff = 0,05542 ccm Sauerstoff¹⁾.

Die Flasche fasse 258 ccm; nach Zusatz von je 3 ccm der manganchlorür- und jodkaliumhaltigen Ätznatronlösung sind davon nur 252 ccm Wasser enthalten. Zur Titration seien 32,5 ccm $\frac{1}{100}$ -Natriumthiosulfatlösung verbraucht. Es berechnet sich dann der Sauerstoffgehalt zu $0,0000792 \times 32,5 = 0,002574$ g bzw. $0,05542 \times 32,5 = 1,8012$ ccm in 252 ccm des Wassers und demnach für 1 Liter 0,010214 g bzw. 7,1476 ccm.

Sehr störend wirkt dabei die Anwesenheit von salpetriger Säure, welche nicht allein gleichfalls aus Jodkalium Jod in Freiheit setzt, sondern auch dabei Stickoxyd entwickelt (s. Gleichung 44 in Anmerkung 1 auf S. 323), welches aus der Luft Sauerstoff überträgt. Ist die Menge der salpetrigen Säure nur gering und handelt es sich nur um eine annähernde Bestimmung des Sauerstoffs, so kann man die Anwesenheit der salpetrigen Säure vernachlässigen. Anderenfalls ist eine Berichtigung des Befundes notwendig.

Man oxydiert die salpetrige Säure durch eine stets frisch hergestellte Lösung von Manganchlorid zu Salpetersäure und nimmt erst dann die Bestimmung des Sauerstoffs vor. Da nun aber das Manganchlorid nicht nur die salpetrige Säure, sondern auch die im Wasser gelösten organischen Stoffe oxydiert, und zwar auf Kosten des im Wasser ursprünglich gelösten Sauerstoffs, so ist auch hierfür eine Berichtigung erforderlich. Die Manganchloridlösung stellt man sich auf folgende Weise her: Zu etwa 25 ccm destillierten Wassers gibt man etwa 1 ccm der

¹⁾ Wäre die Thiosulfatlösung genau $\frac{1}{100}$ -normal, so wäre 1 ccm davon = 0,0012692 g Jod = 0,00008 g Sauerstoff, da zwei Atome Jod denselben chemischen Wert wie ein Atom Sauerstoff haben. Da ferner 1 Liter Sauerstoff bei 0° C und 760 mm Barometerstand 1,4292 g wiegt, so sind 0,00008 g = 0,055975 ccm.

reinen, nitritfreien, aber kein Jodkalium enthaltenden Natronhydratlösung, dann 5 bis 10 Tropfen Manganchlorürlösung und läßt das Gemenge unter öfterem Umschütteln in offener Flasche einige Minuten stehen, damit sich infolge der Sauerstoffaufnahme aus der Luft Manganoxxyhydrat bilden kann. Dann setzt man rauchende Salzsäure zu, bis der Niederschlag sich gelöst hat, und verdünnt die braune Lösung auf etwa $\frac{1}{2}$ Liter mit destilliertem Wasser. Jetzt pipettiert man zweimal je 100 ccm dieser so erhaltenen Manganchloridlösung in Erlenmeyerkolben, bringt mit Hilfe einer Pipette in den einen 100 ccm destillierten, in den anderen 100 ccm des zu untersuchenden Wassers, läßt nach dem Umschwenken 2 bis 3 Minuten stehen, damit die Oxydation der salpetrigen Säure in dem zu untersuchenden Wasser vor sich gehen kann, fügt hierauf zu beiden Flüssigkeiten eine gleiche Menge Jodkalium und titriert das ausgeschiedene Jod in derselben Weise und mit derselben Thiosulfatlösung wie oben. Der Unterschied dieser beiden Titrationsen ist der Berichtigungswert für 100 ccm Wasser; man rechnet ihn für den Inhalt der bei der eigentlichen Untersuchung des Wassers benutzten Flasche um und zählt ihn zu der dort verbrauchten Menge Thiosulfatlösung hinzu.

Dieses Verfahren wird vielfach zur Ermittlung der sogenannten Sauerstoffzehrung im Wasser benutzt. Man bestimmt die im frisch geschöpften Wasser gelöste Menge Sauerstoff wie vorstehend angegeben, und ebenso den Sauerstoff in gleichzeitig angesetzten gleich großen, anderen Proben des Wassers, nachdem diese eine gewisse Zeit (24 und 48 Stunden) bei gewöhnlicher Temperatur im Dunkeln gestanden haben. Der Unterschied beider Bestimmungen ist die Sauerstoffzehrung, welche man zweckmäßig auf je 1 Stunde berechnet.

P. Bestimmung des Mangans.

In den meisten Fällen wird man sich mit einem qualitativen Nachweis des im allgemeinen selten vorkommenden Mangans begnügen. Sehr einfach ist folgendes Verfahren¹⁾. 25 ccm des zu untersuchenden Wassers werden mit 10 ccm reiner konzentrierter Salpetersäure (spez. Gew. 1,15 bis 1,18) zum Kochen erhitzt. Nach dem Entfernen der Flamme setzt man nach 2 Minuten 0,5 g Bleisuperoxyd zu und kocht wieder 2 bis 5 Minuten. Bei Gegenwart von Mangan ist übermangansaures Salz entstanden, dessen rote Farbe auf weißem Untergrunde deutlich zu sehen ist.

Q. Fäulnisprobe.

In eine 50 bis 100 ccm fassende Glasflasche mit Glasstopfen bringt man 0,3 ccm einer 0,05proz. Lösung von Methylenblau;

¹⁾ Zeitschr. f. analyt. Chemie 1911, S. 726.

man füllt die Flasche mit dem zu prüfenden Wasser völlig an und läßt sie in mäßiger Wärme (bei etwa 37° C) mehrere Stunden verschlossen stehen. Fäulnisfähige Wässer entwickeln Schwefelwasserstoff, welcher den Farbstoff vernichtet, wodurch das Wasser entfärbt wird.

Berechnung und Zusammenstellung der Wasseranalyse.

Bei der Berechnung und Zusammenstellung der durch die Analyse ermittelten Zahlenwerte für die im Wasser enthaltenen Stoffe pflegt man diese entweder in Grammen auf 100 Liter Wasser zu beziehen oder in „Litermilligrammen“ anzugeben, d. h. wieviel Milligramme der einzelnen Stoffe in einem Liter des Wassers enthalten sind. Letztere Werte erscheinen um das Zehnfache höher als die ersteren. Um diese in Litermilligramme zu verwandeln, hat man die für 100 Liter berechneten Werte mit 10 zu multiplizieren, also das Dezimalkomma um eine Stelle nach rechts zu rücken, und umgekehrt die Litermilligramme durch 10 zu dividieren, um die Angaben auf 100 Liter zu erhalten.

Der Gesamtgehalt an mineralischen Stoffen ergibt sich aus dem Unterschied zwischen Abdampfrückstand und Glühverlust.

Das gefundene Chlor berechnet man (unter Berücksichtigung des bei der Bestimmung der Alkalien hierüber Gesagten) auf Chlornatrium. In den meisten Fällen wird die so erhaltene Zahl mit derjenigen übereinstimmen, welche sich für Chloralkalien bei deren direkten Bestimmung ergeben hatte. Sind dagegen mehr Chloralkalien — Chlornatrium — direkt gefunden, als der Chlorbestimmung entspricht, so betrachtet man den Überschuß von Natrium als an Schwefelsäure gebunden gewesen. Ist das vorhandene Chlor nebst der Schwefelsäure nicht zur völligen Bindung des gefundenen Natriums ausreichend, so wird dessen schließlich bleibender Rest und, fehlen jene beiden Stoffe gänzlich, die Gesamtmenge des Natriums als kohlen-saures Natrium in Rechnung gestellt. Über die Anwesenheit von Alkalicarbonaten und -sulfaten geben die auf S. 313 u. 314 angegebenen Prüfungen wertvolle Aufschlüsse. Übersteigt der gefundene Chlorgehalt die zu seiner Bindung an Chlornatrium nötige Menge, so muß auf Anwesenheit von Chlormagnesium geschlossen werden, welches aber in irgend beträchtlicher Menge nur in Abwässern oder solchen Wässern auftreten wird, welche mit Salzablagerungen in Verbindung stehen. Man wird dann denjenigen Betrag an Chlor, welcher die für Chlornatrium bzw. Chlorkalium nötige Menge übertrifft, als Chlormagnesium, $MgCl_2$, in Rechnung stellen. Bleibt nach Umrechnung des letzteren auf Magnesium noch ein Restbetrag an letzterem bestehen, so wird man diesen zu Magnesiumcarbonat umrechnen.

Was von der gefundenen Schwefelsäure nicht durch Natrium beansprucht wird, berechnet man auf schwefelsaures Calcium (Gips),

den Rest des Kalks und die Magnesia rechnet man auf Kohlensäuresalze um. Die direkte Kohlensäurebestimmung dient zur Kontrolle, wie schon bei der Analyse der Zuckerasche (S. 278) angegeben worden ist.

Kieselsäure, Tonerde und Eisenoxyd werden als solche aufgeführt; ebenso etwa vorhandene Stickstoffverbindungen (Salpetersäure, salpetrige Säure und Ammoniak), und die gelösten organischen Stoffe, oder an deren Stelle die zu ihrer Oxydierung erforderliche Menge von Sauerstoff oder von übermangansaurem Kalium; zuletzt kann man, wenn erforderlich, die Härtegrade anführen.

Schließlich fügt man den Ergebnissen der Analyse den äußerlichen Befund des Wassers hinzu; man beurteilt den Geschmack, den Geruch, die Farbe, die Klarheit, etwaige Trübungen und Verunreinigungen und gibt, wenn nötig, auch die Menge der letzteren, auf 100 Liter Wasser bezogen, an. Erst bei Berücksichtigung aller dieser Umstände ist aus den Angaben der chemischen Untersuchungen ein bestimmtes Urteil über die Verwendbarkeit eines Wassers möglich.

Beispiel 75. 1000 ccm eines filtrierten Wassers sind eingedampft. Der völlig trockene Rückstand wog:

Platinschale + Rückstand	66,0770 g,
Platinschale	<u>65,3840 g,</u>
fester Gesamtrückstand	0,6930 g.

Nach demselben Glühen und wiederholter Behandlung mit kohlen-säurehaltigem Wasser wogen:

Platinschale + Glührückstand . . .	65,9810 g,
Platinschale	<u>65,3840 g,</u>
mithin mineralische Stoffe . . .	0,5970 g

und

$$\begin{array}{r}
 0,6930 \text{ g} \\
 - 0,5970 \text{ g} \\
 \hline
 = 0,0960 \text{ g Glühverlust.}
 \end{array}$$

In dem Glührückstande wurden bei dem angegebenen Gange der Analyse gefunden:

- 0,2180 g Kohlensäure und (je nach Abzug der Filteraschen):
- 0,0010 g Kieselsäure, sowie
- 0,0019 g Eisenoxyd und Tonerde.

Das gefällte oxalsäure Calcium wurde auf einem gewogenen Filter gesammelt. Das Mehrgewicht des letzteren betrug nach dem vollständigen Trocknen bei 100° C = 0,8022 g, woraus sich durch Multiplikation mit dem Faktor 0,3838 g berechnen:

$$= 0,3079 \text{ g Calciumoxyd.}$$

Bei der Bestimmung der Magnesia wurden 0,0130 g pyrophosphorsaures Magnesium erhalten, und daraus mittels des betreffenden Faktors $0,3621 \times 0,0130$

$$= 0,0047 \text{ g Magnesiumoxyd.}$$

1000 ccm Wasser, mit Salzsäure auf ein geringes Volumen eingedampft, gaben, mit Chlorbaryum versetzt, einen Niederschlag von 0,1537 g schwefelsaurem Baryum. Dieser gibt mittels des betreffenden Faktors: $0,3430 \times 0,1537$

$$= 0,0527 \text{ g Schwefelsäureanhydrid.}$$

In weiteren 1000 ccm Wasser wurden

$$0,0107 \text{ g Chloralkalien gefunden.}$$

Bei der Chlorbestimmung gebrauchten 300 ccm Wasser = 0,55 ccm Zehntelnormal-Silberlösung, von welcher 1,0 ccm = 0,003546 g Chlor anzeigt.

$0,003546 \times 0,55 = 0,00195$ g Chlor in 300 ccm, ergeben für 1000 ccm

$$= 0,0065 \text{ g Chlor.}$$

100 ccm wurden in oben angegebener Weise zur Bestimmung der organischen Stoffe verwandt. (10,0 ccm hundertstelnormale Oxalsäurelösung gebrauchten 9,8 ccm Permanganatlösung.) Sie bedurften 15,3 ccm Permanganatlösung, wovon, nach Abzug von. 9,8 ccm für den Zusatz von Oxalsäure mithin = 5,5 ccm zur Oxydation der organischen Stoffe verbraucht sind:

$$\frac{5,5 \times 0,015803}{9,8} = 0,00886 \text{ g organische Stoffe}$$

in 100 ccm, geben in 1000 ccm:

$$0,08868 \text{ g gelöste organische Stoffe.}$$

25,0 ccm Wasser dienten zur Bestimmung der Salpetersäure. (Der Titer der Indigolösung war: 6,5 ccm Lösung = 0,001 g Salpetersäure.) Die Bläuung trat nach Zusatz von 2,2 ccm Indigolösung ein, welche nach dem Ansatz:

$$\begin{aligned} 6,5 : 0,001 &= 2,2 : x, \\ x &= 0,00034 \text{ g Salpetersäure} \end{aligned}$$

anzeigen. 1000 ccm Wasser enthalten also:

$$0,0136 \text{ g Salpetersäure.}$$

Salpetrige Säure war in geringen Spuren vorhanden.

Ammoniak konnte quantitativ bestimmt werden.

Das Beispiel für die kolorimetrische Bestimmung war des besseren Verständnisses halber der Beschreibung der Methode unmittelbar angehängt, S. 328. Es ergab für 100 Liter

$$0,48 \text{ g Ammoniak.}$$

Bei der Bestimmung der Härte gebrauchten 20,0 ccm Wasser
28,1^o titrierter Seifenlösung, woraus sich also $28,1 \times 2$

= 56,2^o Gesamthärte (französische Grade)

oder 31,5 deutsche Härtegrade berechnen.

40 ccm des gekochten Wassers bedurften 6,8^o Seifenlösung bis
zum Hervorrufen des bleibenden Schaumes. Sie zeigen mithin an:

6,8^o bleibende Härte (französische Grade)

oder 3,7 deutsche Härtegrade, und mithin: 56,2 – 6,8

= 49,4^o temporäre Härte (entsprechend 27,7 deutschen
Graden).

Auf 100 Liter Wasser bezogen, stellen sich danach die folgenden,
durch die Analyse ermittelten Zahlenwerte heraus:

69,30 g fester Gesamtrückstand,

9,60 „ Glühverlust,

59,70 g mineralische Stoffe,

worin:

21,80 g Kohlensäure,

0,10 „ Kieselsäure,

0,19 „ Eisenoxyd und Tonerde,

30,79 „ Calciumoxyd (Kalk),

0,47 „ Magnesiumoxyd (Magnesia),

5,27 „ Schwefelsäureanhydrid,

1,07 „ Chloralkalien,

0,65 „ Chlor.

Man kann nun entweder die vorstehenden Zahlen ohne weiteres
als analytischen Befund abgeben oder man sucht sie in der oben an-
gegebenen Weise zu denjenigen Verbindungen zusammenzufügen,
wie solche naturgemäß im Wasser vorzukommen pflegen.

Die letztere Art und Weise der Zusammenstellung gibt ein im
allgemeinen verständlicheres Bild von der Beschaffenheit des Wassers.

Die gefundene Menge Chlor, mit dem Faktor 1,6486 multi-
pliziert, gibt die ihr entsprechende Menge Chlornatrium: $1,6486 \times 0,65$
= 1,072, was mit der direkten Bestimmung der Chloralkalien
in diesem Falle genau übereinstimmt.

Die gefundene Schwefelsäure ist darauf mit Calcium zu schwefel-
saurem Calcium oder Gips zu berechnen. Dazu dient die Zahl 1,7002
als Rechnungsfaktor. $5,27 \times 1,7002 = 8,960$ g Gips. Auch hier
findet man in dem Unterschied zwischen dem Gewichte des Salzes
und dem des darin enthaltenen Säureanhydrids die Gewichtsmenge
des betreffenden Oxyds (vgl. S. 277), in diesem Falle also: 8,960 Gips
– 5,27 Schwefelsäureanhydrid = 3,690 Kalk, welcher Betrag von
der Gesamtmenge des Kalkes in Abzug gebracht wird. Der Rest
des Kalkes: $30,79 - 3,690 = 27,10$ Kalk, ist auf Kohlensäuresalz
zu berechnen. Der dazu dienende Faktor ist 1,7847; mithin 27,10

$\times 1,7847 = 48,3654$ Tle. kohlen-saures Calcium, worin $48,3654 - 27,10 = 21,2654$ Kohlensäureanhydrid.

Die Magnesia rechnet man auf kohlen-saures Magnesium um, wenn, wie bei dem gewählten Beispiel, Schwefelsäure und Chlor durch Calcium und Natrium vollständig beansprucht werden. Der betreffende Faktor ist 2,0913.

$0,47 \times 2,0913 = 0,982$ kohlen-saures Magnesium,
worin $0,982 - 0,47 = 0,512$ Kohlensäureanhydrid.

Diese letztangeführte Menge, mit dem aus dem kohlen-sauren Kalksalze sich ergebenden Betrage zusammenaddiert, gibt:

$$\begin{array}{r} 0,512 \\ + 21,2654 \\ \hline = 21,7774 \text{ Kohlensäure,} \end{array}$$

welche Zahl mit dem direkt ermittelten Kohlensäuregehalt übereinstimmen muß.

Alle übrigen Zahlen bedürfen einer Umrechnung nicht und werden ohne weiteres aufgeführt. Die sämtlichen Untersuchungsergebnisse stellt man, unter Abrundung aller Zahlen auf zwei Dezimalstellen, etwa in folgender Weise übersichtlich zusammen:

„100 Liter Wasser enthalten im filtrierten Zustande:

69,30 g festen Gesamttrückstand,
9,60 „ „ Glühverlust,

59,70 g mineralische Stoffe;

worin:

0,10 g Kieselsäure,
0,19 „ Eisenoxyd und Tonerde,
48,37 „ kohlen-saures Calcium,
8,96 „ schwefelsaures Calcium (Gips),
0,98 „ kohlen-saures Magnesium,
1,07 „ Chlornatrium,

0,03 „ unbestimmt und Rest,
59,70 g;

ferner:

8,86 g gelöste organische Stoffe¹⁾,
1,36 „ Salpetersäure,
Spuren von salpetriger Säure,
0,48 g Ammoniak.

Gesamthärte des Wassers . 56,2^o (französische Grade),
Bleibende Härte 6,8^o (französische Grade)

¹⁾ An Stelle dieser Angabe könnte, wie S. 321 gezeigt, auch gesetzt werden:

oder „Bedarf an übermangansaurem Kalium. . = 1,77 Tle.“
„Bedarf an Sauerstoff = 0,45 Tle.“

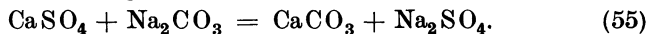
Das Wasser war fast klar, ohne Farbe, Geruch und Geschmack und hinterließ beim Filtrieren einen ganz geringen, aus feinen Ton-
teilchen bestehenden Rückstand.“

Die vorstehende Art der Berechnung erfährt in den Fällen eine Änderung, wo sich bei der Vorprüfung die Anwesenheit von Alkali-carbonaten oder bei der Prüfung auf Reaktion der Alkalisalze (S 303 u. 314), die von Alkalisulfaten oder bei der Bestimmung des Glüh-verlustes (S. 305) die von Chlormagnesium kenntlich gemacht hat. Im ersteren Falle wird man die gefundene Menge von Chlor wie angegeben auf Chlornatrium berechnen, den Rest der Alkalien als Carbonat und den Rest der Kohlensäure als Calciumcarbonat in Rechnung setzen. Sind Alkalisulfate als vorhanden anzunehmen, so wird man, nach-dem das Chlor als Chlornatrium berechnet ist, den Rest der Alkalien als Sulfat und den Rest der Schwefelsäure als Calciumsulfat in Rechnung stellen. Ist Chlormagnesium als vorhanden anzunehmen, so wird man den nach Bindung des Natriums an Chlor bleibenden Rest des letzteren als Chlormagnesium und den bleibenden Rest des Magnesiums als Carbonat aufführen.

Berechnung der für die Reinigung von Kesselspeisewasser erforderlichen Mengen von Soda und gebranntem Kalk.

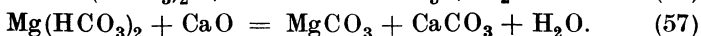
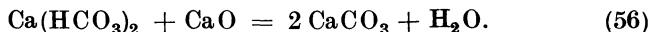
Die zur Dampfkesselspeisung dienenden Wässer werden zweck-mäßig vor oder auch wohl unter Umständen nach dem Eintritt in den Kessel von denjenigen Stoffen befreit, welche zum Ansatz von sogenanntem Kesselstein Anlaß geben können. Es sind dies das schwefelsaure Calcium, das kohlen-saure Calcium und das kohlen-saure Magnesium bzw. Chlormagnesium.

Zur Entfernung des schwefelsauren Calciums verwendet man entwässertes kohlen-saures Natrium (Soda), welches sich mit dem Kalksalz nach folgender Formel umsetzt:

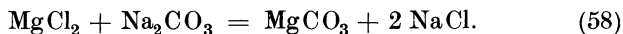


Dabei fällt das kohlen-saure Calcium als unlöslich in Wasser aus und bildet einen leicht zu entfernenden Schlamm; das sehr leicht lösliche schwefelsaure Natrium verbleibt zwar dem Kessel-wasser, kann aber keine festen Ausscheidungen im Kessel mehr liefern.

Die Kohlensäuresalze des Calciums und Magnesiums sind in dem ursprünglichen Wasser als Bicarbonate oder sogenannte doppeltkohlen-saure Salze vorhanden und als solche löslich. Setzt man nun dem Wasser Kalk (CaO) zu, so vereinigt sich die Hälfte der Kohlensäure der Bicarbonate mit dem zugesetzten Calciumoxyd und die so entstandenen unlöslichen einfach kohlen-sauren Salze fallen aus:



Ist nach dem Ausfall der Analyse auf Anwesenheit von Chlor-magnesium zu schließen, so wird dieses durch Soda beseitigt, wobei es sich in Carbonat verwandelt:



Auf Grund der Zersetzungsformeln berechnet sich, daß je 1 g schwefelsaures Calcium 0,7786 g kohlensaures Natrium zur Umsetzung bedarf, zur Ausfällung des im Wasser vorhandenen kohlensauren Calciums ist eine dem darin enthaltenen Calciumoxyd gleiche Menge und zur Ausfällung des kohlensauren Magnesiums sind auf je 1 g des darin enthaltenen Magnesiumoxyds 1,40 g Calciumoxyd erforderlich.

Beispiel 76. Die oben gegebene Zusammensetzung eines Wassers führt für 100 Liter folgende Beträge der hier zu berücksichtigenden Stoffe auf:

8,96 g schwefelsaures Calcium, mit 3,69 g Calciumoxyd,
 48,38 „ kohlensaures „ „ 27,10 „ „
 0,98 „ kohlensaures Magnesium „ 0,47 „ Magnesiumoxyd.

Da 1 g schwefelsaures Calcium 0,7786 g kohlensaures Natrium zur Umsetzung benötigt, so sind für die hier vorhandene Menge $8,96 \times 0,7786 = 6,9762$ g Soda erforderlich; für die Umsetzung des Calciumcarbonats 27,10 g Calciumoxyd, für die des Magnesiumcarbonats $0,47 \times 1,4 = 0,658$; zusammen 27,758 g Calciumoxyd.

Als kohlensaures Natrium wird die in sehr reinem Zustande im Handel gehende calcinierte Soda angewandt. Gute Marken enthalten etwa 98 Proz. des Salzes. Nach dem Ansatz $98 : 100 = 6,9762 : x$ berechnet sich der Zusatz x für 100 Liter Wasser auf 7,119 g 98proz. Soda. Der Kalkzusatz erfolgt in Form von Kalkmilch, die aus gebranntem Kalk hergestellt wird. Gebrannter Kalk enthält im Durchschnitt 80 Proz. Calciumoxyd, mithin sind nach dem Ansatz $80 : 100 = 27,758 : x$ als Zusatz zu obiger Wassermenge 34,7 g 80proz. gebrannten Kalkes abzuwägen. Man gibt für die praktische Ausführung gewöhnlich die Menge Kalk und Soda an, welche sich für 1 cbm (1000 Liter) Wasser berechnet. Danach würde sich der erforderliche Zusatz für 1 cbm des als Beispiel gewählten Wassers stellen auf rund 71 g 98proz. calcinierter Soda und 350 g 80proz. gebrannten Kalkes.

Ganz allgemein lassen sich die für die Reinigung der Kessel-speisewässer nötigen Mengen für 1 cbm errechnen, wenn man den für 100 Liter ermittelten Betrag von

Calciumsulfat	mit	7,95	} für die anzuwendende
Magnesiumchlorid	„	11,4	
Calciumcarbonat	„	7,0	} für die anzuwendende
Magnesiumcarbonat	„	8,34	

multipliziert.

Handelt es sich bei Wasseruntersuchungen nur um die Feststellung der obengedachten Zusätze zur Reinigung von Kesselspeisewasser, so kann man sich darauf beschränken, in 250 ccm die Schwefelsäure, in anderen 250 ccm Calcium- und Magnesiumoxyd nach D. und E., S. 308 und 312, zu fällen. Man bestimmt daraus die Mengen des schwefelsauren Calciums und des an Kohlensäure gebunden gewesenen Calcium- und Magnesiumoxyds und berechnet mit den so erhaltenen Zahlen, wie oben angegeben, die erforderliche Menge der Zusätze.

Nach Caro (Magdeburger Dampfkessel-Überwachungsverein) können Speisewässer bis zu 10⁰ Härte (deutsche Grade) ohne Reinigung verwendet werden. Bei Wässern höherer Härte ist Reinigung erforderlich, diese kann aber im Kessel selbst vorgenommen werden, solange bis der Gesamtrückstand des im Kessel befindlichen Wassers den Betrag von 200 g in 100 Liter nicht überschreitet.

Bei der angeführten Wasserreinigung werden nämlich zwar die kesselsteinbildenden Stoffe durch die angegebenen Zusätze entfernt, es bleiben aber das bereits vorhandene und dabei entstehende Sulfat und Chlorid des Natriums im Wasser gelöst, wodurch dieses im Kessel eine allmählich konzentrierter werdende Salzlösung darstellt, welche von Zeit zu Zeit entfernt werden muß. Die Beaufsichtigung nach dieser Richtung geschieht durch Bestimmung des Gesamtrückstandes, die Prüfung, ob die Kesselreinigung auch in richtiger Form ausgeführt wird, durch die Bestimmung der Härte nach S. 329 und durch Reaktion mittels Lackmuspapier bzw. Titration mit Normalsäure (s. Abschnitt VII „Soda“).

IV.

Kalkstein.

Der Kalkstein, im wesentlichen aus kohlen-saurem Calcium bestehend, der sogenannte „ungebrannte Kalk“, liefert den Zuckerfabriken die für die Zwecke der Saturation erforderliche Kohlensäure. Er wird in besonders für diese Zwecke gebauten Kalköfen gebrannt, d. h. bis zum Entweichen der Kohlensäure erhitzt, und hinterläßt dabei als zweites wichtiges Erzeugnis den zur Scheidung der Rübensäfte zu verwendenden Ätzkalk oder gebrannten Kalk, den sogenannten Scheidekalk.

Die Wahl eines Kalksteines für den Fabrikgebrauch wird immer durch die Rücksicht auf die Verwendung des Ätzkalkes bestimmt. Je reiner der Kalkstein, d. h. je mehr kohlen-saures Calcium darin enthalten, desto geeigneter ist er, und zwar für beide Gebrauchszwecke.

Die in der Natur vorkommenden Kalkgesteine sind sehr verschiedenartig zusammengesetzt, sie enthalten neben dem kohlen-sauren Calcium wechselnde Mengen von kohlen-saurem Magnesium, schwefelsaurem Calcium (Gips), Eisenoxyden, kieselsauren Alkalien, Ton und Sand, bisweilen auch Kohle und organische Substanzen. Schädlich für die Verwendung bei der Zuckerfabrikation ist ein irgend erheblicher Gehalt an Gips und an Alkaliverbindungen, welche letztere durch das Brennen aufgeschlossen und damit zum Teil in Wasser bzw. in den Rübensäften löslich werden. Durch die üblichen Reinigungsmittel nicht abscheidbar, verbleiben sie den Fabrikationsprodukten, erhöhen deren Gehalt an Salzen und bewirken dadurch die vermehrte Bildung von Melasse. Auch die Gegenwart von Magnesia wird für nachteilig gehalten.

Ein guter Kalkstein sollte deshalb neben möglichst wenig kohlen-saurem Magnesium nicht über 0,4 Proz. Gips enthalten, nach dem Brennen und Löschen sollten nicht über 0,15 bis 0,20 Proz. freies Ätzkali löslich geworden sein. Die übrigen Nebenbestandteile sind mehr lästig als schädlich, so die Kieselsäure, welche sich in Form krustenförmiger Ausscheidungen in den Verdampfappara-

raten unangenehm bemerklich machen kann, und der Ton und Sand, die als wertlose Stoffe das Gewicht des rohen Kalksteines und demnächst die Menge des Scheideschlammes unnötig vermehren. Die Gesamtmenge der neben dem kohlen-sauren Kalk vorhandenen Bestandteile sollte 10 Proz. nicht übersteigen.

Von dem zu untersuchenden lufttrockenen Kalkstein wird ein gutes Durchschnittsmuster fein gepulvert und in einem dicht schließenden Glase aufbewahrt. Zur Analyse wägt man von dieser lufttrockenen Substanz ab, die Ergebnisse aber bezieht man auf wasserfreie Substanz und gibt den ursprünglichen Feuchtigkeitsgehalt daneben gesondert an.

A. Bestimmung der Feuchtigkeit.

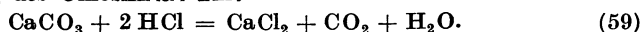
10,0 g des gepulverten Kalksteines werden bei einer Temperatur von 120 bis 125⁰ C im Messingschälchen in üblicher Weise getrocknet.

B. Bestimmung des in Salzsäure unlöslichen Rückstandes (Sand und Ton).

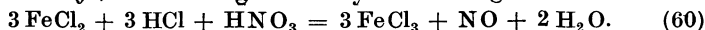
10,0 g Kalksteinpulver werden, mit etwa 40 bis 50 ccm Wasser angerührt, in einer Schale mit 50 ccm reiner Salzsäure und 2 bis 3 ccm Salpetersäure¹⁾ übergossen, indem man durch ein übergedecktes, großes Uhr-glas ein Verspritzen, und, wenn nötig, durch Hinzufügen einer geringen Menge Äther ein Übersäumen des Inhaltes vermeidet. Man kocht die Lösung etwa 10 Minuten lang, spült das Uhr-glas mit heißem Wasser in die Schale ab, läßt kurze Zeit absitzen, filtriert noch heiß durch ein kleines Filter von bekanntem Aschegehalt, bringt den von der Salzsäure ungelösten Anteil vollständig darauf, wäscht ihn mit heißem Wasser aus, bis die abtropfende Flüssigkeit blaues Lackmuspapier nicht mehr rötet, trocknet, glüht und wägt ihn. Das so erhaltene Gewicht, mit 10 multipliziert, ergibt den Prozentgehalt an Sand und Ton.

Das mit dem Waschwasser vereinigte Filtrat, welches man am zweckmäßigsten gleich in einem Maßkolben von 500 ccm Inhalt auffängt, wird nach dem Erkalten mit destilliertem Wasser bis zur Marke (= 500 ccm) verdünnt und dient nach gutem Mischen zur Bestimmung der übrigen Bestandteile.

¹⁾ Die Salzsäure löst unter Aufbrausen, d. i. Entweichen der hauptsächlich an den Kalk gebundenen Kohlensäure, den Kalkstein unter Hinterlassung des Unlöslichen auf:



Die Salpetersäure wandelt demnächst beim Kochen die vorhandenen Eisenoxydulverbindungen in Oxydverbindungen um:



C. Bestimmung des schwefelsauren Calciums.

100 ccm (= 2,0 g Kalkstein) der bei B. erhaltenen salzsauren Lösung werden in einem Erlenmeyerkolben oder einem Becherglase zum Sieden erhitzt. Nach vorsichtigem Zusatz von Chlorbaryumlösung wird ein etwa erhaltener Niederschlag von schwefelsaurem Baryum¹⁾ nach der auf S. 312 angegebenen Weise behandelt und bestimmt. Das Gewicht, mit dem Faktor 0,5832 multipliziert, gibt die Menge des in 2,0 g Kalkstein enthaltenen schwefelsauren Calciums.

Beispiel 77. Es wurden nach Abzug der Filterasche erhalten: 0,0096 g schwefelsaures Baryum, entsprechend: $0,0096 \text{ g} \times 0,5832 = 0,005598$ schwefelsaurem Calcium in 2,0 g Kalkstein, mithin in 100 Tln.

$$0,005598 \times 50 = 0,28 \text{ Proz.}$$

D. Bestimmung von Eisenoxyd und Tonerde.

100 ccm (= 2,0 g Kalkstein) der bei B. erhaltenen Lösung erhitzt man in einem Becherglase bis fast zum Sieden, fügt tropfenweise Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaktion hinzu, und scheidet dadurch Eisenoxyd und Tonerde als Hydrate²⁾ in Form eines grobflockigen Niederschlages aus, welcher je nach der Menge des vorhandenen Eisens mehr oder weniger rotbraun gefärbt ist.

Man hält, um das freie Ammoniak auszutreiben, in gelindem Sieden, bis dessen Geruch verschwunden ist, sodann, während man die Flüssigkeit fortwährend heiß erhält, wird über ein kleines Filter abfiltriert, der Niederschlag ausgewaschen, gegläht und gewogen. Nach Abzug der Filterasche erhält man durch Multiplikation mit 50 den Prozentgehalt an Eisenoxyd und Tonerde, welche einer Trennung und gesonderter Angabe nicht bedürfen.

Man muß das Filtrieren möglichst beschleunigen, um nicht gleichzeitig infolge einer Anziehung von Kohlensäure aus der Luft kohlen-saures Calcium in den Niederschlag zu erhalten. Die aufsteigenden Dämpfe der heißen Flüssigkeit halten den Zutritt der Luft fern. Man filtriert in einen mit 250-ccm-Marke versehenen Maßkolben, wäscht mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion aus, füllt nach dem Erkalten bis zur Marke und mischt. Die Flüssigkeit dient demnächst zur Bestimmung von Kalk und Magnesia.

¹⁾ Siehe Gleichung (34) auf S. 312.

²⁾ Siehe Gleichungen (26) bis (29) auf S. 308.

E. Bestimmung des kohlensauren Calciums.

Die am schnellsten ausführbaren Verfahren zur Bestimmung des Calciumcarbonats beruhen auf der Ermittlung der im Kalkstein vorhandenen Kohlensäure oder der Maßanalyse. Es ist jedoch dabei zu berücksichtigen, daß auf diese Weisen bei einem gleichzeitigen Vorkommen von kohlensaurem Magnesium (in dolomitischen Kalken) nicht nur die an Calcium, sondern auch die an Magnesium gebundene Kohlensäure erhalten bzw. auch das Magnesiumcarbonat mittitriert wird, die Berechnung auf Calciumcarbonat allein daher nicht richtig ist. Aber in den meisten Fällen ist der Magnesiumgehalt ein sehr geringer, so daß für technische Zwecke diese Arten der Bestimmung genügen; findet sich aber eine größere Menge davon, so muß der Gehalt an Calciumcarbonat auf andere Weise, nach a), bestimmt werden.

a) Bestimmung durch Wägen der ausgefällten Calciumverbindung.

Von der bei D. erhaltenen, von dem Eisenoxyd- und Tonerdeniederschlag abfiltrierten Lösung werden 25 ccm (= 0,20 g Kalkstein) in ein Becherglas pipettiert, mit 100 bis 150 ccm Wasser verdünnt, mit Essigsäure angesäuert und siedend heiß mit einer Lösung von oxalsaurem Ammon versetzt, bis nach weiterem, tropfenweisem Zusatz kein Niederschlag mehr entsteht¹⁾.

Bei Untersuchung magnesiaarmer Kalksteine kann nach einigen Stunden durch ein getrocknetes und gewogenes Filter filtriert werden.

Da bei Vorhandensein erheblicher Mengen von kohlensaurem Magnesium auch etwas Magnesiumoxalat mit in den Niederschlag von Calciumoxalat eingeht, muß letzterer in solchen Fällen wieder gelöst und nochmals gefällt werden. Man dekantiert zunächst, nachdem die Lösung einige Stunden der Ruhe überlassen war, die über dem gut abgesetzten Niederschlage stehende Flüssigkeit durch ein getrocknetes und gewogenes Filter (S. 257), löst den Niederschlag nach Zugabe von etwas heißem Wasser in wenig Salzsäure und wiederholt die Fällung durch Zusatz zunächst von Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion und hierauf von Essigsäure und wenig oxalsaurem Ammons. Nachdem man wieder eine Zeit lang erhitzt und einige Stunden der Ruhe überlassen hat, filtriert man durch das bereits benutzte Filter, wäscht dieses und den darauf gesammelten Niederschlag mit heißem Wasser mehrmals aus und trocknet zunächst das im Trichter belassene Filter; dann überträgt man es in das zur Filterwägung vorher benutzte Trockenglas, trocknet in diesem bei 100° C und wägt. (Das Filtrat bleibt unbenutzt und kann sofort beseitigt werden.)

¹⁾ Siehe Gleichung (30) auf S. 309.

Erwies sich bei C., S. 348, der Kalkstein als frei von Calciumsulfat, oder war die Fällung durch Chlorbaryum so schwach, daß sie vernachlässigt werden darf, so ergibt die Berechnung des Wägungsbetrages von Calciumoxalat — und zwar zunächst durch Multiplikation mit dem Faktor 0,6850 — auf Calciumcarbonat und weiterhin mit 500 sofort die Prozente an letzterem.

Ist aber Calciumsulfat in wägbaren Mengen vorhanden gewesen, so ist seine prozentuale Menge durch Multiplikation mit dem Faktor 0,7351 auf Calciumcarbonat umzurechnen und dieser Betrag von dem ersteren abzuziehen, um die wirklich vorhandene Menge Calciumcarbonat zu erhalten.

Beispiel 78. 25,0ccm Lösung (= 0,2 g Kalkstein) sind zur Fällung gelangt und gaben:

Glas + Filter + Niederschlag	30,397 g,
Glas + Filter	30,124 g,
Oxalsaures Calcium ($\text{Ca.C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$).	0,273 g.

$0,273 \times 0,6850 = 0,1870$ Calciumcarbonat in 0,2 g Kalkstein, mithin $0,187 \times 500 = 93,5$ Proz. Calciumcarbonat.

Nach dem Befunde bei C. sind die dort ermittelten Prozente Calciumsulfat in Calciumcarbonat umzurechnen und ergaben $0,28 \times 0,7351 = 0,21$ Proz., welche vom obigen Betrage abzuziehen sind. Mithin sind $93,5 - 0,21 = 93,29$ Proz. Calciumcarbonat im Kalkstein enthalten.

Steht ein gutes Gebläse zur Verfügung, so kann man den Niederschlag von Calciumoxalat über ein ungewogenes Filter filtrieren und nach dem Trocknen durch starkes Glühen in Calciumoxyd, wie S. 309 angegeben, verwandeln. Der ermittelte Betrag an Calciumoxyd ist durch Multiplikation mit 1,7847 in Calciumcarbonat umzurechnen.

b) Bestimmung aus dem Gewichtsverlust nach Austreibung der Kohlensäure.

Man benutzt zu diesem Bestimmungsverfahren den in Fig. 113, S. 306 abgebildeten und beschriebenen Geißlerschen Apparat. Nachdem man die Aufsätze *B* und *C* abgenommen und das Kölbchen *A*, welches inwendig feucht sein kann, genau tariert hat, bringt man mittels eines kleinen Trichters eine angemessene Menge des zu untersuchenden Kalksteins hinein. Das Gewicht der letzteren stellt man durch eine zweite Wägung fest, fügt die erforderliche Menge Wasser hinzu und verfährt genau nach den S. 306 u. f. gegebenen Vorschriften. Der schließlich ermittelte Gewichtsverlust entspricht der in der abgewogenen Menge Kalkstein enthaltenen Kohlenensäure und ihr Gewicht, mit dem Faktor 2,2743 multipliziert, ergibt die ihr entsprechende Menge kohlenensaures Calcium.

Beispiel 79. Es wog: *A* mit Kalkstein . . . 25,766 g,
A leer 24,134 g,

$$\text{Kalkstein} = 1,632 \text{ g.}$$

Gewicht des Apparates vor der Kohlensäureentwicklung 86,516 g,
 „ „ „ nach „ „ 85,837 g,
 mithin Gewichtsverlust = Kohlensäure 0,679 g.

$$1,632 : 0,679 = 100 : x,$$

$$x = 41,61 \text{ Proz. Kohlensäure.}$$

Die Bestimmung des Magnesiumoxyds unter F. (S. 352) und die Berechnung des gefundenen Betrages auf kohlensaures Magnesium ergibt dort einen Gehalt von 1,13 Proz., worin ($1,13 \times \text{Faktor } 0,5218$) 0,59 Proz. Kohlensäure.

Dieser Betrag, von der oben gefundenen Menge abgesetzt, läßt: $41,61 - 0,59 = 41,02$ Proz. Kohlensäure, welche an Calcium gebunden gewesen; der Gehalt an kohlensaurem Calcium ist mithin: $41,02 \times 2,2743 = 93,29$ Proz., mit dem Ergebnis nach a) übereinstimmend.

Abgekürztes Verfahren. Handelt es sich bei Untersuchung von Kalkstein nur um die Bestimmung von kohlensaurem Calcium allein, so kann man nachstehendes Verfahren anwenden.

Man bringt 5,0 g Kalksteinpulver mit Hilfe eines weithalsigen Trichters in einen dünnwandigen 500-ccm-Kolben, fügt etwa 200 ccm Wasser hinzu, löst in Salzsäure und Salpetersäure genau nach B. und fällt noch heiß in demselben Kolben und, ohne vorher zu filtrieren, Eisenoxyd und Tonerde nach D. Die Lösung wird bis zum völligen Verschwinden des Ammoniakgeruches gekocht, mit destilliertem Wasser bis fast zur Marke verdünnt, im lose verstopften Kolben abgekühlt, zur Marke aufgefüllt und gemischt. Man filtriert durch ein großes Faltenfilter und fällt aus 25 ccm des Filtrats (= 0,25 g Kalkstein) nach Verdünnung auf etwa 150 ccm, den Kalk genau nach E. a).

Die Behandlung des Niederschlages und die Berechnung auf kohlensaures Calcium erfolgt, wie dort angegeben; enthält der Kalkstein schwefelsaures Calcium, so ist in 200 ccm des Filtrats (= 2,0 g Kalkstein) die Schwefelsäure nach C. zu bestimmen, als Calciumsulfat zu berechnen, die diesem entsprechende Menge Calciumcarbonat bei der Berechnung abzusetzen.

c) Maßanalytische Bestimmung.

Man wägt auf dem Tarierblech 5 g Kalksteinpulver ab, bringt diese ohne Verlust in eine geräumige Porzellanschale, setzt zunächst etwa 150 ccm Wasser, sodann mittels einer Pipette oder aus einer Bürette 100 ccm Normalsalzsäure langsam und vorsichtig hinzu, wobei man zweckmäßig, um ein Verspritzen durch das starke

Aufschäumen¹⁾ zu vermeiden, mit einem großen Uhrglase die Schale bedeckt und die Säure am Rande der Schale langsam einfließen läßt. Nach Beendigung der Reaktion erhitzt man, um alle Kohlensäure auszutreiben, zu lebhaftem Kochen. Nach dem Erkalten fügt man einige Tropfen Phenolphthaleinlösung hinzu und ermittelt die Menge der von Calciumcarbonat nicht gebundenen Normal säuremenge durch Rücktitrierung mit Normalnatronlauge bis zum Eintritt der roten Färbung. 1000 ccm Normalsäure²⁾ sind mit 50,035 g Calciumcarbonat gleichwertig; es würden mithin 5,0 g eines 100proz. (chemisch reinen) Calciumcarbonats genau 100 ccm Normalsäure zur Neutralisation bedürfen, während die gleiche Menge eines unreinen Kalksteins eine entsprechend geringere Menge Normalsäure zur Neutralisation beansprucht. So würden z. B. nach Zusatz von 100 ccm Normalsäure zu 5 g eines Kalksteins von 90 Proz. auch nur 90 ccm Normalsäure gebunden werden, 10 ccm von ihr also frei bleiben und demgemäß beim Zurücktitrieren mit Normal lauge 10 ccm von dieser zur Neutralisation erfordern.

Man hat also nur nötig, bei Anwendung der oben vorgeschriebenen Mengen (5 g Kalksteinpulver und 100 ccm Normalsäure) die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter Normalsäure von 100 zu subtrahieren, um sofort den Prozentgehalt der untersuchten Substanz an Calciumcarbonat zu erfahren. Die etwa vorhandene Menge von Magnesiumcarbonat ist hier aber mit einbegriffen und beeinträchtigt, wenn in erheblicherer Menge zugegen, dementsprechend die Richtigkeit des erhaltenen Wertes.

Für praktische Zwecke aber wird diese Methode der Schnelligkeit ihrer Ausführung wegen von der Fällungsanalyse unter a) den Vorzug verdienen, sobald es sich um Kalksteine handelt, die, wie es gewöhnlich der Fall ist, arm an Magnesiumcarbonat sind.

Beispiel 80. 5 g Kalksteinpulver mit 100 ccm Normalsalz säure, wie angegeben behandelt, erforderten 6,0 g Normalnatron lauge zur Neutralisation. Der Kalkstein hat demnach einen Gehalt von $100 - 6,0 = 94,0$ Proz. Calciumcarbonat.

F. Bestimmung der Magnesia.

Von dem bei D. hergestellten, von Eisenoxyd und Tonerde freien Filtrat werden 200 ccm (= 1,6 g Kalkstein) in einen mit 500 ccm-Marke versehenen Kochkolben pipettiert, und nach Zusatz von etwas Essigsäure wird der Kalk nach E. a) durch oxalsaures Ammon ausgefällt.

Nach dem Erkalten füllt man bis zur Marke mit destilliertem Wasser, mischt und filtriert durch ein unbenäßtes Filter in ein trockenes Gefäß, bringt vom klaren Filtrat mittels der Pipette

¹⁾ Siehe Gleichung (59) auf S. 347.

²⁾ Über Normalsäure s. Abschnitt „Soda“

300 ccm in ein großes Becherglas, fügt 100 ccm Ammoniak hinzu und versetzt mit einer Lösung von phosphorsaurem Natrium. Ein etwa entstandener Niederschlag von phosphorsaurem Ammonmagnesium wird genau nach S. 311 behandelt und schließlich als pyrophosphorsaures Magnesium gewogen¹⁾.

Nach den verschiedenen Verdünnungen entsprechen die zur Fällung verwendeten 300 ccm Flüssigkeit noch 0,96 g des ursprünglichen Kalksteins²⁾.

Beispiel 81. Nach Abzug der Filterasche verblieb im Platintiegel ein Betrag von 0,0143 g pyrophosphorsaures Magnesium, welcher nach Multiplikation mit dem Faktor 0,7572 die entsprechende Menge kohlenstoffsaures Magnesium finden läßt.

$0,0143 \times 0,7572 = 0,01083$ in 0,96 g Kalkstein, mithin nach dem Ansatz:

$$0,96 : 0,01083 = 100 : x,$$

$$x = 1,13 \text{ Proz. kohlenstoffsaures Magnesium.}$$

Bei magnesiareichen Kalksteinen, bei denen der durch oxalsaures Ammon erzeugte Niederschlag, wie bereits S. 349 angegeben, etwas Magnesiumoxalat enthalten kann, nimmt man die Fällung zunächst in einem Becherglase oder einer größeren Porzellanschale vor, dekantiert die über dem gut abgesetzten Niederschlage stehende Flüssigkeit in einen 500-ccm-Kolben, löst, wie ebenfalls schon S. 349 besprochen, den Niederschlag wieder in wenig Salzsäure, fällt nochmals mit Ammoniak und oxalsaurem Ammon unter Zusatz von Essigsäure und spült dann die ganze Mischung mit Wasser in dem Maßkolben nach. Dann verfährt man weiter wie oben.

G. Bestimmung der Alkalien.

Da diese Bestimmung in der salzsauren Lösung des Kalksteins sehr umständlich und zeitraubend ist, so führt man sie kürzer und bequemer mit gebranntem Kalk aus und rechnet den gefundenen Wert auf ungebrannten Kalk zurück.

Hat man nicht Gelegenheit, eine größere Probe des zu untersuchenden Gesteins in bereits gebranntem Zustande verwenden zu können, so führt man im Laboratorium das Brennen einer kleinen Probe auf folgende Weise aus: Man füllt einen aus feuerfestem Ton bestehenden, sogenannten hessischen Tiegel von etwa 20 cm Höhe, welcher am Boden, um den Luftdurchzug zu ermöglichen, eine mit einem größeren, flachen Kalksteinbrocken lose zu überdeckende Durchbohrung von 0,5 cm Weite hat, mit kleinen, etwa

¹⁾ Siehe Gleichungen (32) und (33) auf S. 311 und 312.

²⁾ $250 \text{ ccm (S. 348) : } 2,0 \text{ g} = 200 : x,$
 $x = 1,6 \text{ g.}$
 $500 \text{ ccm : } 1,6 \text{ g} = 300 : x,$
 $x = 0,96 \text{ g.}$

bohngroßen Stücken Kalkstein, und läßt ihn unbedeckt einige Stunden lang in einem Ofen (ein kleiner sogenannter Kanonenofen genügt dazu), in Holzkohlen eingebettet, vollständig durchglühen. Der Tiegel muß dabei auf dem Ofenrost oder auf untergelegte Steine so gestellt werden, daß seine Bodenöffnung freibleibt und mittels derselben ein Luftzug durch den Tiegel stattfinden kann, welcher die ausgetriebene Kohlensäure fortführt.

Man gelangt auch wohl zum Ziele, wenn man den zu brennenden Kalkstein in einzelnen größeren, nicht zu dicken, sondern scherbenartig geschlagenen Stücken ohne weiteres, und nicht zu kurze Zeit zwischen die glühenden Heizkohlen eines gut ziehenden Stubenofens legt.

Anhängende Kohlenasche ist demnächst zu entfernen; die gebrannten Stücke müssen nach dem Erkalten in dicht schließenden Gefäßen aufbewahrt und so vor Aufnahme von Kohlensäure und Feuchtigkeit aus der umgebenden Luft gesichert werden.

Die Alkalien sind, wie schon im Eingange bemerkt, im Kalkstein in Form von Silikaten vorhanden, welche durch den Prozeß des Brennens zerlegt werden. Es entstehen Kieselsäure und Ätzalkalien, welche leicht in Wasser löslich, an Chlor gebunden und als Chloralkalien bestimmt werden. Bei dem fast gänzlichen Zurücktreten von Natriumsilikaten im Kalkstein kann man, ohne einen wesentlichen Fehler zu begehen, die ganze Menge der erhaltenen Chloralkalien als Chlorkalium ansehen und dementsprechend den Alkaligehalt ausschließlich als Kali (Kaliumoxyd) in Rechnung stellen.

Zur Bestimmung desselben verfährt man folgendermaßen:

150,0 g einer guten Durchschnittsprobe des gebrannten Kalkes, in kleine Stücke geschlagen, übergießt man in einer zwei Liter fassenden, trockenen Flasche mit 1500 ccm destilliertem Wasser, läßt mit lockerem Korkverschluß unter öfterem Umschütteln so lange stehen, bis sich aller Kalk gelöst und in Wasser fein zerteilt hat, kühlt ab, filtriert durch ein großes, unbenähtes Faltenfilter und verwendet 1000 ccm der Flüssigkeit (= 100,0 g Ätzkalk) zur Untersuchung.

Da in dem Filtrate neben den Alkalien auch Ätzkalk gelöst ist, so scheidet man diesen zunächst durch Einleiten von Kohlensäure in die vorher heiß gemachte Flüssigkeit als kohlen-saures Calcium ab, filtriert durch ein kleines Filter, wäscht es mit Wasser nach und verdampft die klare Lösung in einer größeren Porzellanschale, unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure behufs Bildung von Chlorkalium auf offener Flamme, zuletzt auf dem Wasserbade zur Trockne. Der in 10 bis 15 ccm Wasser gelöste Rückstand wird mit einigen Tropfen einer Lösung von oxalsaurem Ammon versetzt, um die letzten Mengen Kalk auszufällen, worauf man durch ein kleines Filter in einem vorher gewogenen Porzellantiegel filtriert, und die Flüssigkeit in diesem zur Trockne ver-

dampft, den geringen Rückstand schwach glüht und wägt. Das erhaltene Mehrgewicht ist die aus 100,0 g gebranntem Kalk erhaltene Menge Chlorkalium, welche auf ungebrannten Kalk zu berechnen ist.

Beispiel 82. Ein zur Analyse gelangender Kalkstein enthielt im getrockneten Zustande (s. f. S.):

93,98	Proz.	kohlen- saurer	Calcium,
1,14	,,	,,	Magnesium,
4,88	,,	andere Stoffe,	
100,00 Proz.			

Diese 93,98 Tle. kohlen-saurer Calcium geben, mit dem Faktor 0,5603 multipliziert, $93,98 \times 0,5603 = 52,66$ Proz. Ätzkalk, und die 1,14 Proz. kohlen-saurer Magnesium, mit dem Faktor 0,4782 multipliziert, 0,54 Magnesiumoxyd, welche mit den bei dem Brennen im wesentlichen quantitativ unverändert gebliebenen 4,88 Proz. anderweitigen Stoffen zusammen 58,08 Proz. gebrannten Kalk liefern. 100,0 g des letzteren gaben, nach obiger Methode behandelt, 0,0950 g Chlorkalium, mithin 58,08 g (= 100 g ungebrannter Kalk):

$$100,0 : 0,095 = 58,08 : x,$$

$$x = 0,055 \text{ Proz. Chlorkalium.}$$

Durch Multiplikation dieser Zahl endlich mit dem Faktor 0,6317 erhält man die ihr entsprechende Menge Kali (Kaliumoxyd):

$$0,055 \times 0,6317 = 0,035 \text{ Proz. Kali.}$$

Man kann selbstverständlich diese Zahl nicht in die prozentische Aufstellung der übrigen Bestandteile des untersuchten Kalksteins mit hineinrechnen, denn das Kali ist nicht als solches, sondern als Silikat vorhanden, — man gibt deshalb die Zahl, neben einer angemessenen Erklärung, der analytischen Zusammenstellung gesondert hinzu.

Das im vorstehenden gewählte Beispiel hat folgende Werte für die lufttrockene Substanz ergeben: 0,28 Proz. schwefelsaurer Calcium, 93,29 Proz. kohlen-saurer Calcium [unter E. a) gefunden], 1,13 Proz. kohlen-saurer Magnesium, daneben seien ermittelt: 0,74 Proz. Eisenoxyd und Tonerde, 3,65 Proz. in Salzsäure Unlösliches (Sand und Ton) und 0,73 Proz. Feuchtigkeit (entsprechend 99,27 Proz. wasserfreier Substanz).

Zur Umrechnung auf letztere ist dann anzusetzen:

$$99,27 : 93,29 = 100 : x,$$

$$x = 93,98 \text{ Proz. kohlen-saurer Calcium,}$$

und in gleicher Weise bei allen übrigen Werten.

Die so gewonnenen Ergebnisse würden alsdann in folgender Weise zusammenzustellen sein:

„Der untersuchte Kalkstein enthält im wasserfreien Zustande (bei 120° C getrocknet):

93,98	Proz.	kohlensaures Calcium,
1,14	„	kohlensaures Magnesium,
0,75	„	Eisenoxyd und Tonerde,
0,28	„	schwefelsaures Calcium,
3,68	„	in Salzsäure Unlösliches (Sand und Ton),
0,17	„	Rest (Alkalisilikate usw.),

100,00 Proz.

Aus 100 Tln. sind durch Brennen und Löschen 0,035 Proz. Kali löslich geworden.

Der Feuchtigkeitsgehalt des ungetrockneten Kalksteins betrug 0,73 Proz.“

V.

Scheidekalk.

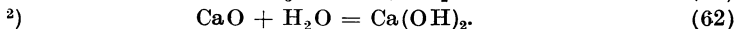
(Gebrannter Kalk. Ätzkalk.)

Wenn die chemische Zusammensetzung des zur Darstellung des Scheidekalkes benutzten Kalksteins¹⁾ bekannt ist, so läßt sich daraus die Zusammensetzung des gebrannten Kalkes mit genügender Sicherheit berechnen. Da die Analyse von Kalkstein bei weitem einfacher und die Beschaffung richtiger Durchschnittsmuster viel leichter ist als beim Scheidekalk, der durch Aufnahme von Feuchtigkeit und Kohlensäure aus der Luft sich fortwährend verändert, so ist diese Art der Berechnung einer besonderen Untersuchung immer vorzuziehen. 100 Tle Kalkstein geben so viel gebrannten Kalk, als nach Abzug der Kohlensäure vom Gesamtgewichte des untersuchten trockenen Kalksteins übrig bleibt.

Ist jedoch eine solche Berechnung untunlich und somit die Untersuchung des gebrannten Kalkes geboten, so erstreckt sie sich neben der Bestimmung des Kalkgehaltes auf den Gehalt an Ätzkali, Kieselsäure und Sand, Eisenoxyd und Tonerde, Magnesia und schwefelsaurem Calcium oder Gips. Gewöhnlich enthält der gebrannte Kalk, wenn er nicht ganz gut verschlossen aufbewahrt wurde, auch etwas Wasser, und zwar in chemischer Verbindung, als Hydratwasser; in schlecht gebranntem oder lange gelagertem Kalk kann eine Bestimmung der darin verbliebenen oder aufs neue aus der umgebenden Luft angezogenen Kohlensäure notwendig werden.

Wird gebrannter Kalk mit Wasser besprengt, so verbindet sich das Calciumoxyd unter starker Entwicklung von Wärme chemisch mit Wasser zu Calciumhydroxyd²⁾. Diese Umwandlung wird das Löschen des Kalkes genannt. Der Kalk zerfällt zu feinpulverigem, trockenem, gelöschtem Kalk, welcher je nach seiner Reinheit etwa 75 Proz. Calciumoxyd enthält. Mit Wasser reichlich über-gossen, gibt gebrannter Kalk unter heftigem Kochen und Spritzen den sogenannten Kalkbrei, der das Hydrat in feinsten Zerteilung enthält und um so zäher und „fetter“ ist, je reiner der Kalk war. Unreiner, mit fremden Beimengungen stark versehener Kalk gibt

¹⁾ Das „Brennen“ des Kalksteins bewirkt die Zerlegung des kohlen-sauren Kalkes in Calciumoxyd und Kohlensäure:



einen „mageren“ Kalkbrei. Verdünnt man Kalkbrei mit Wasser, so erhält man Kalkmilch.

Das Calciumhydroxyd, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ist in Wasser wenig löslich, und zwar weniger löslich in heißem Wasser, als in kaltem, daher trübt sich seine kalt bereitete Lösung, welche Kalkwasser genannt wird, beim Erhitzen infolge der Ausscheidung von Hydrat. 1 Tl. Kalk (CaO) bedarf zu seiner Lösung 776 Tle. Wasser von $15,0^\circ \text{C}$ und 1482 Tle. Wasser von 80°C^1). Das Kalkwasser reagiert stark alkalisch und besitzt einen schrumpfenden Geschmack.

Man versichert sich vor der Untersuchung, ob der Kalk gut gebrannt ist. Mit Wasser reichlich übergossen, muß er sich in kurzer Zeit zu einem gleichmäßig feinen Brei, in welchem keine harten Stücke zurückbleiben dürfen, lösen²).

Ein zu schwach oder nur zum Teil gebrannter Kalk löscht sich unvollständig und hinterläßt Stücke von kohlenurem Calcium, welche, mit Salzsäure befeuchtet, aufbrausen; ein zu stark gebrannter (gesinterter) oder zu viel Kieselsäure oder deren Verbindungen enthaltender Kalk löscht sich sehr langsam, nur teilweise oder gar nicht, und die dabei zurückbleibenden Stücke brausen nicht mit Salzsäure. Man nennt ihn in diesem Zustande „tot gebrannt“³).

Zum Zwecke der Untersuchung wird ein gutes Durchschnittsmuster in einer Reibschale zu feinem Pulver zerrieben. Um es vor der Einwirkung der atmosphärischen Luft, vor Anziehung von Kohlensäure und Wasser zu schützen, muß es in einem sehr gut verschlossenen Glase aufbewahrt werden. Aus demselben Grunde werden die einzelnen Wägungen tunlichst beschleunigt.

A. Bestimmung des Hydratwassers.

In einem vorher ausgeglühten und gewogenen Porzellan- oder Platintiegel wägt man 3 bis 4 g Kalkpulver ab, erhitzt etwa 10 Minuten lang über einer starken Flamme zum Glühen, läßt im Exsikkator erkalten und wägt wieder.

Der Tiegel ist bedeckt, also mit aufgelegtem Deckel zu erhitzen, anderenfalls kann das Kalkpulver leicht Kohlensäure aus den Verbrennungsgasen aufnehmen und sich teilweise in Carbonat umwandeln.

Der Unterschied im Gewichte vor und nach dem Glühen entspricht dem vorhanden gewesenen Hydratwasser, dessen Menge auf 100 Tle. berechnet wird.

¹) Herzfeld, Zeitschrift 1897, S. 817.

²) Einen Apparat (Kalkkalorimeter) zur raschen Bestimmung des ablöschbaren Kalkes in gebrannten Kalksteinen sowie zur Beaufsichtigung des Kalkofenbetriebes beschrieb Stiepel, Zeitschrift 1901, II, S. 897.

³) Herzfeld, Zeitschrift 1896, S. 507.

B. Bestimmung von Kieselsäure und Sand.

5,0 g Kalkpulver rührt man in einer Porzellanschale mit 30 bis 40 ccm Wasser an, fügt so viel Salzsäure hinzu, daß eine klare Lösung entsteht, dampft diese zunächst auf dem Wasserbade soweit wie möglich ein und erhitzt alsdann den infolge der anwesenden Kieselsäure gallertartig werdenden Rückstand im Trockenschranke bei 110° C unter häufigem Umrühren und Zerteilen der entstandenen Klümpchen, bis er völlig trocken erscheint. Es dürfen schließlich keine sauren Dämpfe mehr entweichen. Die aus den vorhandenen Silikaten durch das Brennen des Kalksteins frei und in Wasser löslich gewordene Kieselsäure wird durch diese Behandlung wieder unlöslich. Der Inhalt der Schale wird nach dem Erkalten reichlich mit Salzsäure durchfeuchtet, nach halbstündigem Stehen mit etwa 100 ccm kochendem Wasser übergossen, aufgeköcht und nach einigem Absitzen filtriert. Das Filtrat wird in einem Maßkolben von 250 ccm aufgefangen und zu weiteren Bestimmungen zurückgestellt, der auf dem Filter verbleibende, aus Kieselsäure und Sand bestehende Rückstand sorgfältig ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen.

Will man die Kieselsäure gesondert angeben, so bringt man den eben gewogenen Glührückstand verlustlos in eine Porzellanschale, übergießt ihn mit mäßig konzentrierter, reiner Kalilauge und erhitzt längere Zeit auf kochendem Wasserbade. Während die ausgeschiedene Kieselsäure ein in Wasser lösliches kieselsaures Kalium bildet, bleibt der Sand ungelöst zurück; man verdünnt die Lösung mit heißem Wasser, filtriert, wäscht aus, trocknet, glüht und wägt. Der Unterschied zwischen beiden Wägungsergebnissen entspricht dem Gewicht der Kieselsäure.

Beispiel 83. 5,0 g Ätzkalk wurden gelöst.

Tiegel mit Kieselsäure und Sand	22,546 g,
Tiegel (und Filterasche)	22,245 g,
Kieselsäure und Sand	0,301 g.

Nach der Behandlung des Rückstandes mit Kalilauge:

Tiegel mit Sand	22,318 g,
Tiegel (und Filterasche)	22,245 g,
Sand	0,073 g.
Mithin.	0,301 g,
	— 0,073 g,
Kieselsäure.	0,228 g.

$$5,0 : 0,228 = 100 : x,$$

$$x = 4,56 \text{ Proz. Kieselsäure};$$

$$5,0 : 0,073 = 100 : x,$$

$$x = 1,46 \text{ Proz. Sand.}$$

Das anfänglich erhaltene salzsaure Filtrat nebst dem Auswaschwasser verdünnt man auf 250 ccm (= 5,0 g Scheidekalk) und verwendet diese zu den nachstehenden Bestimmungen.

C. Bestimmung des schwefelsauren Calciums.

Mit 100 ccm des bei B. erhaltenen Filtrats (entsprechend 2,0 g Scheidekalk) verfährt man, wie bei IV (Kalkstein) C (S. 348) angegeben.

D. Bestimmung von Eisenoxyd und Tonerde.

Man mißt 100 ccm der bei B. erhaltenen Flüssigkeit ab (= 2,0 g Scheidekalk) und verfährt genau, wie unter IV (Kalkstein) D. (S. 348) angegeben.

Filtrat und Waschwässer vereinigt man in einem 250-ccm-Kolben, läßt erkalten, füllt mit destilliertem Wasser bis zur Marke auf und mischt. Die Flüssigkeit dient zur Bestimmung von Kalk und Magnesia, wie nachstehend unter E. a) und F. angegeben.

E. Bestimmung des Calciumoxyds.

a) Gewichtsanalytische Bestimmung.

Von der bei D. erhaltenen Flüssigkeit mißt man mit einer Pipette 25,0 ccm (= 0,2 g Scheidekalk) in ein Becherglas ab und fällt den Kalk, wie unter E. a) auf S. 349 beschrieben, nach Zusatz von Essigsäure, siedend heiß mittels oxalsaurem Ammon. Die Weiterbehandlung des erhaltenen Niederschlages sowie die Berechnung erfolgt genau nach den dort gegebenen Vorschriften.

Durch Multiplikation der für oxalsaures Calcium erhaltenen Zahl mit dem Faktor 0,3838 erhält man den Gesamtgehalt an Calciumoxyd.

Beispiel 84.	Glas mit Filter und Inhalt	31,5931 g,
	Glas mit Filter	30,1530 g,
	Oxalsaures Calcium . .	<u>0,4401 g.</u>

$0,4401 \times 0,3838 = 0,16891$ g Calciumoxyd in 0,2 g angewandter Substanz ergibt nach dem Ansatz:

$$0,2 : 0,16891 = 100 : x,$$

$$x = 84,46 \text{ Proz Calciumoxyd (Ätzkalk).}$$

Auch hier muß, falls Gips vorhanden, der Gehalt desselben an Calciumoxyd von dem so erhaltenen Betrage nach E. a), S. 350, in Abzug gebracht werden.

b) Maßanalytische Bestimmung.

Das Verfahren ist ähnlich dem bei Kalkstein, S. 351, angegebenen.

Man wägt auf dem Trierblech 2,80 g Kalkpulver ab, bringt sie ohne Verlust in eine geräumige Porzellanschale, setzt zunächst 150 ccm Wasser, sodann mittels einer Pipette 100 ccm Normalsalzsäure hinzu und erhitzt die Flüssigkeit bis zum lebhaften Kochen. Nach dem Erkalten fügt man einige Tropfen Phenolphthaleinlösung hinzu und ermittelt die Menge der noch freien, nicht an Kalk gebundenen Säure durch Titration mit Normalnatronlauge bis zum Eintritt der roten Färbung. 1000 ccm Normalsäure sind gleichwertig mit 28,0 g Calciumoxyd.

Beispiel 85. 2,80 g Kalkpulver, mit 100 ccm Normalsalzsäure und 150 ccm Wasser gekocht, erfordern nach der Abkühlung noch 13,5 ccm Normalnatronlauge bis zur Neutralisation.

Der untersuchte Scheidekalk hat mithin Gesamtalkalität, in Kalk ausgedrückt, oder einen ungefähren Gehalt von 100 — 13,5 = 86,5 Proz. Calciumoxyd¹⁾.

c) Aräometrische Bestimmung.

Für gewisse Fabrikzwecke hinreichend genau läßt sich der Gehalt an Ätzkalk in einer Kalkmilch durch einfache Spindelung bestimmen. Mateczek²⁾ hat die nachstehende Tafel berechnet, welche nach den Angaben eines Aräometers von Baume den Kalkgehalt einer aus gewöhnlichem, nicht gar zu unreinem Kalk dargestellten Kalkmilch ohne weitere Rechnung ersehen läßt.

Bei solcher Bestimmung der Dichte ist bei konzentrierterer Kalkmilch folgendes Verfahren einzuhalten: Man senkt das Aräometer in die in einem nicht zu engen Zylinder befindliche Kalkmilch

¹⁾ Herzfeld hat diese maßanalytische Methode zu einem „einfachen und zweckmäßigen Verfahren“ benutzt, „welches mit großer Leichtigkeit die Brauchbarkeit des Kalkes, wenn auch nur oberflächlich, zu prüfen gestattet“ (Zeitschrift 1896, S. 501). Er läßt zwei gleich hergestellte Lösungen titrieren, „indem man einmal Methylorange und das zweite Mal Phenolphthalein als Indikator anwendet; bei Phenolphthalein findet man auf diese Weise nur den Ätzkalk und die vorhandene, meist geringe Menge Magnesia. Wendet man hingegen Methylorange an, so findet man neben diesen Basen auch Eisenoxyd und Tonerde, also bedeutend höhere Werte für die Gesamtalkalität in Kalk ausgedrückt. Je größer die Differenz zwischen den beiden Alkalitätszahlen mit Methylorange und Phenolphthalein für denselben Kalk ist, desto unreiner ist derselbe; fallen beide Zahlen ganz oder nahezu gleich aus, so ist dies hingegen ein Zeichen, daß der gebrannte Kalkstein wenig oder kein lösliches Eisen oder Tonerde enthält.“ Bei Ausführung dieses Verfahrens können die unter E. b) gegebenen Vorschriften befolgt werden.

²⁾ Zeitschrift 1874, S. 795.

Tafel XXIII.

Über den Gehalt der Kalkmilch an Ätzkalk (nach Mateczek).

Grade Baumé	Spez. Gew.	Gew.- Proz. CaO	100 Liter		Grade Baumé	Spez. Gew.	Gew.- Proz. CaO	100 Liter	
			wiegen kg	ent- halten kg CaO				wiegen kg	ent- halten kg CaO
10	1,075	10,60	125,9	13,3	38	1,357	19,72	149,8	29,5
11	1,083	11,12	127,4	14,2	39	1,370	19,80	149,9	29,6
12	1,091	11,65	129,2	15,2	40	1,383	19,88	149,9	29,8
13	1,100	12,16	130,8	16,1	41	1,397	19,95	150,0	29,9
14	1,108	12,68	132,6	17,0	42	1,410	20,03	150,0	30,1
15	1,116	13,20	134,5	18,0	43	1,424	20,10	150,0	30,2
16	1,125	13,72	136,3	18,9	44	1,438	20,16	150,1	30,3
17	1,134	14,25	138,2	19,8	45	1,453	20,22	150,1	30,4
18	1,142	14,77	139,9	20,7	46	1,468	20,27	150,1	30,5
19	1,152	15,23	141,7	21,6	47	1,483	20,32	150,2	30,6
20	1,162	15,68	143,6	22,4	48	1,498	20,37	150,2	30,7
21	1,171	16,10	145,1	23,3	49	1,514	20,43	150,3	30,7
22	1,180	16,52	146,2	24,0	50	1,530	20,48	150,3	30,8
23	1,190	16,90	146,9	24,7	51	1,540	20,53	150,3	30,9
24	1,200	17,23	147,4	25,3	52	1,563	20,57	150,4	31,0
25	1,210	17,52	147,8	25,8	53	1,580	20,62	150,4	31,1
26	1,220	17,78	148,1	26,3	54	1,597	20,66	150,4	31,1
27	1,231	18,04	148,4	26,7	55	1,615	20,70	150,5	31,2
28	1,241	18,26	148,6	27,0	56	1,634	20,74	150,5	31,3
29	1,252	18,46	148,8	27,4	57	1,652	20,78	150,5	31,3
30	1,263	18,67	149,0	27,7	58	1,671	20,82	150,5	31,4
31	1,274	18,86	149,1	27,9	59	1,691	20,85	150,6	31,4
32	1,285	19,02	149,2	28,2	60	1,711	20,89	150,6	31,5
33	1,297	19,17	149,3	28,4	61	1,732	20,93	150,6	31,5
34	1,308	19,31	149,4	28,7	62	1,753	20,97	150,6	31,6
35	1,320	19,43	149,5	28,9	63	1,774	21,00	150,6	31,6
36	1,332	19,53	149,6	29,1	64	1,796	21,03	150,7	31,7
37	1,345	19,63	149,7	29,3	65	1,819	21,05	150,7	31,7

und beginnt den Zylinder langsam auf dem Tische zu drehen, so daß er fortwährend schwache Erschütterungen erleidet. Sobald das Aräometer nicht mehr sinkt, liest man ab. Man kann so mittels einer in Zehntelgrade geteilten Spindel das spezifische Gewicht bis auf 0,1 bis 0,3 Bé dem durch direktes Wägen gefundenen annähern. Bei dünner Kalkmilch ist die gleiche Behandlung nicht notwendig, vielmehr ist schnell abzulesen, weil sonst wegen Absetzen des Kalkes ein zu niedriger Wert gefunden wird.

F. Bestimmung der Magnesia.

Man mißt 200 ccm (= 1,6 g Scheidekalk) des bei D. erhaltenen Filtrats mittels Pipette ab und verfährt zur Fällung der Magnesia genau nach der Vorschrift unter IV F. (S. 352). Den Betrag des als pyrophosphorsaures Magnesium gewogenen Niederschlages multipliziert man mit dem Faktor 0,3621, erhält dadurch den Betrag des in 0,96 g Scheidekalk enthaltenen Magnesiumoxyds und berechnet daraus in bekannter Weise den Prozentgehalt¹⁾.

G. Bestimmung der Alkalien.

Siehe unter IV G. (S. 353).

H. Bestimmung der Kohlensäure.

Hat sich bei der qualitativen Vorprüfung ein Gehalt an kohlen-saurem Calcium im Scheidekalk herausgestellt, so bestimmt man die Kohlensäure mittels des Geißlerschen Apparates (Fig. 113, S. 306). Man verwendet 2 bis 3 g Kalkpulver, läßt nach dem Wasserzusatz und dem dadurch erfolgenden Erwärmen völlig erkalten und setzt den Apparat erst dann zusammen. Die Bestimmung führt man genau nach den dort gegebenen Vorschriften aus.

Ist, was bei richtig und frisch gebranntem Kalk sehr selten vorkommen wird, der Gehalt an Kohlensäure ein so erheblicher, daß er in der Aufstellung der Untersuchungsergebnisse berücksichtigt

¹⁾ Für eine „schneller auszuführende Bestimmung der Magnesia bei der Kalksteinanalyse“ gibt Herzfeld (Zeitschrift 1896, S. 284) nachstehende Vorschrift:

- „a) Qualitative Bestimmung der Magnesia im Kalkstein. Etwa 0,5 g des gebrannten Kalksteins werden in einer kleinen Porzellanschale in konzentrierter Salzsäure gelöst, darauf zur Kieselsäureabscheidung unter Umschwenken über freier Flamme zum Trocknen verdampft, mit einigen Tropfen Salzsäure aufgenommen, mit Wasser auf etwa 10 ccm verdünnt, unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure aufgeköcht und darauf so viel präzipitierter kohlen-saurer Kalk zugegeben, daß etwa eine Messerspitze davon un-gelöst bleibt. Darauf wird aufgeköcht, in ein Reagenzglas filtriert, klares Kalkwasser zum Filtrat gegeben, bis das Gläschen nahezu angefüllt ist, mit einem Kautschukstopfen verschlossen und durch-geschüttelt. Ist viel Magnesia zugegen, so stellt sich sofort, bei An-wesenheit geringerer Mengen nach einigen Minuten ein Niederschlag ein.
- b) Quantitative Methode der Magnesiabestimmung im Kalkstein. Es wird eine abgewogene Menge Substanz verwendet und zunächst wie bei der qualitativen Methode verfahren. Das Filtrat von Eisenoxyd und Tonerde versetzt man in einem passenden Gefäß mit überschüssigem Kalkwasser. Man füllt das Gefäß bis an den Rand und verschließt es gleichfalls dicht, schüttelt um, filtriert nach einiger Zeit den Niederschlag ab oder läßt ihn sich absetzen, dekantiert und wäscht einmal mit Wasser durch Dekantieren nach, löst den Niederschlag in wenig Salzsäure, neutralisiert, fällt Spuren von Kalk als Oxalat und im Filtrat in bekannter Weise die Magnesia, um sie alsdann als Pyrophosphat zu wägen.“

werden muß, so rechnet man ihn zunächst mittels des Faktors 2,2743 auf kohlen-saures Calcium um. Von der so erhaltenen Zahl bringt man das Gewicht der Kohlensäure in Abzug und erhält als Rest denjenigen Betrag als Calciumoxyd, welcher in Form von Carbonat zugegen war, und somit von dem unter E. a) ermittelten Ätzkalkgehalt abzusetzen ist, da die dort gefundenen Zahlen dem Gesamtkalkgehalt entsprechen.

Beispiel 86. 2,5 g Kalkpulver sind im Kohlensäureapparat zersetzt worden.

Apparat vor der Gasentwicklung . .	90,527 g,
Apparat nach der Gasentwicklung. .	90,507 g,
Kohlensäure . .	0,020 g.

$$2,5 : 0,020 = 100 : x,$$

$$x = 0,80 \text{ Proz. Kohlensäure,}$$

woraus sich:

$$0,8 \times 2,2743 = 1,819 \text{ Proz. kohlen-saures Calcium}$$

berechnen. Diesem Gehalt entspricht

$$1,819 - 0,80 = 1,019 \text{ g Calciumoxyd,}$$

welches zugleich mit der nach C. ermittelten und auf Calciumoxyd umgerechneten Menge von schwefelsaurem Calcium von der oben nach E. a) (S. 360) ermittelten Gesamtmenge des gefundenen Calciumoxyds abzusetzen ist. Es seien beispielsweise 0,62 g schwefelsaures Calcium in 100 Tln. des Scheidekalks gefunden, aus dem sich durch Multiplizierung mit dem Faktor 0,4119 die entsprechende Menge Calciumoxyd berechnet, also $0,62 \times 0,4119 = 0,26$. Sonach verbleiben $84,46 - 1,02 - 0,26 = 83,18$ Proz. Calciumoxyd oder Ätzkalk in dem untersuchten Scheidekalk.

Die nach den beschriebenen Methoden erhaltenen Zahlenwerte stellt man in folgender Weise zusammen:

„Der untersuchte Scheidekalk enthielt:

83,18	Proz. Calciumoxyd (Ätzkalk),
4,56	„ Kieselsäure,
1,46	„ Sand,
2,11	„ Eisenoxyd und Tonerde,
2,22	„ Magnesiumoxyd (Magnesia),
0,62	„ schwefelsaures Calcium (Gips),
0,11	„ Kaliumoxyd (Ätzkali),
1,82	„ kohlen-saures Calcium,
3,74	„ Hydratwasser,
0,18	„ Rest und Verlust,

100,00 Proz.“

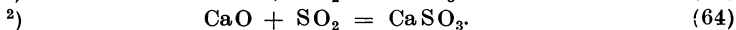
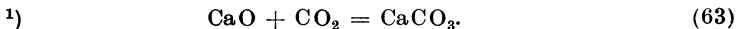
VI. Saturationsgas.

Die Entkalkung der geschiedenen Säfte wird in den Zuckerfabriken durch den sogenannten Saturationsprozeß, und zwar zumeist durch Behandlung der heißen Flüssigkeiten mit Kohlensäure (CO₂) bewerkstelligt. Der größte Teil des in Form von löslichem Zuckerkalk (Calciumsaccharat) im Saft enthaltenen Kalkes wird dadurch als unlösliches kohlen-saures Calcium ausgeschieden¹⁾.

In vielen Rohzuckerfabriken verwendet man auch neben oder nach der Kohlensäure die gasförmige schweflige Säure (SO₂) zur Saturation. Sie fällt den Kalk des im Saft gelösten Zuckerkalks als unlöslichen schweflig-sauren Kalk [Calciumsulfid²⁾] und wirkt außerdem zerstörend und bleichend auf gewisse im Saft enthaltene Farbstoffe. Sie verdankt ihre Anwendung wohl zumeist dieser letzteren Eigenschaft.

Man erzeugt die benötigte Kohlensäure unter gleichzeitiger Gewinnung von Scheidekalk, durch Brennen von Kalkstein (Calciumcarbonat), der dabei in gasförmig entweichende Kohlensäure und in Calciumoxyd zerfällt³⁾. Neben einem tunlichst niedrig zu haltenen Anteile von atmosphärischer Luft führt dieses Kohlensäuregas der Kalköfen bisweilen geringe Mengen schwefliger Säure — aus der zum Brennen verwendeten Kohle herrührend — und in seltenen Fällen, nämlich bei unzulänglicher Verbrennung wegen mangelhaften Luftzutritts, Spuren von Schwefelwasserstoffgas und Kohlenoxyd-gas als schädliche und möglichst zu vermeidende Verunreinigungen mit sich. Der Wirkungswert dieses Saturationsgases ist durch den Gehalt an Kohlensäure bedingt, welcher je nach der Darstellungsweise und nach der Einrichtung der Ofenanlagen sehr verschieden sein kann.

Das Schwefligsäureanhydrid oder Schwefeldioxyd (SO₂), gewöhnlich „schweflige Säure“ genannt, wird entweder in den

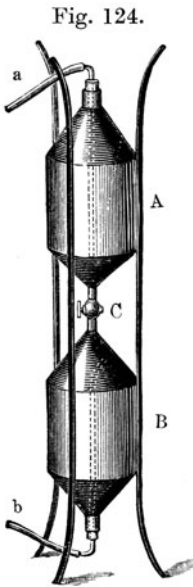


3) Siehe S. 357.

Zuckerfabriken selbst durch Verbrennung von Schwefel in dem bekannten Schwefelofen erzeugt oder, durch Druck und starke Abkühlung verdichtet, als „flüssige schweflige Säure“ in eisernen, auf etwa 50 Atmosphären Überdruck geprüften Flaschen oder größeren Zylindern im Handel bezogen.

Dieses infolge der einfachen Wiedervergasung der flüssigen Säure durch Druckverminderung erhaltene Saturationsgas¹⁾ ist dementsprechend fast rein und somit wirksamer, als das aus dem Schwefelofen gepumpte Gas, welches neben dem Verbrennungsprodukt des Schwefels naturgemäß mit mehr oder weniger atmosphärischer Luft und dem bei der Verbrennung derselben zurückbleibenden Stickstoffgase gemischt ist.

Die Probeentnahme des Gases zum Zwecke der Untersuchung geschieht gewöhnlich aus der Druckleitung, entweder an einer Saturationsstation in der Fabrik oder zweckmäßiger aus einer Abzweigung dieser Leitung, welche in das Laboratorium geführt worden ist. Den betreffenden „Probegahn“ versieht man mit einem längeren Gummischlauch.



Liegt Veranlassung vor, die Kohlensäure schon dem Kalkofen selbst zu entnehmen, so versieht man den oberen Verschlußdeckel desselben mit einem Loch und führt durch dieses ein dünnes, eisernes Saugrohr ein, durch welches das Gas auszutreten vermag. Den im Loch neben dem Saugrohr freibleibenden Raum verstreicht man sorgfältig mit nassem Lehm, um durch luftdichten Abschluß einen Zutritt von atmosphärischer Luft zu verhindern.

Zur Aufnahme des Gases an dieser Stelle oder an der Saturationsstation eignet sich am besten der nebenstehend abgebildete, leicht tragbare Aspirator, Fig. 124. Er besteht aus zwei ganz gleichen, je 10 bis 15 Liter fassenden Blechgefäßen *A* und *B*, welche durch das Hahnrohr *C* verbunden und deren Öffnungen mittels zweier Gummistopfen geschlossen sind, welche in ihrer Durchbohrung je ein ganz in das Gefäß hinabreichendes, unten, wie die Zeichnung andeutet, seitlich gebogenes Glasrohr tragen. Zwei an den Glasröhren befestigte Gummischläuche *a* und *b* vermitteln die weiter herzustellenden Verbindungen, drei starke Eisenbahnen geben dem ganzen Apparat den nötigen Halt und dienen zur Aufstellung desselben.

Zum Zwecke der Probenahme füllt man zunächst das Gefäß *A* nach Abnahme des Gummistopfens und der Glasröhre und bei

¹⁾ Der Siedepunkt der flüssigen schwefligen Säure liegt bei -8°C .

geschlossenem Hahn *C* völlig mit Wasser. *B* bleibt leer. Nachdem man Stopfen und Röhre wieder fest eingesetzt hat, verbindet man *a* mit der Leitung, welche das Saturationsgas zuführt, und öffnet den Hahn *C*. Durch das nach *B* ausströmende Wasser wird nunmehr das Gas angesaugt und *A* vollständig damit gefüllt. Sobald Wasser bei *b* austritt, dreht man *C* ab, schließt *a* und *b* durch Quetschhähne und stellt den ganzen Apparat derart um, daß das jetzt mit Wasser gefüllte Gefäß *B* sich oben befindet.

Nachdem man den Aspirator in das Laboratorium gebracht, kann nunmehr durch Öffnen von *C* und *b* das in *A* befindliche Saturationsgas mittels einer geeigneten, bei *a* angebrachten Schlauchverbindung mit Leichtigkeit in die Untersuchungsapparate gedrückt werden.

Die einmalige Füllung des Gefäßes *A* mit Wasser genügt, wie ersichtlich, zum fortwährenden Gebrauch des Apparates; wegen der Löslichkeit der Kohlensäure in Wasser ist es erforderlich, die erste Füllung längere Zeit und unter häufigem Umschütteln mit dem Gase in Berührung zu lassen, um das Wasser mit Kohlensäure zu sättigen. Der große Fassungsraum der Gefäße *A* und *B* ermöglicht zugleich die Entnahme einer reichlichen, der durchschnittlichen Zusammensetzung entsprechenden Gasmenge.

1. Kohlensäure.

A. Bestimmung des Kohlensäuregehaltes.

Die beiden nachstehend beschriebenen Verfahren beruhen darauf, daß in einem abgemessenen Volumen des zu prüfenden Gasgemisches eine völlige Bindung der vorhandenen gasförmigen Kohlensäure vermittelt Kali- oder Natronlauge bewirkt wird, wobei lösliches Kalium- bzw. Natriumcarbonat entsteht¹⁾. Ihre Menge entspricht der dadurch hervorgerufenen Verringerung des ursprünglichen Volumens.

Der einfachste Apparat, welcher die Ausführung dieser Bestimmung mit hinreichender Genauigkeit in sehr kurzer Zeit gestattet, ist der ursprünglich und in einfacherer Form von Stammer²⁾ angegebene, die später verbesserte „Stammersche Röhre“.

Der Apparat, welchen in seiner brauchbarsten Form die Figuren 125 und 126 zeigen, besteht aus einer 15 mm weiten, in 50 gleiche Teile geteilten Meßröhre, deren oberes Ende durch einen Glashahn *a*, einen „Zweiweghahn“, verschließbar ist, und über diesem ein kleines, mit eingeschliffenem Stopfen versehenes, kugelförmiges oder auch längliches Gefäß trägt. Bei Untersuchung von Saturationsgas stellt man die Röhre in einen hohen, mit Wasser gefüllten, weiten Glaszylinder, verbindet bei Entnahme des

¹⁾ $\text{CO}_2 + 2\text{KOH} = \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. (65)

²⁾ Stammer, Zuckerfabrikation, S. 406.

Gases aus der Fabrikleitung den Schlauch des Probegahns mit dem seitlichen Rohransatz des Glashahns *a* und läßt das Gas bei seitlich geöffnetem Glashahn einige Minuten lang die Röhre und ihr Sperrwasser durchströmen. Nach Schluß des Glashahns ist sie

Fig. 125.

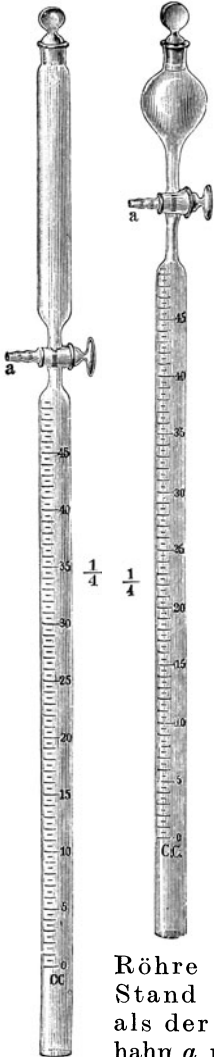
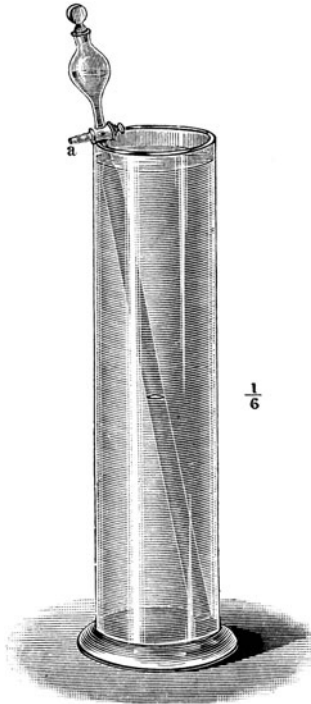


Fig. 126.



völlig mit Gas gefüllt, worauf man nach Entfernung des Schlauches durch vorsichtiges seitliches Öffnen des Hahns und gleichzeitiges Heben der Röhre bis zum Nullpunkt der Teilung noch so viel Gas entweichen läßt, bis das im Inneren der Röhre aufsteigende Wasser den Nullpunkt erreicht, und die Röhre somit ohne jeden Überdruck genau 50 Raume-

teile Sauerstoffgas neben einigen Kubikzentimetern Wasser enthält. Dann schließt man den Glashahn ganz und bringt in das obere Glasgefäß etwa 20 ccm einer Kalilauge von 1,25 bis 1,30 spez. Gew., öffnet den Hahn *a* ein wenig nach oben und läßt einen kleinen An-

teil der Lauge in die Röhre hineintreten. Sie absorbiert und bindet die Kohlensäure fast augenblicklich, es entsteht infolgedessen ein luftverdünnter Raum in der Röhre, das Wasser steigt sofort in die Höhe, genau den Raum der absorbierten Kohlensäure einnehmend. Der nicht von der Kalilauge absorbierte Anteil ist die beigemengte atmosphärische Luft. Hebt man nun die

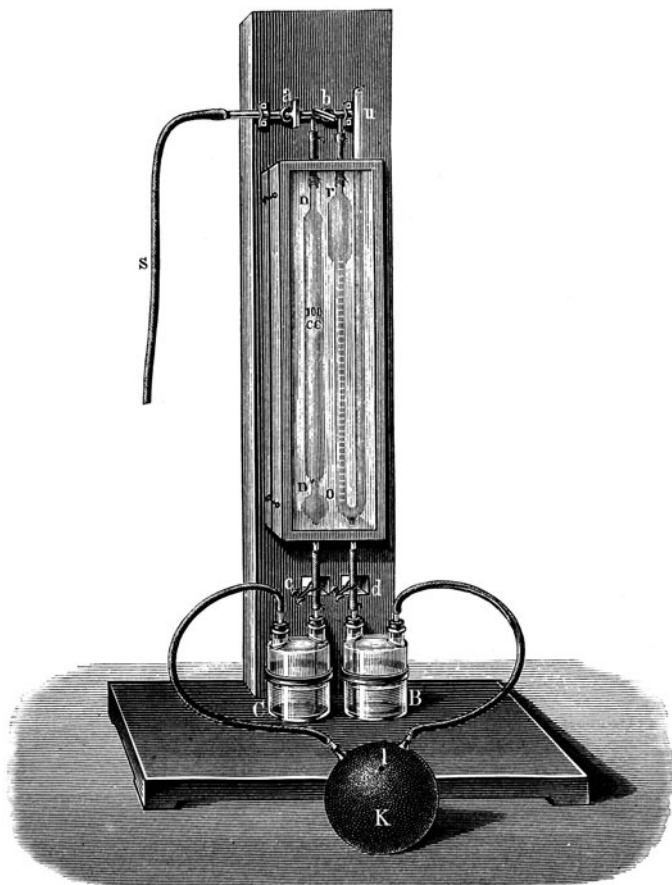
Röhre so weit aus dem Wasser, daß der innere Stand der Flüssigkeit sich etwas höher befindet als der äußere, und öffnet abermals vorsichtig den Glashahn *a* nach oben, so tritt eine neue Menge Kalilauge ein.

Man verschließt dann unter Wasser die untere Öffnung der Röhre mit dem Finger der einen Hand, sichert mit der anderen Hand den Verschuß des oberen Glasgefäßes, schüttelt den Inhalt der Röhre behufs vollständiger Absorption einige Male kräftig durch

und bringt die Röhre in den Zylinder zurück, in welchem sie eine Zeitlang, zur Ausgleichung der Temperatur ganz von Wasser umgeben, stehen bleibt.

Man liest den Wasserstand in der Röhre an der Teilung (welche noch Zehntel zu bestimmen gestattet) ab, indem man zur Ausgleichung des Luftdruckes die Röhre genau so weit hebt,

Fig. 127.



daß die innere und äußere Wasseroberfläche in gleicher Höhe sich befinden. Die gefundene Zahl ergibt, verdoppelt (da man 50 Raumteile Gas zur Untersuchung nahm), den Prozentgehalt des Sauerstoffgases an Kohlensäure.

Weniger einfach in Einrichtung und Gebrauchsweise, jedoch angenehmer und sicherer ist der von Scheibler¹⁾ zusammengestellte

¹⁾ Zeitschrift 1866, S. 644.

Apparat, Fig. 127, dessen Beschreibung wir mit Scheiblers eigenen Worten nachstehend folgen lassen¹⁾.

„Der in Fig. 127 abgebildete Apparat besteht aus zwei kalibrierten Glasröhren *nn'* und *rou*, welche beide von einem Glasgehäuse umgeben sind. Diese Glasumhüllung dient dazu, um beide Röhren gegen durch Luftströmungen bedingten Temperaturwechsel während der Versuche möglichst zu schützen.

Die Röhre *nn'* (Meßröhre) stellt eine Vollpipette dar, welche zwischen ihrem dem Glase aufgeätzten Marken *n* und *n'* genau 100 ccm Inhalt besitzt; sie dient zum Abmessen des zu prüfenden Saturationsgases. Die andere zweischenkelige Röhre *rou* (Absorptionsröhre) faßt in dem Schenkel linker Hand zwischen den eingätzten Punkten *r* und *o* ebenfalls genau 100 ccm und ist von *o* an nach aufwärts, bis zu dem angesetzten erweiterten Zylinder, in 40 ccm (mit Unterabteilungen von je $\frac{1}{5}$ ccm) geteilt, was genügt, da erfahrungsgemäß der Kohlensäuregehalt der gewöhnlichen Saturationsgase 40 Volumprocente nie übersteigt. Der Schenkel *u* rechter Hand ist ein gerades, ungeteiltes, oben offenes Glasrohr; es dient als Druckregulator, um ein in dem Schenkel *ro* eingeschlossenes Gas unter dem Drucke des Barometerstandes abmessen zu können. Beide Röhren *nn'* und *rou* führen mit ihren unteren Enden mittels Kautschukverbindungen, welche Quetschhähne besitzen, in die zweihalsigen Flaschen *C* und *B*, und zwar bis auf die Böden derselben. Diese Flaschen bilden die verschlossenen Behälter für die in Anwendung kommenden Flüssigkeiten, und zwar ist die mit der Vollpipette *nn'* in Verbindung stehende Flasche *C* mit Wasser, welches vorher ein für allemal mit Kohlensäure gesättigt ist²⁾, gefüllt, während die mit der U-förmigen Röhre *rou* verbundene Flasche *B* eine starke Kalilauge von 1,25 bis 1,30 spez. Gew. enthält. Die genannten Flüssigkeiten werden durch die nach vorn gerichteten, mit Kautschukstopfen verschließbaren Tubulaturen der beiden Woulfischen Flaschen *B* und *C* eingefüllt.

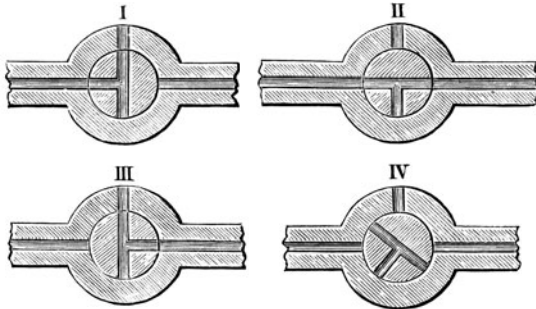
Die oberen Enden *n* und *r* der beiden kalibrierten Meßröhren sind mit zwei Ausgängen eines am oberen Teile des Holzstativs befestigten dreischenkeligen Metallrohres dicht verbunden, welches die Hähne *a* und *b* besitzt. Der letztgenannte Hahn *b* ist ein sogenannter Dreiweghahn, dessen verschiedene Stellungen (welche

¹⁾ Anleitung zum Gebrauch des Apparates zur quantitativen volumetrischen Bestimmung der in den Saturationsgasen enthaltenen Kohlensäure von Dr. C. Scheibler.

²⁾ „Das hierzu erforderliche kohlensaure Wasser bereitet man sich in der Weise, daß man durch eine genügende Menge von destilliertem oder Regenwasser einige Zeit hindurch Kohlensäure (aus Kreide und Salzsäure entwickelt) oder gewöhnliches Saturationsgas leitet. Statt kohlensäuregesättigten Wassers eine gesättigte Kochsalzlösung anzuwenden, ist nicht anzuraten, da letztere keineswegs die Kohlensäure unabsorbiert läßt.“

an derjenigen des Hahnwirbels erkennbar sind) in Fig. 128, *I*, *II*, *III*, *IV* sich besonders abgebildet finden. Bei der Hahnstellung *I* steht die Vollpipette *nn'* mit der äußeren Luft (durch eine obere freie Ausgangsöffnung im Hahn) in Verbindung; bei der Stellung *II* kommunizieren die Röhren *nn'* und *rou* miteinander, während die obere Ausgangsöffnung verschlossen ist, und bei der Stellung *III* steht der Schenkel *ro* der U-förmigen Röhre *rou* mit der äußeren Atmosphäre in Verbindung. Gibt man endlich dem Hahnwirbel die in der Stellung *IV* angegebene Drehung von 45 Grad Neigung, so sind alle Verbindungen gegeneinander abgeschlossen. Der dritte Ausgang des oben befestigten Metallrohres, der den Hahn *a* trägt, ist mit einem Gummischlauch *s* verbunden, welcher die Bestimmung hat, das zu untersuchende kohlensäurehaltige Gas in die Vollpipette *nn'* zu führen. Das freie Ende dieses Schlauches *s* wird mit einem Gasauslaßhahn verbunden, der am zweckmäßigsten

Fig. 128.



hinter der Kohlensäurepumpe an der Leitung nach den Saturationsgefäßen angebracht ist, woselbst dann auch der ganze Apparat seinen dauernden Stand bekommt. Da das Saturationsgas hinter der Pumpe bekanntlich unter Druck steht, so ist es zweckmäßig, es beim Nichtgebrauche des Apparates durch den Schlauch *s* und durch den Dreiweghahn in der Stellung *I* fort-dauernd austreten zu lassen; man hat alsdann bei Anstellung eines Versuches jederzeit von dem kurz vorher erzeugten Gase zur Untersuchung vor sich, d. h. die Zuleitungsrohre sind damit gefüllt. Der hierdurch bedingte kleine Verlust an Saturationsgas, durch dauernde Ausströmung beim Dreiweghahn, kann nicht in Betracht kommen.

Um die Röhren *nn'* und *rou* beziehentlich mit den in Flaschen *B* und *C* befindlichen Flüssigkeiten bequem füllen zu können, dient eine Kautschukugel *K*, welche durch Kautschukröhren mit den Flaschen *B* und *C* in Verbindung steht. Drückt man diese Kugel mit der Hand zusammen, während man die kleine Öffnung *l* auf ihr mit dem Daumen verschlossen hält, so befindet sich die Luft in beiden Flaschen *B* und *C* unter Druck, und die darin enthaltenen Flüssigkeiten werden in die Röhren *nn'* oder *rou* auf-

steigen, sobald man den Quetschhahn *c* oder *d* öffnet. Die Entleerung dieser Röhren erfolgt begreiflich ohne Mithilfe der Kugel *K* durch einfaches Ablaufenlassen beim Öffnen der Quetschhähne *c* und *d*.

Die Bestimmung der Kohlensäuremenge in einem Saturationsgase geschieht nun mittels dieses Apparates folgenderweise:

Man füllt zunächst die beiden Röhren *nn'* und *rou* mit den betreffenden, in den Flaschen *C* und *B* befindlichen Flüssigkeiten genau bis zu den Marken *n* und *r* mit Hilfe der Kugel *K* nacheinander an. Zu dem Ende (beispielsweise um die Vollpipette *nn'* zu füllen) schließt man den Hahn *a*, gibt dem Dreiweghahn die Stellung *I*, öffnet den unteren Quetschhahn *c* und drückt mit der Hand die Kautschukkugel *K* zusammen, wodurch die Flüssigkeit in die Röhre *nn'* tritt, diese von unten nach oben allmählich anfüllend; sobald dann der Flüssigkeitsstand in der Röhre genau die Marke *n* erreicht hat, schließt man den Hahn *c* (oder man kann auch die Flüssigkeit etwas über die Marke *n* hinausdrücken, bevor man den Quetschhahn *c* schließt, um dann durch leises Lüften desselben die Flüssigkeit bis zur Marke wieder abfließen zu lassen). In gleicher Weise füllt man die zweischenkelige Röhre *rou* bis zur Marke *r* genau mit Kalilauge an, indem man dem Dreiweghahn die Stellung *III* erteilt, den Quetschhahn *d* öffnet und die Kugel *K* zusammenpreßt. Demnächst geht man an die Einfüllung des zu prüfenden Gases in die Vollpipette *nn'*. Zu dem Ende öffnet man den an der Leitung angebrachten Haupthahn sowie den Hahn *a*, gibt dem Dreiweghahn *b* die Stellung *I* und läßt so lange Gas durch den Kautschukschlauch *s* hindurch bei *b* in die Atmosphäre austreten, bis man sicher sein kann, daß der Schlauch *s* sowohl wie die obere Metallröhre bei *a* und *b* mit dem Gase gefüllt sind. Um jedoch sicher zu sein, daß auch in der Glasröhre *nn'* oberhalb der Marke *n* alle Luft ausgetrieben ist, füllt man diese Röhre ein- oder zweimal mit dem Saturationsgase an, um es durch die obere Auslaßöffnung am Dreiweghahn wieder auszublasen, was wie folgt geschieht: Man schließt nämlich den Dreiweghahn (durch Schrägstellung *IV*) und öffnet bei offen stehendem Hahn *a* den unteren Quetschhahn *c*, worauf sich die Röhre *nn'* von selbst mit Gas anfüllt; alsdann schließt man *a*, öffnet den Dreiweghahn *b* (Stellung *I*) und preßt die Kugel *K* zusammen, damit das Gas in die Luft entweichen kann. Ist dies, wie bemerkt, etwa zweimal geschehen, so kann der eigentliche Versuch beginnen.

Man schließt zu dem Ende den Dreiweghahn (durch Schrägstellung *IV*), öffnet *a* und *c* und läßt so viel des zu prüfenden Gases in die Röhre *nn'* einströmen, daß nicht allein diese selbst, sondern auch noch die unterhalb *n'* angeblasene kleine Glaskugel damit angefüllt ist, die Sperrflüssigkeit mithin unterhalb dieser Glaskugel steht. Alsdann schließt man den Hahn *a* völlig ab und drückt durch Zusammenpressen der Kautschukkugel *K*, bei offenem

Hahn *c*, die Sperrflüssigkeit genau bis zur Marke *n'* (oder etwas darüber hinaus, um den Überschuß ablaufen zu lassen) in die Höhe und schließt alsdann auch den Hahn *c*. Infolge dieser letzteren Operation ist das in der Röhre *nn'* eingeschlossene Gas um das Volumen der Glaskugel verdichtet und es genügt alsdann, den Dreiweghahn *b* nur auf die Dauer von 1 bis 2 Sekunden zu öffnen, um den Gasüberschuß aus der Röhre *nn'* in die Atmosphäre austreten zu lassen, d. h. das in der Röhre *nn'* befindliche Gas mit dem gerade herrschenden Barometerstande in Übereinstimmung zu setzen¹⁾. Ist dies geschehen, so gibt man dem Dreiweghahn die Stellung *II*, wodurch die Röhre *nn'* in Kommunikation tritt mit der vorher bis genau zur Marke *r* mit Kalilauge angefüllten Röhre *rou*. Man läßt nun durch Öffnen des Quetschhahnes *d* die in dem Rohrschenkel *u* befindliche Kalilauge fast vollständig abfließen, um so Raum zu gewinnen für die Hinüberdrückung des in der Pipette befindlichen Saturasionsgases. Ist dies geschehen, so drückt man bei geöffnetem Quetschhahn *c* so viel des in *nn'* befindlichen Gases in die Röhre *rou'* hinüber, als das Steigen der Kalilauge in dem Schenkel *u* gestattet, ohne Überfließen derselben, läßt hierauf das Gas wieder nach *nn'* zurücktreten usw., d. h. man versetzt durch Drücken und Loslassen der Kugel *K* die Kalilauge in der Röhre *u* in eine etwa 10- bis 12mal wiederholt auf- und niedersteigende Bewegung, wodurch die Absorption der Kohlensäure in dem Schenkel *ro* wesentlich beschleunigt wird²⁾. Schließlich drückt man dann alles Gas genau bis zur Marke *n* in das Absorptionsrohr *ro* hinüber, schließt den Quetschhahn *c*, stellt die Kalilauge in beiden Schenkeln der Röhre *rou* nunmehr völlig auf gleiche Höhe ein (durch Abfließenlassen oder Einpressen von Kalilauge durch den Hahn *d*), schließt demnächst auch den Dreiweghahn *b* (durch Schrägstellung) und liest zuletzt den Stand der Kalilauge an der Skala der geteilten Röhre nach einigem Abwarten ab, nachdem man vorher, wenn nötig, nochmals die Oberfläche der Kalilauge in beiden Schenkeln genau gleichgestellt hat. Die an der Skala abgelesene Zahl drückt dann sofort, ohne weitere Korrektion, den Kohlensäuregehalt des untersuchten Gases in Volumprozenten aus.“

B. Prüfung auf schweflige Säure.

Die empfindlichste Reaktion auf schweflige Säure ist die gegen Jodsäurestärkepapier³⁾, auf welches man, angefeuchtet, den Gas-

¹⁾ „Dies ist für die Genauigkeit der Messung durchaus erforderlich, zu welchem Endzwecke denn auch die eine Verdichtung des Gases ermöglichende kleine Glaskugel unterhalb *n'* angeblasen ist.“

²⁾ „Hierbei hat man begreiflich nur Sorge zu tragen, daß die Kalilauge in *u* nicht zu tief sinkt, wodurch atmosphärische Luft in den Schenkel *or* von unten eintreten und der Versuch mißlingen würde.“

³⁾ Siehe S. 160 und Gleichungen (11) und (12).

strom einwirken läßt; oder man läßt den letzteren mittels des am Probehahn befindlichen Gummischlauches einige Zeitlang durch einen sehr dünnflüssigen Stärkekleister strömen, welchem einige Kubikzentimeter einer dünnen Jodsäurelösung zugesetzt wurden. Steht letztere nicht zu Gebote, so verwendet man einen Stärkekleister, welcher durch Zusatz einer sehr verdünnten Auflösung von Jod in wässriger Jodkaliumlösung schwach blau gefärbt ist. Bei Anwesenheit von schwefliger Säure findet eine allmähliche Entfärbung der Flüssigkeit statt¹⁾.

C. Prüfung auf Schwefelwasserstoffgas.

Da gasförmige schweflige Säure und Schwefelwasserstoffgas nebeneinander nicht bestehen können, sondern sich gegenseitig zersetzen²⁾, so ist, wenn Anwesenheit von schwefliger Säure nachgewiesen werden konnte, damit ein Gehalt von Schwefelwasserstoffgas ausgeschlossen.

Bei Abwesenheit von schwefliger Säure geschieht die Prüfung des Saturationsgases auf einen Gehalt an Schwefelwasserstoff, abgesehen von dem nicht zu verkennenden Geruch desselben, mittels eines feuchten, mit Bleiessig getränkten Papierstreifens, welchen man eine kurze Zeit mit dem ausströmenden Gase in Berührung läßt, oder indem man ähnlich wie bei B. den Gasstrom durch Wasser leitet, dem etwas Bleiessiglösung zugesetzt wurde. Bei Anwesenheit von Schwefelwasserstoff färbt sich das Papier oder das Wasser durch Bildung von Schwefelblei bräunlich bis schwarz oder scheidet einen solchen Niederschlag³⁾ ab.

2. Schweflige Säure.

A. Bestimmung des Schwefligsäuregehaltes.

Zu einer in einer Meßröhre befindlichen abgemessenen Menge des Gases bringt man Kalilauge, welche die Säure zu einem in Wasser leicht löslichen Kaliumsulfid bindet⁴⁾, und ermittelt dann die dadurch hervorgerufene Verminderung des anfänglich abgemessenen Volumens, welche dem Gehalt desselben an Schwefligsäuregas entspricht.

Die zu dieser Bestimmung dienende Meßröhre besitzt an ihrem unteren Ende einen dem oberen Hahn *A* ganz gleichen Zweiweghahn *B* (Fig. 129), welcher zugleich den Ansatz *c* zur Anbringung eines längeren Gummischlauches trägt, der die Röhre mit der wassergefüllten Druckflasche *D* verbindet. Die Röhre selbst wird in einen geeigneten Halter festgeklemmt.

¹⁾ Siehe Gleichung (12) auf S. 160.

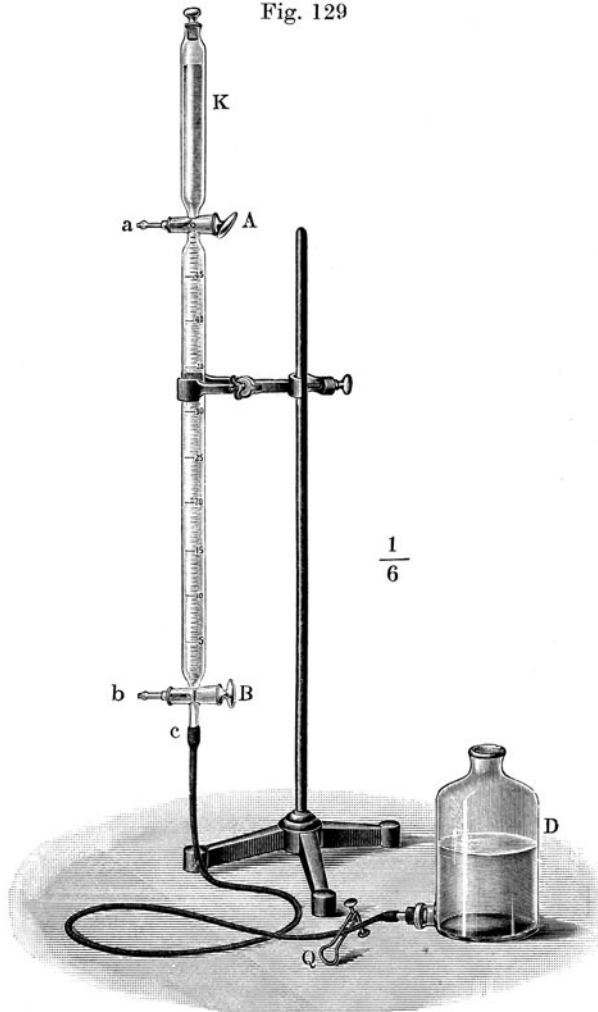
²⁾
$$\text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{S} = 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{S}. \quad (66)$$

³⁾ Siehe Gleichung (10) auf S. 160.

⁴⁾
$$\text{SO}_2 + 2 \text{KOH} = \text{K}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}. \quad (67)$$

Zur Ausführung des Versuches stellt man zunächst den Hahn *A* so, daß mittelst der betreffenden Bohrung des Hahnes der Innenraum der völlig trockenen Röhre mit der Außenluft in Verbindung steht und füllt das Gefäß *K* mit Kali- oder Natronlauge (vom ungefähren spez. Gew. 1,25). Man stellt darauf den

Fig. 129



Hahn *B* derart, daß seine Verbindung von *b* nach *c* und damit nach der Flasche *D* offen ist, hebt letztere etwas in die Höhe, öffnet den Quetschhahn *Q* und füllt dadurch den Gummischlauch bis zum Hahn mit Wasser. Sobald dieses bei *b* austritt, schließt man *Q*, setzt die Flasche aus der Hand und stellt den Hahn *B*,

genau wie *A*, auf Verbindung des Innenraums der Röhre mit der Außenluft.

Nachdem man nun den am Probehahn der Leitung für das Schwefligsäuregas befindlichen Schlauch mit *a* verbunden hat, öffnet man den Zutritt des Gases und läßt es so lange bei *a* eintreten und bei *b* entweichen, bis man mit Sicherheit annehmen darf, daß die atmosphärische Luft völlig ausgetrieben und die Röhre nur mit Schwefligsäuregas angefüllt ist. War das Gas warm, so schließt man darauf die Röhre unten durch eine Vierteldrehung des Hahnes *B* und läßt ihren Inhalt völlig auf die Außentemperatur erkalten, schließt dann auch die Röhre bei *A* sowie den Probehahn und entfernt den Zuleitungsschlauch von *a*.

Durch ein ganz kurz vorübergehendes Öffnen von *B* nach außen hebt man einen im Inneren der Röhre etwa entstandenen Überdruck auf, schließt die Röhre sofort auch hier wieder und läßt nunmehr, nachdem der Stopfen von *K* abgenommen, durch vorsichtiges Drehen von *A* Lauge in die Röhre eintreten. Die sofort vor sich gehende Bindung der schwefligen Säure unterstützt man derart, daß der Apparat aus dem Halter herausgenommen und nach Verschuß des Gefäßes *K* der Röhreninhalt einige Male durchgeschüttelt wird. Man spannt dann die Röhre wieder in die Klemme, öffnet *Q* und durch geeignete Drehung von *B* die Verbindung der Röhre mit der Flasche *D*, aus welcher sofort eine dem vorhanden gewesenen Volumen schwefliger Säure entsprechende Menge Wasser in die Röhre eingesaugt wird.

Damit ist der Versuch beendet; man läßt 10 bis 15 Minuten verstreichen, um einen Ausgleich zwischen der Innen- und Außentemperatur des Apparates und seines Inhaltes eintreten zu lassen, hebt die Druckflasche *D*, unmittelbar an der Röhre anliegend, so hoch, daß die beiden Flüssigkeitsoberflächen in Röhre und Druckflasche genau in einer Linie liegen und liest ab.

Da die Röhre 50 ccm Gas faßte, so ist die abgelesene Zahl, verdoppelt, gleich dem Prozentgehalt des Saturationsgases an schwefliger Säure.

B. Prüfung auf Schwefelsäure.

Schwefeldioxyd (Schwefligsäureanhydrid) vereinigt sich mit Sauerstoff und Wasser zu Schwefelsäure¹⁾ unter dem Einfluß sogenannter Kontaksubstanzen oder Katalysatoren, das sind Stoffe, durch deren bloße Anwesenheit eine Reaktion eingeleitet bzw. beschleunigt wird, ohne daß sie sich, soweit das der Beobachtung zugänglich ist, selbst daran beteiligen. Zu diesen Körpern gehören auch die Eisen- und Kupferoxyde, und so ist es erklärlich, daß in allen Fabrikbetrieben, welche die schweflige Säure verwenden, auch Schwefelsäure auftreten kann, welche in der Zuckerfabrikation zur

¹⁾

$\text{SO}_2 + \text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4.$

(68)

Bildung von Sulfaten, besonders von Gips, im Sättigungs-saft führen muß.

Es erscheint deshalb von Wichtigkeit, das Schwefligsäuregas auf die Anwesenheit von Schwefeltrioxyd zu untersuchen. Wie Herzfeld¹⁾ gefunden hat, ist dies durch Einleiten des Schwefligsäuregases in eine Lösung von reinem Zucker möglich, der zu der Reihe der „negativen“ Katalysatoren gehört, das sind diejenigen Stoffe, welche, im Gegensatz zu den „positiven“, die Bildung einer bestimmten chemischen Verbindung hindern. Es wird dadurch erreicht, die positive Wirkung etwa in dem benutzten Apparat oder Wasser befindlichen Katalysatoren auszuschließen. Findet sich dann in der Zuckerlösung Schwefelsäure, so ist auf ihre Anwesenheit bereits im Sättigungs-gas zu schließen.

Man leitet das Gas 15 bis 20 Minuten lang in eine 40- bis 50proz. Lösung von Raffinade in destilliertem Wasser, versetzt darauf mit Salzsäure- und Chlorbaryumlösung, welche durch Auftreten eines Niederschlages von Baryumsulfat²⁾ die Anwesenheit von Schwefelsäure anzeigen.

Quantitativ ist der Nachweis bislang noch nicht ausführbar³⁾.

Die Überwachung des Kalkofenbetriebes mit Rücksicht auf die zur möglichsten Ausnutzung der Materialien erforderliche Luftzuführung macht es notwendig, die Untersuchung der zur Sättigung dienenden Ofengase nicht auf die Bestimmung der erzeugten Kohlensäure allein zu beschränken, sondern auch die Bestimmung des Gehaltes an noch freiem Sauerstoffgase und an etwa vorhandenem Kohlenoxydgase hinzuzufügen. Es dient hierzu der Apparat zur Untersuchung der Rauchgase von Orsat. Die ausführliche Gebrauchsanweisung dazu auch für den vorliegenden Fall findet sich im Abschnitt: XI. „Rauch- und Ofengase“

¹⁾ Zeitschrift 1911, II, S. 917.

²⁾
$$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{BaCl}_2 = \text{BaSO}_4 + 2 \text{HCl} \quad (69)$$

³⁾ Lange, Über die Umwandlung von Schwefeldioxyd in Schwefelsäure bei Anwesenheit von positiven und negativen Katalysatoren. Zeitschrift 1912, II, S. 555.

VII.

S o d a.

Das unter dem Namen Soda im Handel gehende Natriumcarbonat, Na_2CO_3 , findet Anwendung in der Zuckerindustrie zur Entfernung von schwefelsaurem Calcium aus der Kochenkohle. Man kocht zu diesem Zwecke die Kohle mit einer verdünnten Sodalösung aus, wobei eine Umsetzung von kohlen-saurem Natrium und schwefelsaurem Kalk in der Art stattfindet, daß kohlen-saures Calcium und schwefelsaures Natrium entstehen, von denen das letztere, leicht in Wasser löslich, ausgewaschen, das erstere dem-nächst durch eine Behandlung mit Salzsäure entfernt werden kann¹).

Die gleiche chemische Umsetzung findet statt, wo man Soda zur Reinigung des zur Speisung der Dampfkessel gebrauchten gips-haltigen Wassers benutzt (S. 343).

Die bisweilen in den Säften sich anhäufenden Kalksalze orga-nischer Säuren, der Asparaginsäure, Glutaminsäure u. a., wirken bekanntlich ungünstig auf die Kristallisation des Zuckers in den Kochapparaten ein. Man kann diesem Übelstande durch Zuführung von Natriumcarbonat begegnen. Die organischen Säuren jener Kalksalze treten dabei an das Natrium und bilden Verbindungen, welche die oben erwähnten, störenden Eigenschaften nicht besitzen, während der Kalk als Carbonat ausgeschieden wird.

Im Handel unterscheidet man kristallisierte und calcinierte Soda; jene enthält in großen, farblosen Kristallen etwa 63 Proz. (10 Mol.) Kristallwasser, während diese, durch Anwendung von Hitze entwässert, ein weißes, pulveriges, wasserfreies oder doch wasser-armes Salz darstellt.

Den Handelswert der Soda bedingt ausschließlich ihr Gehalt an kohlen-saurem Natrium, sie enthält häufig daneben geringe Mengen anderer Salze und sonstige Verunreinigungen.

Die technischen Gewerbe, so auch die Zuckerfabrikation, ver-wenden nur calcinierte Soda.

In der nach dem älteren — Leblancschen — Verfahren dar-gestellten Soda, welche durch Erhitzen von aus Kochsalz (Chlor-

¹) Siehe Gleichung (15) auf S. 292.

natrium) und Schwefelsäure hergestelltem Natriumsulfat mit Calciumcarbonat und Kohle erhalten wird, finden sich häufig kleine Mengen unzersetzt gebliebenen Natriumsulfates (0,5 bis 1,0 Proz. in calcinierter Ware); eine Verunreinigung, welche für manche Verwendungszwecke nachteilig und deshalb tunlichst zu vermeiden ist.

Man geht diesem Übelstande aus dem Wege, wenn man beim Ankauf „Ammoniaksoda“ bedingt, eine Ware, welche nach einem anderen Fabrikationsverfahren, dem sogenannten Ammoniaksoda-prozeß oder Solvay-Verfahren — durch Zersetzung von Kochsalz mittels doppeltkohlensauren Ammons —, hergestellt wird. Eine solche Soda ist, wenn nicht eine absichtliche Verfälschung, etwa mit Glaubersalz — schwefelsaurem Natrium — vorliegt, frei von Schwefelsäure.

Eine bei der letztgenannten Soda häufig sich vorfindende Verunreinigung mit Chlornatrium (0,5 bis 2,5 Proz. in calcinierter Ware) ist für die hier in Frage stehenden Verwendungen weniger von Belang, selbstverständlich sollen aber „reine“ Sodasorten möglichst wenig auch von diesem Körper enthalten.

Bei der chemischen Untersuchung von Soda wird entweder die Kohlensäure oder die vorhandene Base bestimmt, und daraus der Gehalt an kohlensaurem Natrium berechnet; außerdem bestimmt man die Menge der anwesenden Verunreinigungen, etwa vorhandenes Sulfat und Chlornatrium, sowie den Wassergehalt, welcher infolge schlechter Verpackung oder Lagerung bei kristallisierter Soda durch Wasserabgabe an die Luft, durch sogenanntes Verwittern, sich verringern, bei calcinierter Soda durch Anziehung von Feuchtigkeit aus der Luft bis zu mehreren Prozenten zunehmen kann. Die nachstehenden Vorschriften gelten zunächst nur für die Untersuchung der in den Zuckerfabriken ausschließlich benutzten calcinierten Ware —, liegt kristallisierte Soda vor, so müssen die anzuwendenden Mengen wegen des hohen Wassergehaltes in sachgemäßer Weise vergrößert werden.

A. Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes.

Man wägt 5,0 g in einen kleinen Porzellan- oder Platintiegel und erhitzt 5 Minuten lang bei schwacher Rotglut des Tiegelbodens. Der Gewichtsverlust wird als „Wasser“ berechnet¹⁾.

B. Bestimmung des kohlensauren Natriums.

a) Gewichtsanalytische Bestimmung.

Die Bestimmung des Gehaltes an kohlensaurem Natrium läßt sich durch Feststellung des Gehaltes an Kohlensäure, und zwar mittels des Geißlerschen Apparates (S. 306) aus dem Gewichts-

¹⁾ Gute, wasserfreie, frisch calcinierte Soda gibt bei solcher Behandlung stets unter 0,1 Proz. Glühverlust.

verlust herleiten, wenn man die Kohlensäure durch eine stärkere Säure austreibt¹⁾. Man verwendet 1,5 bis 2,0 g Soda und führt die Untersuchung genau, wie daselbst beschrieben, aus.

Das Gewicht der ausgetriebenen Kohlensäure, mit dem Faktor 2,4091 multipliziert, ergibt die Menge des vorhanden gewesenen Natriumcarbonats.

Beispiel 87. 2,0 g Soda sind im Geißlerschen Apparate zersetzt worden. Nachdem zum Schlusse die im Zersetzungsgefäße befindliche Lösung nach dem Erhitzen wieder vollständig erkaltet war, wurde der Apparat aufs neue gewogen.

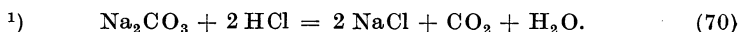
Gewicht des Apparates vor der Entwicklung. . 65,9322 g,
 Gewicht des Apparates nach der Entwicklung . 65,1210 g,
 Gewichtsverlust = Kohlensäure. . 0,8112 g.

$0,8112 \times 2,4091 = 1,9543$ kohlen-saures Natrium.

2,0 g : 1,9543 = 100,0 g : 97,72 Proz. kohlen-saures Natrium.

b) Maßanalytische Bestimmung durch Titration mittels Normalschwefelsäure

Dieses Verfahren beruht darauf, daß man eine gewisse Menge der zu untersuchenden Soda durch Zusatz einer bestimmten, mehr als ausreichenden Menge Normalsäure²⁾ zersetzt, worauf mittels



²⁾ Die chemisch-analytischen Bestimmungsmethoden sind (Gasanalyse ausgenommen) gewichtsanalytische oder maßanalytische (volumetrische). Bei der ersteren wird der analytisch zu bestimmende Stoff mit einem Überschuß einer Reagenzlösung von beliebigem Gehalt versetzt, um vollständig in eine unlösliche und zur Wägung geeignete Verbindungsform gebracht zu werden, aus deren Menge rechnerisch der erstere sich ermitteln läßt. Um z. B. das Chlor in seinen Verbindungen gewichtsanalytisch zu ermitteln, versetzt man eine bestimmte Menge dieser mit überschüssigem Silbernitrat, d. h. mit einer so großen Menge, daß diese mehr als ausreicht, um das Chlor als Chlorsilber auszufällen (s. Gleichung auf S. 381). Aus dem gewogenen Chlorsilber läßt sich dann gemäß seiner chemischen Formel das in ihm enthaltene und demgemäß in der angewendeten Menge der ursprünglichen Verbindung enthaltene Chlor berechnen. Im Gegensatz hierzu versetzt man bei einer maßanalytischen Bestimmungsmethode die das Chlor enthaltende Substanz mit einer Silbernitratlösung von genau bekanntem Gehalt (Titer) aus einer Bürette so lange, bis die Gesamtmenge des vorhandenen Chlors gerade eben als Chlorsilber ausgefällt ist; aus der an der Bürette abzulesenden Menge der Silbernitratlösung in Kubikzentimetern läßt sich, da ihr Gehalt ja bekannt ist, diejenige Menge an Silbernitrat erkennen, welche nötig war, um das Chlor in die unlösliche Form des Chlorsilbers überzuführen.

Nehmen wir an, die Silbernitratlösung sei so hergestellt, daß sie in 1 Liter 10,0 g des Salzes AgNO_3 enthielte; es seien weiterhin zur Bestimmung des Chlors im Kochsalz 0,200 g von diesem abgewogen und hätten zur genaueren Ausfällung ihres Chlorgehaltes als Chlorsilber

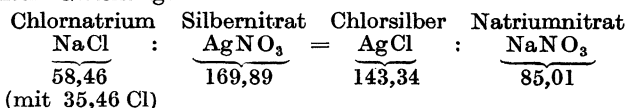
Normal-Alkalilösung bestimmt wird, wieviel freie Säure nach der Zersetzung noch vorhanden.

Was von der zugefügten Säuremenge nicht mehr im freien Zustande, sondern gebunden ist, entspricht der Menge des zersetzten, in der Soda enthalten gewesenen kohlen-sauren Natriums.

von obiger Silbernitratlösung 58,0 ccm gebraucht. Diese letzteren enthalten nach dem Ansatz:

$$1000 : 10 = 58,0 : x, \quad x = 0,58 \text{ g.}$$

Nach der zugleich in Molekulargewichten stöchiometrisch ausgedrückten Gleichung:



können 169,89 g Silbernitrat 35,46 g Chlor in Chlorsilber verwandeln; da nun im vorstehenden Beispiel 0,58 g davon gebraucht wurden, entsprechen dieser Menge nach dem Ansatz:

$$169,89 : 35,46 = 0,58 : x, \quad x = 0,12106 \text{ g Chlor,}$$

welche in der angewandten Menge 0,2 enthalten sind, d. h. nach dem Ansatz:

$$0,2 : 0,12106 = 100 : x, \quad x = 60,53 \text{ Proz.}$$

Um diese umständlichen Umrechnungen zu vermeiden, wählt man die Konzentration der Maßflüssigkeiten tunlichst so, daß in 1 Liter von ihnen das Äquivalentgewicht in Grammen ausgedrückt (Gramm-äquivalent) der betreffenden Substanz gelöst ist, wobei man unter dem Äquivalentgewicht diejenige Menge eines chemischen Stoffes versteht, welche das Atomgewicht Wasserstoff = 1,008 (in Grammen ausgedrückt) zu ersetzen oder zu binden, oder mittel- oder unmittelbar in chemische Reaktion zu bringen vermag. Solche in dieser Weise hergestellten Lösungen nennt man „Normallösungen“. Da sie meistens für den Zweck der Maßanalyse zu konzentriert sind, wählt man an Stelle des ganzen Normalgewichtes häufig nur das halbe, viertel, zehntel, hundertstel usw. davon und bezeichnet die damit hergestellten Lösungen

als $\frac{n}{2}$, $\frac{n}{4}$, $\frac{n}{10}$, $\frac{n}{100}$, d. h. halbnormal, viertelnormal usw. Damit ist sofort der Gehalt der Lösungen und ihr Wirkungswert gegeben;

eine $\frac{n}{1}$ -Silbernitratlösung enthält demnach 169,89 g des Salzes, eine $\frac{n}{10}$ -Lösung nur 16,989 g usw.; erstere vermag (s. vorstehende Gleichung)

35,46 g Chlor, diese nur 3,546 g chemisch genau zu binden, oder, auf 1 ccm der Lösung berechnet: 0,03546 bzw. 0,003546 g Chlor oder 0,05846 bzw. 0,005846 g Chlornatrium zu zersetzen. Man hat also ganz allgemein bei einer maßanalytischen Bestimmung die verbrauchte Anzahl Kubikzentimeter der betreffenden Normallösung nur mit dem Tausendstel (oder Hunderttausendstel

bei Anwendung einer $\frac{n}{10}$ -Lösung) des Äquivalentgewichtes desjenigen Stoffes, auf den geprüft wird, zu multiplizieren, um sofort den Gehalt der geprüften Substanz an jenen zu finden. Es bleibt dann nur die Umrechnung auf Prozente übrig.

Hatte man beispielsweise bei einer Titrierung von 0,2 g Chlornatrium 3,4 ccm einer $\frac{n}{1}$ -Silbernitratlösung gebraucht (169,89 g in

Zur Ausführung dieser Bestimmung benutzt man eine Normal-Schwefelsäure und eine Normal-Natronlauge.

Bereitung und Titerstellung beider Flüssigkeiten sind im Anhang angegeben. Da die Lauge sich leicht durch Bildung von kohlensaurem Salz mittelst Anziehung von Kohlensäure aus der Luft verändert, so verbindet man behufs Aufbewahrung und Benutzung der Flüssigkeit die Vorratsflasche und die Bürette in der durch Fig. 130 angedeuteten Weise. Es bietet diese Zusammenstellung des Apparates nicht allein bei öfterem Gebrauche große Bequemlichkeit, sondern verhindert außerdem ein Verdunsten der Flüssigkeit und den Zutritt feuchter und kohlenensäurehaltiger Luft.

Die hochstehende Flasche trägt, wie aus der Figur ersichtlich, in einem dreimal durchbohrten Korken zunächst eine U-förmige, teils mit Chlorcalcium, teils mit Ätzkali zur Absorption von Feuchtigkeit und Kohlensäure locker gefüllte, nach außen offene Röhre *A*, und daneben eine Verbindung mit der oberen Öffnung der Bürette *B*. In der dritten Bohrung des Korkes befindet sich ein Heberrohr *C*, welches einerseits bis auf den Boden der Flasche reicht, anderer-

1 Liter), so wäre diese Menge mit 0,03546 zu multiplizieren, um den Chlorgehalt des Chlornatriums zu $0,03546 \times 3,4 = 0,120564 = 60,28$ Proz., oder, falls man auf Chlornatrium rechnen will, mit 0,05846 zu multiplizieren, um den Gehalt an reinem Chlornatrium zu $0,05846 \times 3,4 = 0,198764$ oder 99,38 Proz. zu finden.

Da die Normallösungen das Äquivalentgewicht (bzw. $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{10}$ usw.) in 1 Liter gelöst enthalten, so sind sie alle einander gleichwertig, und eine bestimmte abgemessene Raummenge (ccm) der einen verlangt die genau gleiche Raummenge einer anderen, um damit die chemische Reaktion bis zum Ende zu führen.

Daß dieser Endpunkt einer Reaktion scharf erkannt werden kann, ist eine Hauptbedingung für die Anwendbarkeit zur Maßanalyse. In einigen Fällen ist eine der beiden Flüssigkeiten zu dieser Angabe dadurch geeignet, daß sie, wie z. B. das Kaliumpermanganat, ihre eigene Farbe verschwinden und am Ende der Reaktion wieder auftreten läßt (s. S. 318). In den meisten Fällen muß ein dritter Stoff, ein „Indikator“, zu Hilfe genommen werden, der durch seine eigene Farbänderung oder dadurch, daß er mit einem der aufeinander wirkenden Stoffe eine sekundäre sichtbare Reaktion eingeht, sobald die der ersten beiden ihr Ende erreicht hat (s. das Kaliumchromat, S. 315), dieses anzeigt. So ist für die Neutralisationsmethode (Alkali- und Acidimetrie) eine Reihe von Indikatoren gebräuchlich, welche am Schlusse im Anhang auf Tafel XXXV zusammengestellt sind.

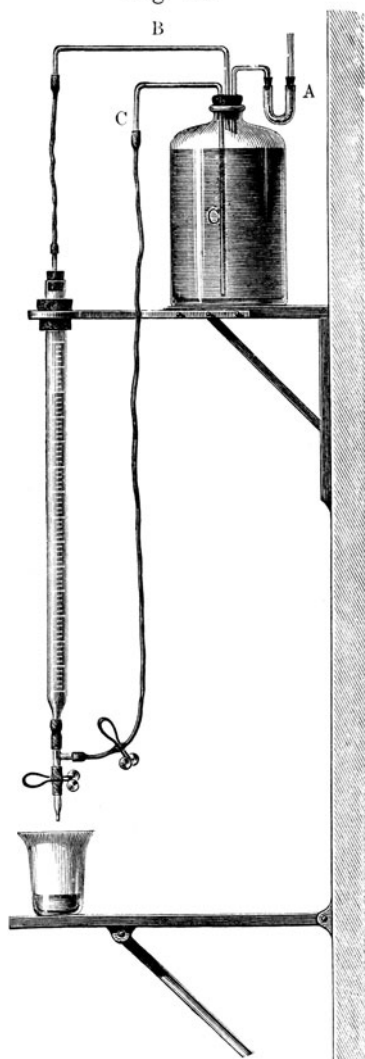
Die Gleichwertigkeit aller Normallösungen macht es gleichgültig, welche Säure z. B. für die Neutralisation irgendeiner Base, und ebenso, welche Base für die Neutralisation einer Säure benutzt wird. In Tafel XXXIV im Anhang ist eine Angabe der Äquivalentgewichte einiger wichtigsten Stoffe zusammengestellt, woraus sich neben dem für 1 Liter Normallösung bedingten Gehalt (soweit tunlich) auch der Multiplikator, d. i. nämlich, wie schon bemerkt, ein Tausendstel dieses Äquivalentgewichts für volle Normallösungen, ein halbes Tausendstel für Halbnormallösungen usw., für die Berechnung bei Titrationen ersehen läßt.

seits mit dem unteren Teile der Bürette verbunden ist. Mittels des an dem Heberrohre befindlichen Quetschhahnes läßt man die Bürette von unten sich bis über den Nullpunkt füllen, schließt den Zulauf und stellt durch Öffnen des Ablaufquetschhahnes den Nullpunkt richtig ein. Die beim Ablassen der Bürette in die Flasche eintretende Luft wird durch den Inhalt der Röhre *A* getrocknet und von der Kohlensäure befreit, so daß eine in dieser Weise aufbewahrte Normal-Natronlauge sehr lange, ohne eine Veränderung zu erleiden, zum Titrieren benutzt werden kann.

Bei der Untersuchung von calcinierter Soda löst man 26,5 g von ihr in einem Halbliterkolben mit kaltem Wasser auf, füllt, ohne etwaige geringe Mengen ungelöster Stoffe zu berücksichtigen, bis zur Marke, mischt gut, bringt mittels der Pipette 100 cem der Lösung (= 5,30 g Soda) in eine geräumige Kochflasche und übersättigt mit 100 cem Normal-Schwefelsäure, indem man durch eine schräge Stellung des Kolbenhalses ein Verspritzen sorgfältig vermeidet. Nachdem die freigewordene Kohlensäure durch anhaltendes Kochen der sauren Flüssigkeit vollständig entfernt ist, färbt man die Lösung mit einigen Tropfen Lackmustinktur oder setzt Phenolphthaleinlösung zu und titriert mit der Normal-Natronlauge, im ersteren Falle bis zum Eintritt der blauvioletten Farbe, im zweiten Falle bis zur bleibenden Rötung.

100 cem Normalsäure enthalten, wie auf S. 381 auseinandergesetzt, $\frac{1}{10}$ Äquivalentgewicht in Grammen; verwendet man daher von einem zu prüfenden Salz $\frac{1}{10}$ seines Äquivalentgewichtes in Grammen, also hier zur Bestimmung von kohlen-saurem Natrium $\frac{53,00}{10} = 5,300$ g, so gibt die Anzahl Kubikzentimeter Normalsäure, welche

Fig. 130.



man zur Zersetzung, zum Neutralisieren dieser Menge gebraucht hat, ohne weiteres die Prozente des gesuchten Körpers an.

Beispiel 88. Zu der nach vorgenommener Zersetzung von 5,30 g calcinierter Soda mittels 100 ccm Normalsäure erhaltenen Flüssigkeit mußten 2,3 ccm Normal-Natronlauge zugefügt werden, bis die oben erwähnte Färbung der Flüssigkeit eintrat. Es ist dadurch also das Vorhandensein von noch 2,3 ccm überschüssig zugesetzter Normal-Schwefelsäure angezeigt. $100,0 - 2,3 = 97,7$ ccm von ihr sind demnach zur Neutralisation von 5,30 g calcinierter Soda erforderlich gewesen, und zeigen mithin ebensoviel, also 97,7 Proz. kohlen-saures Natrium in der untersuchten Soda an.

C. Bestimmung des schwefelsauren Natriums.

Hat die qualitative Vorprüfung die Anwesenheit von so viel Schwefelsäure dargetan, daß die quantitative Bestimmung erforderlich wird, so löst man 20,0 g calcinierter Soda in einem 200-ccm-Kolben in wenig warmem Wasser auf, verdünnt nach dem Erkalten bis zur Marke, mischt und filtriert, falls die Lösung trübe, durch ein ungenäßtes Faltenfilter in ein trockenes Glas. 100 ccm dieser Lösung (= 10,0 g Soda) versetzt man in einem geräumigen Glase mit Salzsäure, während man es, um Verspritzen durch die freiwerdende Kohlensäure¹⁾ zu vermeiden, mit einem Uhrglase bedeckt hält, erhitzt zum Kochen und fällt die Schwefelsäure mittels Chlorbaryum²⁾ (S. 312). Das Gewicht des erhaltenen Baryumsulfates, mit dem Faktor 0,6086 multizipliert, gibt die in 10,0 g Soda enthaltene Menge Natriumsulfat.

Beispiel 89. 100,0 ccm (= 10,0 g Soda) gaben, nach Abzug der Filterasche, 0,0181 g Baryumsulfat.

$$0,0181 \times 0,6086 = 0,01101 \text{ g schwefelsaures Natrium,}$$

$$10,0 \text{ g} : 0,01101 = 100,0 \text{ g} : x,$$

$$x = 0,11 \text{ Proz. schwefelsaures Natrium.}$$

D. Bestimmung des Chlornatriums.

Man bestimmt den Chlornatriumgehalt maßanalytisch mittels zehntelnormaler Silberlösung nach S. 315. Da die Endreaktion nur in neutraler oder ganz schwach alkalischer Flüssigkeit mit Sicherheit festzustellen ist, so muß man die stark alkalische Auflösung der Soda zunächst neutralisieren.

Man benutzt dazu Normal-Salpetersäure, löst in einem geräumigen Becherglase 5,0 g Soda in wenig Wasser und fügt so viel

¹⁾ Siehe Gleichung (70) auf S. 380.

²⁾ $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{BaCl}_2 = 2 \text{NaCl} + \text{BaSO}_4.$ (71)

Kubikzentimeter Normal-Salpetersäure hinzu, als sich nach B. b) zur Neutralisation berechnet.

Man hält dabei, um Verspritzen zu vermeiden, das Becherglas mit einem entsprechend großen Uhrglase bedeckt, erhitzt kurze Zeit zum Kochen, um die Kohlensäure völlig zu entfernen, läßt erkalten, setzt dann einige Tropfen Kaliumchromatlösung hinzu und titriert mit der oben bezeichneten Silberlösung bis zum Eintreten der rötlichen Färbung.

Beispiel 90. Es bedurften bei B. b) 5,300 g Soda = 97,7 ccm Normal-Schwefelsäure zur Neutralisation, mithin sind hier für 5,0 g Soda

$$5,300:97,7 = 5,0:x,$$

$$x = 92,2 \text{ ccm Normal-Salpetersäure}$$

zu gleichem Zwecke erforderlich.

Nach Zusatz derselben mittels einer Bürette sind demnächst 7,5 ccm zehntelnormale Silberlösung gebraucht worden, von welcher (S. 315) 1,0 ccm = 0,005846 g Chlornatrium entspricht oder anzeigt.

$$7,5 \times 0,005846 = 0,04388 \text{ Chlornatrium,}$$

$$5,0:0,04385 = 100:x,$$

$$x = 0,88 \text{ Proz. Chlornatrium.}$$

Die Zusammensetzung der wie vorstehend untersuchten calcinierten Soda würde demnach — bei 1,31 Proz. Feuchtigkeit und 98,69 Proz. Trockensubstanz —, wie folgt, gefunden sein:

97,70	Proz.	kohlensaures Natrium,
0,11	,,	schwefelsaures Natrium,
0,88	,,	Chlornatrium,
1,31	,,	Feuchtigkeit.
100,00		
Proz.		

oder auf „wasserfreie Substanz“ = 98,69, mittels der Formel:

$$98,69:97,70 = 100:x,$$

$$x = 99,00 \text{ Proz.}$$

usf. berechnet:

99,00	Proz.	kohlensaures Natrium,
0,11	,,	schwefelsaures Natrium,
0,89	,,	Chlornatrium,
100,00		
Proz.		

VIII.

Ä t z n a t r o n .

(Kaustisches Natron, kaustische Soda.)

Das Ätznatron dient zum Auskochen („Wiederbelebung“) der Knochenkohle, wodurch man sehr wirksam eine Lösung organischer Verunreinigungen (s. S. 280) erzielt. Zu gleicher Zeit werden geringe Mengen von Gips (Calciumsulfat) dadurch in Calciumhydroxyd verwandelt unter gleichzeitiger Bildung von Natriumsulfat¹⁾. Im besonderen Falle benutzt man das Ätznatron in der Zuckerfabrikation auch zum Alkalisieren der Säfte, um ein starkes Zurückgehen der Alkalität, welche zuweilen bei Anwendung nur von Ätzkalk beobachtet wird, zu verhüten.

Für beide Zwecke ist eine möglichst reine, also hochprozentige, von fremden Salzen, namentlich von Sulfaten, freie Ware zu verwenden.

Die kaustische Soda des Handels enthält fast immer neben Natriumhydrat wechselnde Mengen von kohlensaurem Natrium, und man hat bei der einfachen Titration in der für den Verbrauch von Normal-Schwefelsäure erhaltenen Zahl somit nur einen Ausdruck für die Summe beider Stoffe, für die Gesamtalkalität.

Es bedarf deshalb hier bei genauen Analysen der gleichzeitigen Untersuchung auf Natriumhydrat und kohlensaures Natrium.

Wie die Soda, so enthält auch das Ätznatron des Handels an Verunreinigungen kleine Mengen von schwefelsaurem Natrium und Chlornatrium, sowie mehr oder weniger Feuchtigkeit, welche sich wegen der sehr großen Begierde des Ätznatrons, Wasser anzuziehen, bei Aufbewahrung in nicht vollständig luftdicht schließenden Gefäßen bis zum Zerfließen desselben vermehren kann.

Man kauft das Ätznatron entweder in fester Form, geschmolzen, gewöhnlich heiß in eiserne Trommeln gegossen, oder als eine konzentrierte Lauge. Die Untersuchung beider ist gleich.

Von dem festen Natron ein gleichmäßiges Durchschnittsmuster zu ziehen, ist nicht ganz leicht. Da die beim Probeziehen ent-

¹⁾ $\text{CaSO}_4 + 2 \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Ca(OH)}_2.$ (72)

nommenen größeren Stücke sich an der Luft schnell mit einer feuchten und kohlenäurereichen Schicht bedecken, so darf zur Analyse nur das feste, unveränderte Innere solcher Stücke verwendet werden. Man zerkleinert sie, nachdem sie in dichtes Papier eingeschlagen worden sind, auf harter, reiner Unterlage mittels eines Hammers, wägt zu den Untersuchungen von den inneren, trockenen Splintern möglichst schnell — um Anziehung von Wasser und Kohlensäure zu vermeiden — ab und bereitet sich eine Lösung von bestimmtem Gehalt, die alsdann zu sämtlichen Einzelbestimmungen dient. Von in flüssigem Zustande — als Lauge — bezogener Ware wird ein angemessenes Quantum in einem verschlossenen Gläschen abgewogen und demnächst verdünnt.

A. Bestimmung des Wassergehaltes.

Man tariert einen kleinen, mit Deckel versehenen Tiegel von Porzellan, bringt 5 bis 10 g des festen Ätznatrons hinein und bestimmt durch abermalige Wägung das genaue Gewicht der angewandten Substanz. Nach 5 Minuten langem Erhitzen über einer Flamme bis zu schwacher Glut am Boden des bedeckt zu haltenden Tiegels läßt man im Exsikkator erkalten, wägt und gibt den auf Prozente berechneten Glühverlust als Wasser an.

Beispiel 91.	Tiegel mit Ätznatron . . .	35,189 g,
	Tiegel leer	26,738 g,
	Ätznatron	8,451 g.
	Tiegel vor dem Glühen . .	35,189 g,
	Tiegel nach dem Glühen. .	35,160 g.
	Glühverlust = Feuchtigkeit.	0,029 g

$$8,451 : 0,029 = 100,0 : x,$$

$$x = 0,343 \text{ Proz. Feuchtigkeit}$$

B. Bestimmung von Natriumhydrat und kohlensaurem Natrium.

Man wägt auf dem Tariierblech 15 bis 20 g Ätznatron genau ab, übergießt es in einem 500 ccm-Kolben mit etwas destilliertem Wasser, verschließt denselben, löst und füllt zur Marke auf. Die gut gemischte Lösung dient alsdann zu sämtlichen oben erwähnten Bestimmungen.

Man ermittelt zunächst durch Titration der Lösung die Gesamtalkalität und berechnet diese auf Natriumhydrat, zersetzt hierauf in einem anderen Teile das vorhandene kohlen saure Natrium durch Zusatz von Chlorbaryum, titriert wiederum und findet, da Chlorbaryum und kohlen saures Natrium sich gegenseitig zu löslichem Chlornatrium und unlöslich ausfallendem kohlen sauren Baryum¹⁾

¹⁾ $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{BaCl}_2 = \text{BaCO}_3 + 2 \text{NaCl}.$ (73)

zersetzen, nunmehr den wirklichen Gehalt an Natriumhydrat. Der Unterschied zwischen dieser und der zuerst ermittelten Zahl ist mithin ein Ausdruck für die vorhandene Menge kohlen-sauren Natriums und wird in kohlen-saures Natrium umgerechnet.

Beispiel 92. 20,334 g kaustische Soda (festes Ätznatron) sind zu 500 ccm Flüssigkeit gelöst.

a) 25,0 ccm von ihr (= 1,0167 g Substanz) werden mit 30 ccm Normal-Schwefelsäure versetzt, gekocht, um die Kohlen-säure völlig auszutreiben, und nach dem Erkalten mit Normal-Natronlauge titriert. Zur völligen Neutralisation, d. h. bis zum Eintritt einer bleibenden Rötung bei Gegenwart von Phenol-phtalein, einer blauvioletten Färbung beim Gebrauch von Lackmus-tinktur, waren 5,6 ccm Normal-Lauge erforderlich. Es waren mithin 5,6 ccm Normal-Schwefelsäure noch frei und $30,0 - 5,6 = 24,4$ ccm davon durch die Alkalität der in der angewandten Lösung befindlichen kaustischen Soda gebunden.

Da 1,0 ccm Normal-Schwefelsäure 0,040008 g Natriumhydrat entspricht¹⁾, so zeigen die 24,4 ccm:

$$24,4 \times 0,040008 = 0,9762 \text{ g Natriumhydrat}$$

in der zur Untersuchung verwendeten Menge von 1,0167 g kaustischer Soda an. Mithin berechnen sich:

$$1,0167 : 0,9762 = 100 : x,$$

$$x = 96,01 \text{ Proz. Natriumhydrat.}$$

b) 50,0 ccm der dargestellten Ätznatronlauge (= 2,0334 g kaustische Soda) versetzt man in einem 250-ccm-Kolben mit Chlorbaryumlösung, bis bei neuem Zusatz kein Niederschlag mehr entsteht. Ein Überschuß ist tunlichst einzuschränken. Unter fortwährendem Umschwenken kocht man die Flüssigkeit auf, wodurch ein schnelleres Absetzen des Niederschlages erreicht wird, kühlt auf die Normaltemperatur ab, füllt, ohne den meist geringen Niederschlag zu berücksichtigen, bis zur Marke auf, mischt und filtriert durch ein unbenäßtes Filter in ein trockenes Glas.

50,0 ccm des Filtrates (= 0,407 g kaustische Soda) werden mit 15,0 ccm Normal-Salzsäure oder Normal-Schwefelsäure versetzt²⁾ und wie oben mit Normal-Natronlauge titriert.

Man bedurfte 5,4 ccm von ihr, um die noch freigebliebene Säure zu sättigen.

¹⁾ Siehe Tafel XXXIV der Äquivalentgewichte im Anhang.

²⁾ Eine hierbei entstehende Fällung von schwefelsaurem Baryum, von dem überschüssig zugesetzten Chlorbaryum herrührend, kann ganz unberücksichtigt bleiben, da bei dieser Zersetzung an Stelle der in die Verbindung eintretenden Schwefelsäure sich eine ihr gleichwertige Menge Salzsäure bildet (Chlorbaryum und Schwefelsäure geben schwefelsaures Baryum und Chlorwasserstoff- oder Salzsäure), welche demnach auch eine äquivalente Menge Normal-Natronlauge bei der späteren Titration erfordert.

15,0 — 5,4 = 9,6 ccm sind demnach durch das vorhandene Natriumhydrat gebunden und zeigen $9,6 \times 0,040008 = 0,3840$ g Natriumhydrat in der verwendeten Menge (= 0,407 g Soda) an.

$$0,407 : 0,3840 = 100 : x,$$

$$x = 94,35 \text{ Proz. Natriumhydrat.}$$

Nach Abzug dieser Zahl von der oben erhaltenen (96,01 — 94,35) bleibt ein Betrag von 1,66 Proz. übrig, welcher, oben als Natriumhydrat berechnet, in Wirklichkeit als kohlen-saures Natrium vorhanden war. Der zur Umrechnung zu benutzende Faktor ist hier 1,3247:

$$1,66 \times 1,3247 = 2,199 \text{ Proz. kohlen-saures Natrium.}$$

Die untersuchte kaustische Soda enthält demnach:

$$94,35 \text{ Proz. Natriumhydrat,}$$

$$2,20 \text{ ,, kohlen-saures Natrium.}$$

C. Bestimmung des schwefelsauren Natriums.

200 ccm der unter B. dargestellten Lösung werden mit Salzsäure versetzt, bis ein hineingeworfenes Stückchen blaues Lackmuspapier gerötet bleibt, mithin Säure im Überschuß vorhanden ist. Zu der zum Sieden erhitzten Flüssigkeit fügt man einige Kubikzentimeter Chlorbaryumlösung und verfährt mit dem erhaltenen Niederschlag genau nach E. S. 312 u. f.¹⁾

Zur Umrechnung des erhaltenen Glührückstandes (schwefelsaures Baryum) auf schwefelsaures Natrium dient der Faktor 0,6086.

Beispiel 93. Im oben gewählten Beispiele waren 20,334 g Ätznatron zu 500 ccm gelöst, die hier verwendeten 200 ccm enthalten somit 8,134 g festes Ätznatron.

Das Gewicht des Baryumsulfates betrug nach Abzug der Filterasche = 0,2173 g, woraus nach Multiplikation mit dem Faktor 0,6086 sich 0,13225 g Natriumsulfat berechnen:

$$8,134 \text{ g} : 0,13225 = 100 : x,$$

$$x = 1,626 \text{ Proz. schwefelsaures Natrium.}$$

D. Bestimmung des Chlornatriums.

Die Bestimmung des Chlornatriums gleicht in ihrer Ausführung genau der bei der Untersuchung von Soda vorgeschriebenen. Sie erfordert vor der Titration mit der n/10-Silbernitratlösung die vollständige Neutralisation der Flüssigkeit, welche sich auch hier am einfachsten auf die unter B. a) gefundenen Zahlen stützt. Die Anzahl der demnächst verbrauchten Kubikzentimeter Silber-

¹⁾ Siehe Gleichung (71) auf S. 384.

lösung gibt, nach Multiplikation mit dem Faktor 0,005846, die vorhanden gewesene Menge Chlornatrium.

Beispiel 94. Man verwendet 100,0 ccm der unter B. dargestellten Lösung, welche 4,067 g Ätznatron enthalten.

25,0 ccm dieser Lösung gebrauchten bei B. a) zur völligen Neutralisation = 24,4 ccm Normalsäure, 100,0 ccm würden also das Vierfache, $24,4 \times 4 = 97,6$ ccm, erfordern.

Man pipettiert demnach in eine Porzellanschale oder ein Becherglas 97,6 ccm Normal-Salpetersäure zu den abgemessenen 100,0 ccm Ätznatronlösung, entfernt die Kohlensäure durch Aufkochen, kühlt ab, fügt einige Tropfen Kaliumchromat hinzu und titriert in bekannter Weise.

Es wurden 4,8 ccm n/10-Silberlösung gebraucht, welche

$$4,8 \times 0,005846 = 0,02806 \text{ g Chlornatrium}$$

anzeigen.

Mithin enthielt die untersuchte Ware:

$$4,067 : 0,02806 = 100,0 : x,$$

$$x = 0,69 \text{ Proz. Chlornatrium.}$$

Nach vorstehendem Beispiel würde das untersuchte Ätznatron folgende Zusammensetzung besitzen:

94,35	Proz.	Natriumhydrat (Ätznatron),
2,20	,,	kohlensaures Natrium,
1,63	,,	schwefelsaures Natrium,
0,69	,,	Chlornatrium,
0,34	,,	Wasser,
0,79	,,	unbestimmt (Eisenoxyd, Tonerde, Kieselsäure usw.),

100,00 Proz.

Liegt nicht festes Ätznatron, sondern eine Natronlauge zur Analyse vor, so ermittelt man zunächst nach einer der bekannten Methoden (S. 68 u. f.), aber mit bei $+15^{\circ}\text{C}$ justierten Apparaten¹⁾, da die betreffende Tafel für diese Temperatur aufgestellt ist, das spezifische Gewicht. Den entsprechenden Prozentgehalt an Natron (Na_2O) oder Ätznatron (NaOH) ergibt ohne weiteres die nachstehende Tafel XXIV.

Beispiel 95. Das spezifische Gewicht einer Natronlauge ist bei $15^{\circ}\text{C} = 1,308$ gefunden; dementsprechend enthält sie nach der Tafel 21,55 Proz. Natriumoxyd oder 27,80 Proz. Natriumhydrat.

Man würde also bei der weiter vorzunehmenden Analyse, um ähnliche Mengenverhältnisse, wie oben angegeben, einzuhalten: 100 g Lauge zu 500 ccm Flüssigkeit verdünnen, davon zur Bestimmung von Natriumhydrat und kohlensaurem Natrium je 25 und 50 ccm,

¹⁾ Ein Pyknometer von 50 ccm faßt bei $+15^{\circ}\text{C}$ nach Tafel XXX (im Anhang) 49,902 g Wasser von der gleichen Temperatur.

Tafel XXIV. Gehalt von Ätznatronlauge bei 15° C¹⁾.

Spezifisches Gewicht	Grade Baumé	100 Tle. enthalten Teile		1 cbm enthält kg	
		Na ₂ O	NaOH	Na ₂ O	NaOH
1,007	1	0,47	0,61	4	6
1,014	2	0,93	1,20	9	12
1,022	3	1,55	2,00	16	21
1,029	4	2,10	2,71	22	28
1,036	5	2,60	3,35	27	35
1,045	6	3,10	4,00	32	42
1,052	7	3,60	4,64	38	49
1,060	8	4,10	5,29	43	56
1,067	9	4,55	5,87	49	63
1,075	10	5,08	6,55	55	70
1,083	11	5,67	7,31	61	79
1,091	12	6,20	8,00	68	87
1,100	13	6,73	8,68	74	95
1,108	14	7,20	9,42	81	104
1,116	15	7,80	10,06	87	112
1,125	16	8,50	10,97	96	123
1,134	17	9,18	11,84	104	134
1,142	18	9,80	12,64	112	144
1,152	19	10,50	13,55	121	156
1,162	20	11,14	14,37	129	167
1,171	21	11,73	15,13	137	177
1,180	22	12,33	15,91	146	188
1,190	23	13,00	16,77	155	200
1,200	24	13,70	17,67	164	212
1,210	25	14,40	18,58	174	225
1,220	26	15,18	19,58	185	239
1,231	27	15,96	20,59	196	253
1,241	28	16,76	21,42	208	266
1,252	29	17,55	22,64	220	283
1,263	30	18,35	23,67	232	299
1,274	31	19,23	24,81	245	316
1,285	32	20,00	25,80	257	332
1,297	33	20,80	26,83	270	348
1,308	34	21,55	27,80	282	364
1,320	35	22,35	28,83	295	381
1,332	36	23,20	29,93	309	399
1,345	37	24,20	31,22	326	420
1,357	38	25,17	32,47	342	441
1,370	39	26,12	33,69	359	462
1,383	40	27,10	34,96	375	483
1,397	41	28,10	36,25	392	506
1,410	42	29,05	37,47	410	528
1,424	43	30,08	38,80	428	553
1,438	44	31,00	39,99	446	575
1,453	45	32,10	41,41	466	602
1,468	46	33,20	42,83	487	629
1,483	47	34,40	44,38	510	658
1,498	48	35,70	46,15	535	691
1,514	49	36,90	47,60	559	721
1,530	50	38,00	49,02	581	750

1) Lunge, Taschenbuch, 3. Aufl., S. 222.

zur Bestimmung von schwefelsaurem Natrium 200 ccm, zur Bestimmung von Chlornatrium 100 ccm verwenden.

Die Untersuchungen selbst und die Berechnungen sind den oben angegebenen völlig gleich.

Bei der Wertbestimmung, bei An- und Verkauf von Ätznatron und Laugen wird häufig nicht nach Prozenten, sondern nach sogenannten „Graden“ gehandelt, und zwar bald nach „englischen“, bald nach „deutschen“ Graden.

„Englische Grade“ schließen alles ein, was durch die Normal-säure bei B. a) neutralisiert wird, also auch das, was als kohlen-saures Natrium zugegen war; „deutsche Grade“ hingegen berücksichtigen das vorhandene kohlen-saure Natrium gar nicht, führen nur das auf, was als Natriumhydrat nach B. b) gefunden wird, drücken es aber in gleichwertigen Prozenten kohlen-sauren Natriums aus.

Das als Beispiel in vorstehendem gewählte Ätznatron würde demnach eine Grädigkeit von 96,0 „englisch“ besitzen [s. B. a)], zur Berechnung der „deutschen Grade“ hätte man aber die für Natriumhydrat unter B. b) gefundene Zahl = 94,35 mit dem Faktor 1,3247 (auf kohlen-saures Natrium) zu multiplizieren und erhält $(94,35 \times 1,3247 = 125,0)$ auf diese Weise somit eine Grädigkeit von „125,0 deutsch“.

IX.

Salzsäure.

(Chlorwasserstoffsäure.)

Die in der Zuckerindustrie bei der „Wiederbelebung“ gebrauchter Knochenkohle, zur Abstumpfung sehr großer Alkalitäten beim Verkochen von Säften und Sirupen und zu anderen Zwecken benutzte Chlorwasserstoffsäure oder Salzsäure¹⁾ wird hierzu niemals im Zustande „chemischer Reinheit“, sondern stets als sogenannte „rohe Salzsäure“ bezogen, eine Ware, welche, im wesentlichen eine Auflösung von Chlorwasserstoffsäuregas (HCl) in Wasser, je nach ihrer Herstellung durch größere oder geringere Mengen von Chlor, Schwefelsäure und Eisenchlorid, fast immer auch durch gewisse Anteile von Arsenverbindungen (Arsenchlorür) verunreinigt ist.

Ein Gehalt an Chlor, an Eisenchlorid oder an organischen Stoffen erteilt der rohen Salzsäure eine mehr oder weniger gelbe Farbe.

Ihr Handelswert wird nach ihrem Gehalt an Chlorwasserstoffsäure (HCl) bemessen und findet seinen Ausdruck in der Angabe des spezifischen Gewichtes der Säure, zumeist noch in Graden der Bauméspindel. Das spezifische Gewicht steigt mit dem Gehalt an Chlorwasserstoffsäure.

Die Anforderungen, welche der Zuckerfabrikant an die von ihm benutzte Salzsäure stellen muß, beschränken sich, abgesehen von der Richtigkeit der beim Ankauf bedungenen „Stärke“, darauf, eine an Schwefelsäure und Arsen möglichst arme Ware zu erhalten. Der Gehalt an beiden Stoffen sollte je 0,1 Gew.-Proz. nicht übersteigen²⁾.

¹⁾ Sie führt den Namen „Salzsäure“, weil sie früher aus dem gewöhnlichen „Salz“, dem Kochsalz, und zwar durch Erhitzen desselben mit Schwefelsäure, dargestellt wurde. Sie wird jetzt wohl ausschließlich als Nebenprodukt in den Sodafabriken gewonnen.

²⁾ Der Gehalt an Schwefelsäure ist in gewöhnlicher gelber Salzsäure des Handels bis zu 10 Proz., an Arsenchlorür bis zu 1 Proz. gefunden worden.

Tafel XXV.

Volumgewichte von Salzsäuren.
[Nach Lunge und Marchlewski¹⁾.]

Volum- gewicht bei $\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}$ (luftl. Raum)	Grade Baumé	100 Gew.-Tle. entsprechen bei chemisch reiner Säure			
		Proz. HCl	Proz. 20 grädige Säure	Proz. 21 grädige Säure	Proz. 22 grädige Säure
1,000	0,0	0,16	0,49	0,47	0,45
1,005	0,7	1,15	3,58	3,42	3,25
1,010	1,4	2,14	6,66	6,36	6,04
1,015	2,1	3,12	9,71	9,27	8,81
1,020	2,7	4,13	12,86	12,27	11,67
1,025	3,4	5,15	16,04	15,30	14,55
1,030	4,1	6,15	19,16	18,27	17,38
1,035	4,7	7,15	22,27	21,25	20,20
1,040	5,4	8,16	25,42	24,25	23,06
1,045	6,0	9,16	28,53	27,22	25,88
1,050	6,7	10,17	31,68	30,22	28,74
1,055	7,4	11,18	34,82	33,22	31,59
1,060	8,0	12,19	37,97	36,23	34,44
1,065	8,7	13,19	41,09	39,20	37,27
1,070	9,4	14,17	44,14	42,11	40,04
1,075	10,0	15,16	47,22	45,05	42,84
1,080	10,6	16,15	50,31	47,99	45,63
1,085	11,2	17,13	53,36	50,90	48,40
1,090	11,9	18,11	56,41	53,82	51,17
1,095	12,4	19,06	59,37	56,64	53,86
1,100	13,0	20,01	62,33	59,46	56,54
1,105	13,6	20,97	65,32	62,32	59,26
1,110	14,2	21,92	68,28	65,14	61,94
1,115	14,9	22,86	71,21	67,93	64,60
1,120	15,4	23,82	74,20	70,79	67,31
1,125	16,0	24,78	77,19	73,74	70,02
1,130	16,5	25,75	80,21	76,52	72,76
1,135	17,1	26,70	83,18	79,34	75,45
1,140	17,7	27,66	86,17	82,20	78,16
1,1425	18,0	28,14	87,66	83,62	79,51
1,145	18,3	28,61	89,13	85,02	80,84
1,150	18,8	29,57	92,11	87,87	83,55
1,152	19,0	29,95	93,30	89,01	84,63
1,155	19,3	30,55	95,17	90,79	86,32
1,160	19,8	31,52	98,19	93,67	89,07
1,163	20,0	32,10	100,00	95,39	90,70
1,165	20,3	32,49	101,21	96,55	91,81
1,170	20,9	33,46	104,24	99,43	94,55
1,171	21,0	33,65	104,82	100,00	95,09
1,175	21,4	34,42	107,22	102,28	97,26
1,180	22,0	35,39	110,24	105,17	100,00
1,185	22,5	36,31	113,11	107,90	102,60
1,190	23,0	37,23	115,98	110,63	105,20
1,195	23,5	38,16	118,87	113,40	107,83
1,200	24,0	39,11	121,84	116,22	110,51

¹⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, S. 135.

A. Bestimmung des Chlorwasserstoffgehaltes.

Man ermittelt die Stärke einer Salzsäure, d. h. den Gehalt an Chlorwasserstoff, fast immer nur durch Bestimmung des spezifischen Gewichtes mittels eines Aräometers unter Zuziehung einer diesbezüglichen, nebenstehend abgedruckten Tafel.

Die vorstehende Tafel XXV gibt, ohne weitere Erklärungen nötig zu machen, jeden in dieser Beziehung erforderlichen Ausweis. Die übliche Stärke der Säure des Handels beträgt 15 bis 16° Bé, entsprechend einem spezifischen Gewicht von 1,116 bis 1,125 bei 15° C und einem Gehalt von etwa 24 Proz. Chlorwasserstoffsäure.

B. Bestimmung des Schwefelsäuregehaltes.

Die Schwefelsäure wird auch hier durch Zusatz von Chlorbaryum als Baryumsulfat gefällt und als solches gewogen. Da diese Verbindung indessen in starkem Überschuß von Salzsäure etwas löslich ist, so muß man den größten Teil der letzteren vor der Fällung entfernen, was am einfachsten durch Neutralisieren mit reiner Natronlauge geschehen kann¹⁾.

Man mißt in einem trockenen, bei + 15° C justierten Maßkölbchen bei der gleichen Temperatur 100,0 ccm der zu untersuchenden Säure ab, bringt sie, unter vollständigem Nachspülen des Kölbchens mit destilliertem Wasser, in einen Kochkolben oder ein größeres Becherglas, verdünnt bis auf etwa 200 ccm Gesamtmenge, fügt so lange reine, schwefelsäurefreie Natronlauge hinzu, bis die Flüssigkeit nur noch schwach sauer ist, erhitzt zum Sieden und versetzt mit Chlorbaryumlösung. Bei Gegenwart von Schwefelsäure fällt schwefelsaures Baryum aus²⁾, welches, wie auf S. 312 angegeben, weiter behandelt und der Menge nach bestimmt wird. Durch Multiplikation mit dem Faktor 0,3430 erhält man die entsprechende Menge Schwefelsäureanhydrid (SO₃), welche mit Berücksichtigung des spezifischen Gewichtes der Salzsäure auf Gewichtsprozente berechnet wird.

Beispiel 96. 100 ccm Salzsäure gaben (nach Abzug der Filterasche) 0,083 g schwefelsaures Baryum, entsprechend $0,083 \times 0,3430 = 0,0285$ g Schwefelsäure; die Salzsäure besaß bei 15° C ein spezifisches Gewicht von 1,135 (entsprechend 17,1° Bé). 100 ccm Salzsäure würden demnach 113,5 g wiegen und der Prozentgehalt der Salzsäure an Schwefelsäure sich nach folgender Gleichung herausstellen:

$$113,5 : 0,0285 = 100 : x,$$

$$x = 0,025 \text{ Gewichtsprozente Schwefelsäure.}$$

¹⁾ Man kann in diesem Falle Ammoniak nicht zum Neutralisieren verwenden, da das entstehende Chlorammonium ebenfalls in geringem Maße lösend auf Baryumsulfat einwirkt.

²⁾ Siehe Gleichung (71) S. 384.

C. Bestimmung des Arsengehaltes.

Jede „rohe Salzsäure“ ist arsenhaltig, wenn nicht, was nur ausnahmsweise der Fall sein kann, von Arsen befreite Schwefelsäure zu ihrer Darstellung benutzt wurde.

Das in der Schwefelsäure enthaltene Arsen geht mit den Salzsäuredämpfen über; es findet sich in der Salzsäure als Dreifach-Chlorarsen und kann am einfachsten mittels Schwefelwasserstoffs nachgewiesen werden.

Man verdünnt zu diesem Zwecke 100 ccm rohe Salzsäure mit der gleichen Menge Wasser und überschichtet das Gemisch vorsichtig mit frisch bereitetem Schwefelwasserstoffwasser¹⁾. Nach einstündigem Stehen, sowohl in der Kälte wie in der Wärme, entsteht bei Vorhandensein von Arsenverbindungen zwischen beiden Flüssigkeitsschichten eine von Schwefelarsen herrührende, je nach der anwesenden Menge Arsen stärkere oder schwächere gelbe Färbung oder Ausscheidung.

Ist die quantitative Bestimmung des Arsens notwendig oder wünschenswert, so wird es in arsensaures Ammonium-Magnesium übergeführt und als solches gewogen.

Der Fällung muß eine Abscheidung als arsenmolybdänsaures Ammon vorhergehen, da die direkte Fällung wegen der vorhandenen Eisenverbindungen, welche mit in den Niederschlag eingehen würden, nicht zulässig ist.

Man mißt in ein geräumiges Becherglas mittels Maßkolbens 100,0 ccm der zu untersuchenden Salzsäure ab (bei geringem Arsengehalt das Doppelte oder Dreifache), fügt 10,0 ccm Salpetersäure hinzu und erhitzt zum Kochen, um auf diese Weise alles vorhandene Arsen zu Arsensäure zu oxydieren. Nach völligem Erkalten fügt man vorsichtig unter beständigem Umrühren so viel Ammoniak hinzu, bis ein hineingeworfenes Stückchen Lackmuspapier blau geworden, die Reaktion also alkalisch ist, und versetzt alsdann mit 100 bis 150 ccm stark salpetersäurehaltiger Molybdänlösung (s. Anhang).

Bei anhaltendem Erwärmen der Flüssigkeit im heißen Wasserbade scheidet sich nunmehr alles vorhandene Arsen in Form eines schwefelgelben Niederschlages von arsenmolybdänsaurem Ammon aus.

Nach zwölfstündigem Stehen ohne Erwärmen filtriert man die klare Flüssigkeit ab, bringt zuletzt auch den größten Teil des gelben Niederschlages aufs Filter und wäscht ihn samt dem Glase mit Molybdänflüssigkeit, welche vorher mit der gleichen Menge Wasser verdünnt wurde, aus. Filtrat und Waschwässer können entfernt werden. Das Glas, in welchem man die Fällung

¹⁾ Darstellung im Anhang.

vornahm, wird aber sofort weiter benutzt, man kann deshalb die Reste des Niederschlages in ihm belassen, setzt nach dreimaligem Auswaschen des Filters den den Niederschlag enthaltenden Trichter über das Glas und gibt auf das Filter Ammoniak und warmes Wasser, wodurch der gelbe Niederschlag schnell in Lösung geht. Man wäscht nach seiner völligen Auflösung mit heißem Wasser nach, fügt zu dem Filtrat so viel reine Salzsäure, bis der wieder entstehende Niederschlag eben wieder verschwindet, läßt erkalten und fügt tropfenweise mittels einer Pipette 10,0 ccm Magnesia-mischung (s. Anhang), sodann 100 ccm Ammoniak hinzu.

Bei anhaltendem und starkem Rühren mit dem Glasstabe scheidet sich alles Arsen als weißes, arsensaures Ammon-Magnesium aus; man läßt die Flüssigkeit 12 Stunden lang, bedeckt, in der Kälte stehen, filtriert sodann über ein gewogenes Filter und wäscht den Niederschlag mit möglichst kleinen Mengen verdünnter Ammoniakflüssigkeit¹⁾ aus, bis das ablaufende Filtrat, mit Salpetersäure und einigen Tropfen Silbernitratlösung versetzt, keine Trübung zeigt. Der Niederschlag wird im Trockenschranke genau bei 102 bis 103° C getrocknet und bei Gewichtsbeständigkeit gewogen. Er ist dann nach der Formel $2 \text{MgNH}_4\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ zusammengesetzt und läßt durch Multiplikation des ermittelten Gewichtsbeitrages mit dem Faktor 0,3938 die ihm entsprechende Menge metallisches Arsen finden.

Beispiel 97. 100,0 ccm roher Salzsäure gaben nach vorstehender Behandlung nachstehende Zahlenwerte:

Glas mit Filter und Inhalt	34,2517 g,
Glas mit Filter	<u>34,1590 g,</u>
Arsensaures Ammon-Magnesium	0,0927 g,

mithin $0,0927 \times 0,3938 = 0,03651$ g Arsen in 100,0 ccm, oder bei dem oben erwähnten spezifischen Gewichte der Säure von 1,135 bei 15° C:

$$113,5 : 0,03651 = 100 : x,$$

$$x = 0,032 \text{ Gewichtsprocente metallisches Arsen.}$$

¹⁾ 1 Tl. Ammoniak mit 3 Tln. Wasser verdünnt.

X.

Brenn- und Heizstoffe.

(Steinkohlen, Braunkohlen, Koks.)

Die oben genannten Stoffe, welche beim Heizen oder Brennen zur Erzeugung von Wärme dienen, bestehen im wesentlichen aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, geringen Anteilen Stickstoff und wechselnden Mengen mineralischer Stoffe, welche nach dem Verbrennen als Asche zurückbleiben. Außerdem enthalten sie in frischem Zustande größere oder geringere Mengen Feuchtigkeit und, als einen unerwünschten Bestandteil, fast immer gewisse Schwefelverbindungen.

Die bei der Verbrennung eines Heizstoffs auftretende Wärme ist die Folge der chemischen Vereinigung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs mit Sauerstoff. Die Verbrennungsprodukte sind Kohlen säure und Wasser. Auch der in organischer Verbindung oder als Schwefeleisen vorhandene Schwefel nimmt an der Verbrennung und somit, wenn auch in geringem Grade, an der Wärmeerzeugung teil und liefert dabei schweflige Säure.

Es ist danach ersichtlich, daß ein Brennstoff um so wertvoller, zur Erzeugung von Wärme um so geeigneter sein wird, je mehr Kohlenstoff und Wasserstoff er enthält.

Die in den Brennstoffen enthaltene Feuchtigkeit muß durch die Verbrennungswärme verdampft werden. Je trockener also ein Brennstoff ist, um so weniger Wärme wird für die Verdampfung der Feuchtigkeit beansprucht und um so mehr bleibt für den eigentlichen Heizzweck nutzbar. Selbstverständlich steigt auch der Wert eines Brennstoffs mit abnehmendem Aschegehalt.

Die Untersuchung der Heizstoffe erstreckt sich dementsprechend für die hier in Betracht kommenden Zwecke auf die Ermittlung des Gehaltes an Feuchtigkeit, an Asche, an Schwefel und an Kohlenstoff und Wasserstoff. Die Ausführung dieser Arbeiten findet sich im nachstehenden angegeben.

Zur Gewinnung von Durchschnittswerten ist die größte Sorgfalt bei der Probenahme unerläßlich, da nachgewiesenermaßen die

mineralischen Beimengungen, die Aschenbestandteile, ungleichmäßig in der Kohle verteilt sind und auch die sonstige Beschaffenheit der letzteren je nach der Lage und Tiefe der Schichten sehr verschieden sein kann.

Man verfährt am besten nach folgender Vorschrift¹⁾: Von dem gesamten Vorrat entnimmt man an den verschiedensten Stellen je einige Schaufeln voll oder wirft bei Anfuhr von Brennstoffen von jeder Ladung (Karre, Korb u. dgl.) eine Schaufel voll in eine mit Deckel versehene Kiste. Diese Gesamtprobe wird auf einem gutgereinigten trockenen Steinplatten- oder Bohlenfußboden zerkleinert, gemischt, zu einer quadratischen Fläche ausgebreitet und kreuzweise in vier gleiche Teile geteilt. Zwei einander gegenüberliegende Teile werden beseitigt, die beiden anderen weiter zerkleinert, wieder gemischt und wieder, wie vorher, ausgebreitet und geteilt. Man wiederholt dies Verfahren mehrmals und kommt auf diese Weise schließlich sicher zu einer vollständig gleichmäßig zerkleinerten, die Gesamtmenge richtig vertretenden Durchschnittsprobe, von der man etwa 1 kg in einem gutschließenden Glase aufbewahrt. Trockene Steinkohlen und Koks kann man sodann auf einer kleinen Mühle zu feinem Pulver mahlen, grubenfeuchte Braunkohlen, die häufig 50 Proz. und mehr Wasser enthalten, muß man aber erst zum Zwecke der feinsten Zerteilung bei niedrigerer Temperatur vortrocknen. In einem besonderen Anteil bestimmt man die Gesamtfeuchtigkeit, um demnächst alle Werte auf diese umrechnen zu können.

A. Bestimmung des Wassergehaltes.

a) Steinkohlen und Koks.

10,0 g der fein zerriebenen Probe werden in einem Filtertrockengläschen (Fig. 106, S. 258) abgewogen und im Trockenschranke bei 105 bis 110° 2 Stunden lang getrocknet. Nach dem Erkalten im Exsikkator setzt man den Deckel auf das Trockenglas und wägt. Der Gewichtsverlust, mit 10 multipliziert, ist der Wassergehalt in Prozenten.

Beispiel 98. 10,0 g Steinkohle wurden getrocknet.

Trockenglas mit Kohle vor dem Trocknen	36,960 g,
" " " nach " "	36,808 g,
Verlust = Wasser.	0,152 g.

Die Steinkohle enthält demnach:

	1,52 Proz. Wasser,
und somit	98,48 " Trockensubstanz,
	100,00 Proz.

¹⁾ Nach den diesbezüglichen Übereinkommen des Vereins der Deutschen Ingenieure und dem Verbands der Dampfkesselüberwachungsvereine. Post, Chemisch-technische Analyse, 3. Aufl., 1908, Bd. I, S. 39.

b) Braunkohlen.

Von der grubenfeuchten Durchschnittsprobe wägt man für die Vortrocknung 25,0 g in einer flachen Porzellanschale ab und läßt sie 3 bis 4 Stunden in einem auf 20 bis 25° erwärmten Trocken-

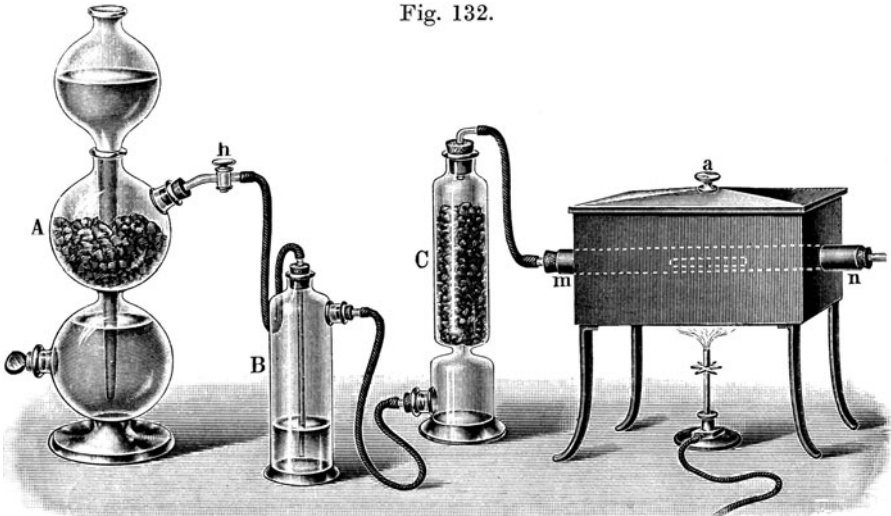
Fig. 131.



schranke stehen, wodurch die größte Menge der Feuchtigkeit sich verflüchtigt. Nach dem Erkalten im Exsikkator stellt man den Gewichtsverlust durch Wägung fest und zerreibt die Probe in einer schwach erwärmten Reibschale zu feinstem Pulver, welches, in gut verschlossenem Glase aufbewahrt, zu der weiteren Bestimmung dient.

Der in der Kohle verbliebene Rest von Feuchtigkeit wird, um den oxydierenden Einfluß des Luftsauerstoffs bei höherer Temperatur auszuschalten, im Wasserbade unter Überleiten von trockener

Fig. 132.



Kohlensäure ausgetrieben. Man wägt von der vorgetrockneten Kohle 4 bis 5 g in ein Porzellanschiffchen (Fig. 131) und bringt es in die Mitte der Metallröhre *mn*, welche in der aus der Fig. 132 ersichtlichen Weise von dem kupfernen Wasserbadkasten eingeschlossen und mit demselben an beiden Seiten verlötet ist.

Bei *n* erhält die Röhre einen Schutzpfropfen mit einem kurzen, beiderseits offenen Glasröhrchen, bei *m* wird Kohlensäure eingeführt. Man entwickelt diese am besten aus kohlensaurem Kalk (Marmorabfall), welcher, in passende Stückchen zerschlagen, mit verdünnter Salzsäure zersetzt wird, und man benutzt dazu zweckmäßig einen sogenannten Kippschen Apparat. Die obere und untere Kugel

von *A* enthält die Säure, welche nach Öffnen des Glashahns *h* durch ihr eigenes Gewicht in die mit den Marmorstücken gefüllte, mittlere Kugel hinaufgedrückt wird. Das entweichende Gas tritt zunächst in eine mit wenig Wasser versehene Waschflasche *B*, welche etwa mitgerissene Säure zurückhält und zugleich die Stärke der Gasentwicklung durch die langsamere oder schnellere Folge der aufsteigenden Gasblasen anzeigt. Die dem Gase anhängende Feuchtigkeit wird darauf in *C* durch die darin befindliche Chlorcalciumfüllung vollständig zurückgehalten. Nach einstündigem, langsamem Überleiten von wasserfreier Kohlensäure, während man den Inhalt des Wasserbades in lebhaftem Kochen hielt, ist die Kohle völlig ausgetrocknet. Man stellt den Gaszutritt ab, öffnet die Röhre, schiebt das Porzellanschiffchen vorsichtig heraus, läßt es im Exsikkator erkalten und wägt. Der Gesamtgehalt an Feuchtigkeit ergibt sich dann aus den beiden Bestimmungen.

Beispiel 99. Von einer grubenfeuchten Braunkohle sind 25,0 g vorgetrocknet.

Schale mit feuchter Kohle . . .	69,880 g,
„ „ getrockneter Kohle . . .	59,280 g,
Gewichtsverlust = Wasser . . .	10,600 g.

$$25,0 : 10,600 = 100 : x,$$

$$x = 42,40 \text{ Proz. Wasser.}$$

Von diesem vorgetrockneten Rückstande sind 5,0 g im Porzellanschiffchen unter Überleiten von Kohlensäure völlig entwässert. Diese 5 g entsprechen nach dem Ansatz:

$$(100 - 42,4) : 100 = 5 : x,$$

$$x = 8,6806 \text{ g}$$

frischer Kohle; sie ergeben:

Schiffchen mit vorgetrockneter Kohle . . .	24,384 g,
„ „ wasserfreier „ . . .	24,124 g,
Wasser. . .	0,260 g.

Nach dem Ansatz

$$8,6806 : 0,26 = 100 : x,$$

$$x = 2,9952$$

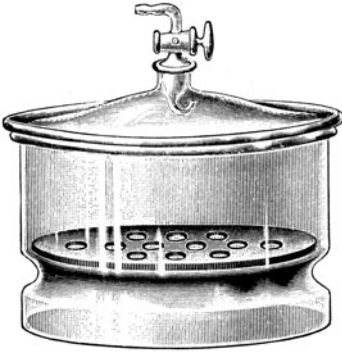
sind also bei völliger Trocknung noch 2,9952 Proz. Wasser entwichen, was zusammen mit dem bei dem Vortrocknen ermittelten Betrage $42,40 + 2,9952 = 45,3952$ oder abgerundet 45,4 Proz. ergibt.

Bequemer, wenn auch mit mehr Zeitaufwand verknüpft, ist das Trocknen der gepulverten Braunkohle in flachen Schalen in einem Vakuumexsikkator oder unter der Glocke einer Luftpumpe

über Schwefelsäure oder Phosphorsäureanhydrid bis zur Gewichtsbeständigkeit.

Einen geeigneten Exsikkator dieser Art zeigt Fig. 133. In den unteren Teil gießt man etwas konzentrierte Schwefelsäure oder stellt besser ein flaches Gefäß mit solcher oder mit Phosphorsäureanhydrid auf, welche die Feuchtigkeit absorbieren; der Hahn wird mit der Wasserpumpe, Fig. 41 u. 42, S. 109 u. 110, verbunden und nach genügender Evakuierung geschlossen.

Fig. 133.



Die so nach a) oder b) hergestellte wasserfreie Substanz wird ganz oder teilweise in einem kleinen, mit eingeschliffenem Glasstopfen versehenen Wägegläschen im Exsikkator aufbewahrt und dient demnächst zur Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff unter D.

B. Bestimmung des Aschegehaltes.

Von der wie zu A. benutzten, ungetrockneten Substanz wägt man in ein ausgeglühtes und gewogenes Platinschälchen (Fig. 44, S. 112) von Steinkohlen und Koks 2,0 bis 3,0 g, von feuchten Braunkohlen den doppelten Betrag genau ab, läßt zunächst im Trockenschrank völlig austrocknen und glüht sodann in der Platinmuffel (Fig. 64, S. 142), bis bei vorsichtigem Durchrühren mit einem Platindraht keine Kohleteilchen in der weißen oder rötlich gefärbten Asche mehr wahrnehmbar. Man darf anfänglich nur sehr schwach erhitzen, da anderenfalls bei der feinpulverigen Beschaffenheit der Kohle die sich entwickelnden Gase leicht unverbrannte Teilchen mitreißen und Verluste verursachen.

Man läßt alsdann in üblicher Weise erkalten und wägt; das Mehrgewicht ist Asche.

Beispiel 100. 5,00 g Braunkohle gaben nach obigem Verfahren:

Schälchen + Asche	12,9235 g,
Schälchen	12,6410 g,
Asche . .	0,2825 g.

$$5,00 : 0,2825 = 100 : x,$$

$$x = 5,65 \text{ Proz. Asche.}$$

Nach Zusammenziehung von Wasser- und Aschegehalt bleibt als Rest von 100 die Summe der organischen oder verbrennlichen Stoffe. Man bezeichnet diesen Betrag auch als Gehalt an „Reinkohle“. Die oben als Beispiel gewählte Braunkohle würde

demnach im frischen, grubenfeuchten Zustande zusammengesetzt sein aus:

48,95	Proz.	verbrennlichen	Stoffen (Reinkohle),
5,65	,,	Asche,	
45,40	,,	Wasser,	
100,00			
Proz.			

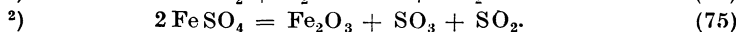
C. Bestimmung des Schwefelgehaltes.

Der Schwefel findet sich in den oben genannten Brennstoffen in Form von Sulfaten (schwefelsaurem Calcium, schwefelsaurem Eisen) und von Schwefeleisen (Schwefelkies, Wasserkies, Pyrit). Bisweilen sind auch schwefelhaltige organische Stoffe zugegen. Das Auftreten von schwefliger Säure in den Verbrennungsgasen wird durch Vorhandensein der beiden letztgenannten bedingt¹⁾, doch vermag auch wohl das selten sich vorfindende Eisensulfat (Eisenvitriol) bei der hohen Temperatur der verbrennenden Kohle schweflige Säure zu liefern²⁾, während die als Kalksulfat vorhandene Schwefelsäure ungeändert der Asche verbleibt.

Man ermittelt zunächst den Gesamtschwefelgehalt und sodann denjenigen, welcher als Sulfat zugegen ist. Der Unterschied zwischen beiden Zahlen entspricht dem Schwefelgehalt des Schwefeleisens und der etwa vorhanden gewesenen organischen Schwefelverbindungen. Um spätere Umrechnungen zu vermeiden, verwendet man hier die Kohle im ungetrockneten Zustande, doch muß sie zu diesem Zweck tunlichst fein zerrieben werden.

a) Bestimmung des Gesamtschwefelgehaltes.

Man wägt von Steinkohlen und Koks 1,25 g, von feuchten Braunkohlen 2,5 g in einem nicht zu kleinen Porzellantiegel ab und bringt dazu 2,5 g eines innigen Gemisches von 2 Gew.-Tln. gebrannter Magnesia und 1 Gew.-Tl. wasserfreiem kohlen-sauren Natrium. Der Tiegelinhalt wird mittels eines dünnen Glasstäbchens aufs sorgfältigste gemischt; das Glasstäbchen wischt man mit einem kleinen Stück Filtrierpapier ab, welches in den Tiegel geworfen und demnächst ohne weiteres mit verbrannt wird. Steht ein schwefel-freies Heizgas (Spiritus, Benzin) zur Verfügung, so erhitzt man dann den schräg liegenden, unbedeckten Tiegel (s. Fig. 111, S. 284) vorsichtig und unter ganz allmählicher Steigerung der Temperatur, und zwar schließlich nur so weit, daß der Boden des Tiegels in



eben sichtbare Rotglut kommt¹⁾. Nach mehreren Stunden ist die ganze Masse gleichmäßig hellgrau, weiß oder rötlich geworden und zeigt — was sich bei vorsichtigem Durchrühren mit einem Platindraht erkennen läßt — keine Kohleteilchen mehr.

Bei Anwendung von (schwefelhaltigem) Steinkohlengas (Leuchtgas) als Heizquelle ist der Tiegel senkrecht und eng schließend in den passend geformten Ausschnitt einer Asbestpappe so einzusetzen, daß er zu etwa drei Viertel durch den Ausschnitt nach unten herausragt, um durch diese Anordnung den Tiegelinhalt vor dem Zusammentreffen mit den schwefelige Säure enthaltenden Verbrennungsprodukten des Leuchtgases zu schützen. Noch sicherer ist die Anwendung einer einfachen, aus Eisenblech hergestellten Vorrichtung²⁾, welche in den Ring eines Stativs gesetzt wird und die Abführung der Verbrennungsgase durch einen seitlichen Schornstein ermöglicht. Auf den Ausschnitt für den Tiegel ist zur Herstellung eines rauchdichten Abschlusses ein aus Asbestpappe gestanzter Ring angebracht (Fig. 134).

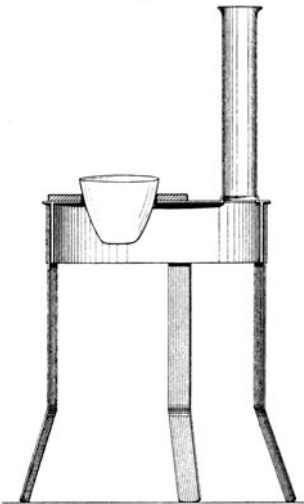
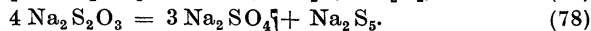
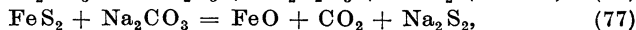
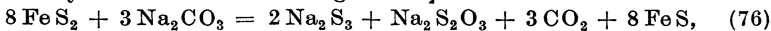


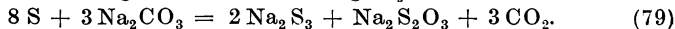
Fig. 134.

Man läßt alsdann erkalten, übergießt den Tiegel in einer tiefen Porzellanschale mit etwa 100 ccm heißem Wasser, welches die Schmelze aufweicht und zum größten Teile in Lösung bringt, fügt nach Entfernung und sorgfältiger Abspülung des Tiegels Bromwasser³⁾ hinzu, bis die Flüssigkeit beim Umrühren schwach gelblich bleibt, kocht einige Minuten und bringt die Gesamtlösung verlustlos in einen 250-cm-

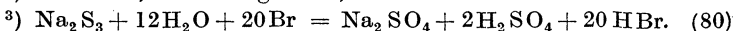
¹⁾ Bei dem dabei sich abspielenden, etwas verwickelten Prozeß werden Natriumsulfide und Natriumthiosulfat bzw. Natriumsulfat neben Eisenoxyden und Kohlensäure gebildet:}]



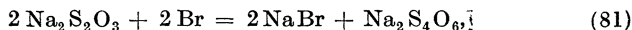
Der Schwefel aus organischen Verbindungen:}]



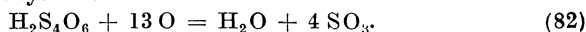
²⁾ Pfeiffer, Chem.-Ztg. 1914, S. 38.



Das Natriumthiosulfat wird durch Brom in tetrathionsaures Natron verwandelt:



und die aus letzterem in Freiheit gesetzte Tetrathionsäure durch Brom zu Schwefelsäure oxydiert:



Kolben. Nach dem Erkalten füllt man mit Wasser bis zur Marke, mischt und filtriert durch ein unbenähtes Faltenfilter in ein trockenes Gefäß. 200 ccm des Filtrates (= 1,0 g Steinkohle oder Koks, 2,0 g Braunkohle) werden sodann in einem geräumigen Becherglase mit Salzsäure stark angesäuert, bis zur völligen Entfärbung (Austreibung des Broms) gekocht und mit Chlorbaryumlösung versetzt. Der gesamte Schwefel, sowohl der des vorhandenen Sulfats wie der durch die vorhergegangene Behandlung in Schwefelsäure übergeführte Schwefel des Pyrits und der etwa gegenwärtigen organischen Verbindungen, fällt nunmehr als Baryumsulfat aus und wird nach bekannter Weise abfiltriert, gegläht und gewogen.

Der Gewichtsbeitrag, nach Abzug der Filterasche mit dem Faktor 0,1374 multipliziert, läßt die in den verwendeten 200 ccm enthaltene Schwefelmenge finden, welche also den Gesamtschwefelgehalt in der in Arbeit genommenen Kohle darstellt.

Beispiel 101. 200 ccm der erhaltenen Lösung = 2,0 g ungetrockneter Braunkohle gaben nach vorstehender Behandlung 0,4310 g Baryumsulfat.

$$0,4310 \times 0,1374 = 0,05922 \text{ g Schwefel,}$$

mithin in 100 Teilen:

$$\boxed{2,961 \text{ Proz. Gesamtschwefel.}}$$

b) Bestimmung des in Form von Sulfaten vorhandenen Schwefels.

Man verwendet 25,0 g der ungetrockneten Kohle, verascht sie in mehreren kleineren Schälchen unter Zuhilfenahme der Muffel, wie bei B., und spült die Asche mittels einer Spritzflasche in eine geräumige Porzellanschale. Nach Zusatz von etwas Bromwasser und 2 bis 4 ccm reiner Salzsäure, wodurch etwa beim Glühen der Kohle entstandenes Schwefelcalcium wieder in schwefelsaures Calcium zurückgeführt wird¹⁾, fügt man noch so viel heißes Wasser hinzu, daß die Gesamtmenge der Flüssigkeit etwa 200 ccm beträgt, und erhitzt zum Kochen, bis das überschüssig zugesetzte Brom wieder ausgetrieben, der Geruch nach ihm vollständig verschwunden ist.

Man läßt etwas abkühlen, bringt den ganzen Inhalt der Schale verlustlos in einen 250-ccm-Kolben, füllt nach völligem Erkalten bis zur Marke auf, mischt und filtriert in bekannter Weise wie bei a). Vom Filtrat werden 200 ccm (= 20,0 g Kohle) mit Chlorbaryumlösung gefällt.

Die Berechnung auf Schwefel erfolgt, wie bei a) gezeigt.

¹⁾ $\text{CaS} + 4\text{H}_2\text{O} + 8\text{Br} = \text{CaSO}_4 + 8\text{HBr.}$ (83)

Beispiel 102. 25,0 g ungetrockneter Braunkohle wurden verascht, die Lösung der Asche wurde auf 250 ccm gebracht. Die Schlußwägung ergab aus 200 ccm des Filtrats (entsprechend 20,0 g Kohle) 1,4360 g Baryumsulfat, woraus sich:

$$1,436 \times 0,1374 = 0,19731 \text{ g Schwefel}$$

in 20,0 g Kohle, mithin in 100 Teilen:

$$0,9865 \text{ Proz. Schwefel}$$

berechnen, welcher in Form von Sulfaten vorhanden war.

Wenn demnach unter a)

$$2,961 \text{ Proz. Gesamtschwefel,}$$

unter b) aber 0,987 „ Sulfatschwefel gefunden wurden,

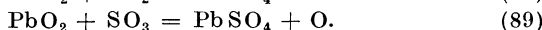
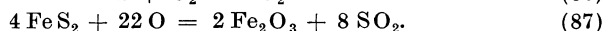
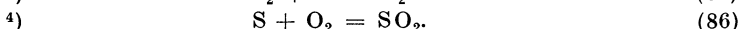
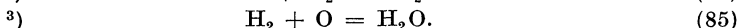
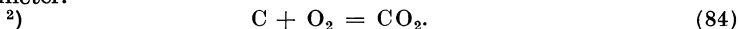
so verbleiben 1,974 Proz. Schwefel,

welche somit in Form von Schwefelkies (Pyrit) oder auch in seltenen Fällen, wie schon bemerkt, zugleich in Form schwefelhaltiger organischer Stoffe in der Kohle vorhanden gewesen sind.

D. Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes (Elementaranalyse).

Zu dieser Bestimmung wird eine gewisse Menge des Brennstoffes in einer, zum größten Teil mit grobkörnigem Kupferoxyd gefüllten Glasröhre unter gleichzeitigem Überleiten von trockenem und kohlen säure freiem Sauerstoffgase verbrannt¹⁾. Der Kohlenstoff verbrennt dabei völlig zu Kohlensäure²⁾, der Wasserstoff zu Wasser³⁾, die bei der Erhitzung zerfallenden Schwefelverbindungen geben schweflige Säure⁴⁾ oder Schwefelsäure. Während diese letzteren, wie auch die aus dem etwaigen Stickstoffgehalt der Kohlen sich bildenden Sauerstoffverbindungen durch eine teilweise Füllung der Verbrennungsröhre mit Bleisuperoxyd zurückgehalten oder zerlegt werden⁵⁾, führt der Sauerstoffstrom den Wasserdampf und die Kohlensäure mit sich fort, zunächst durch einen Apparat, der, mit

1) Das Sauerstoffgas bereitet man, wenn man es nicht im komprimierten Zustande in Stahlzylindern beziehen will, am einfachsten aus einem Gemisch gleicher Teile chlorsauren Kaliums und feingepulverten Braunsteins. Man erhitzt es mäßig in einem gewöhnlichen Glaskolben und sammelt das Gas in einem sachgemäß hergestellten Gasometer.



feingekörntem, geschmolzenem Chlorcalcium gefüllt, den ersteren festhält, sodann durch einen solchen, der Kalilauge enthält, welche die Kohlensäure bindet¹⁾. Beide Apparate werden vor und nach der Verbrennung auf das genaueste gewogen, ihre Gewichtszunahme entspricht dann der Menge der aufgenommenen Stoffe, aus der sich der Gehalt der verbrannten Kohle an Wasserstoff und Kohlenstoff berechnet. (Eine in der verbrannten Substanz etwa noch vorhanden gewesene Menge von Feuchtigkeit ist natürlich in der Gewichts-

Fig. 135.



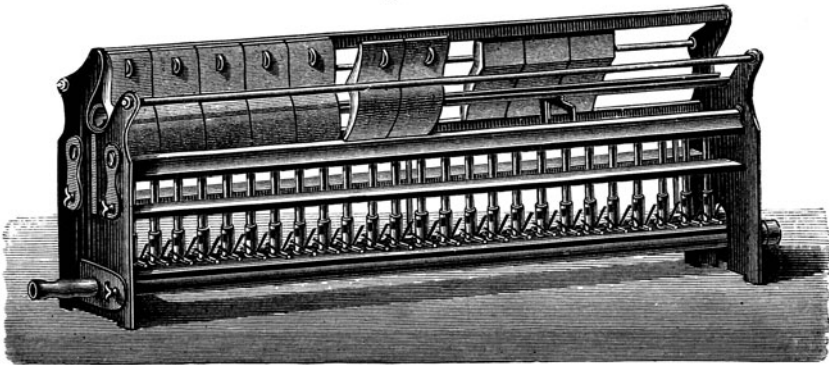
zunahme des Chlorcalciumapparates eingeschlossen und muß unter Umständen bei der Berechnung berücksichtigt werden.)

Nach Beendigung der Verbrennung entweicht nur noch reiner Sauerstoff aus dem Kaliapparate.

Dies Verfahren gestattet auch die gleichzeitige Bestimmung des Aschegehaltes.

Als Verbrennungsröhre, Fig. 135, benutzt man eine solche aus schwerschmelzbarem Kaliglas von 60 cm Länge und 16 bis 18 mm lichter Weite, an einem Ende offen und rundgeschmolzen, am

Fig. 136.



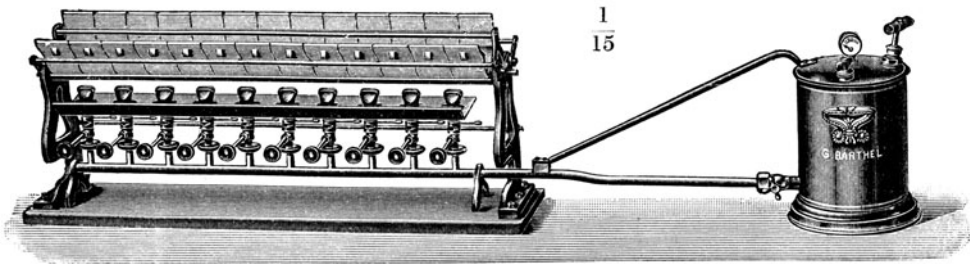
anderen in eine offene Spitze von 6 bis 8 cm Länge und 4 mm lichter Weite ausgezogen. Bei ihrer Herrichtung zum Gebrauch setzt man zunächst einen Pfropfen von langfaserigem Asbest mit Hilfe eines langen dicken Glasstabes bei *a* fest, bringt mittels eines weithalsigen Trichters, während die Röhre, schräg abwärts gerichtet, von einer Klemme gehalten wird, eine etwa 12 cm lange Schicht von grobgekörntem Bleisuperoxyd darauf, dann wieder einen Asbest-

¹⁾ Siehe Gleichung (65) auf S. 367.

pfropfen und schließlich grobgekörntes Kupferoxyd, bis bei loser Schüttung die Röhre zu zwei Dritteln ihrer Länge gefüllt ist. Ein abermals eingeführter Asbestpfropfen schließt die Füllung bei *b* ab, worauf man sodann durch vorsichtiges kräftiges Aufklopfen der wagerecht gehaltenen Röhre auf die Tischplatte ein dichteres Zusammensetzen der Füllung und damit einen offenen Längskanal oberhalb derselben, einen freien Raum für das leichte Entweichen der beim Verbrennen sich bildenden Gase und des eingeführten Sauerstoffs herstellt. Bei *c* schließt man die Röhre mit einem Gummistopfen, der in seiner Durchbohrung ein kurzes, beiderseits offenes Glasröhrchen trägt. So vorgerichtet, wird die Röhre in einen Gasverbrennungsofen (Fig 136) eingelegt. Wo Gas nicht zur Verfügung steht, benutzt man sehr zweckmäßig einen der bekannten, für Benzinheizung eingerichteten Barthelschen Verbrennungsofen, (Fig. 137¹).

Bei *B* erhält die Verbrennungsröhre mittels eines längeren, dünnen Gummischlauches Verbindung mit einem aus zwei größeren

Fig. 137.



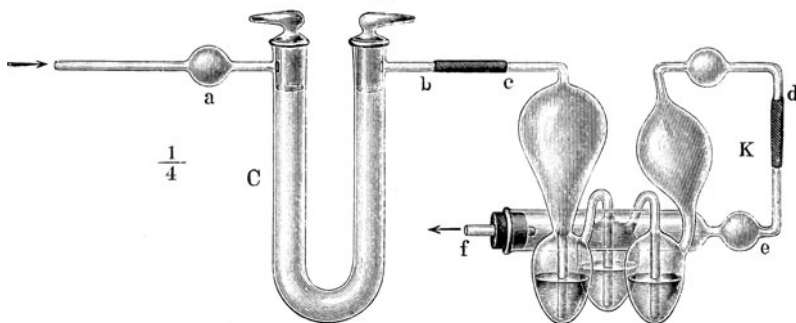
U-Röhren oder Trockentürmen zusammengesetzten Apparat, dessen eine Hälfte mit kleinen Stücken festen Ätzkalis, die andere mit geschmolzenem grobkörnigen Chlorcalcium gefüllt wird. Das erstere nimmt dem diesen Apparat während der Verbrennung durchstreichen- den und in die Verbrennungsröhre eingeführten Sauerstoffgase die Feuchtigkeit, das Ätzkali macht das Gas kohlenstofffrei.

Während man nun mit Hilfe eines Gasometers einen lang- samen Strom des so gereinigten Sauerstoffs durch die Röhre leitet, erhitzt man sie allmählich von *b* bis *a* zum schwachen Glühen und macht sie und ihren Inhalt dadurch völlig wasserfrei. Es darf sich schließlich in der Spitze, welche von *a* ab aus dem Ofen heraus- ragt, nicht der geringste Anflug von Feuchtigkeit mehr zeigen.

¹) Der Ofen hat eine nutzbare Länge von 85 cm, der 7 Liter fassende Benzinbehälter besitzt Druckpumpe und Manometer und steht so weit von dem Ofen ab, daß seine Erwärmung vermieden wird. Bei einem Druck von 0,5 Atm. im Behälter werden höchstens 1½ Liter Benzin in der Stunde verbraucht.

Bei *A* legt man dann mittels eines kurzen Stückchens Gummischlauch, ohne die Durchleitung des Sauerstoffstromes zu unterbrechen, die genau gewogene, mit gekörntem Chlorcalcium gefüllte Röhre *C*, Fig. 138, vor (die kleine Kugel *a* nach dem Ofen gerichtet), deren Inhalt bestimmt ist, das bei der Verbrennung der Kohle auftretende Wasser festzuhalten, und verbindet ebenfalls durch Gummischlauch das Ende *b* mit dem Röhren *c* eines sogenannten Geißlerschen Kaliapparates *K*, Fig. 138, welcher vermittelt der die drei unteren Kugeln füllenden starken Kalilauge die eintretende Kohlensäure bindet¹⁾. Ein kleines Chlorcalciumrohr *ef*, welches von den unteren Kugeln getragen und das stets gemeinsam mit dem

Fig. 138.



Kaliapparate gewogen wird, verhindert etwaige Gewichtsverluste, welche dadurch entstehen könnten, daß der den Apparat durchstreichende Sauerstoffstrom Feuchtigkeit aus der Lauge mitnehme.

Während der Inhalt der Röhre unter langsamstem Überleiten von Sauerstoff in schwacher Rotglut gehalten wird, wägt man nun von der bei *A* (S. 399) erhaltenen Trockensubstanz 0,4 bis etwa

¹⁾ 25 g festes Ätzkali und 50 ccm Wasser. Man füllt den Kaliapparat derart, daß man das Röhren *c* in ein mit der Lauge gefülltes Schälchen einführt und mittels eines über *d* geschobenen Gummischlauches die Flüssigkeit einsaugt. Man mißt in das Schälchen etwa 20 ccm Lauge ab und füllt die drei Kugeln durch Neigen des Apparates und Überziehen der Lauge durch Ansaugen gleichmäßig und so weit, wie die Figur angibt. Das Röhrende *c* wird mit Fließpapier innen und außen getrocknet, dann erst die Verbindung zwischen *d* und *e* hergestellt.

Den gefüllten Kaliapparat und dessen Chlorcalciumröhre *ef* schützt man vor und nach dem Gebrauch gegen Wasser- und Kohlensäureanziehung derart, daß man über die äußeren Röhrenden kurze Stückchen Gummischlauch schiebt, welche nach außen durch ganz kleine Glasstäbchen verschlossen sind. Die Röhre *C* besitzt zu gleichem Zwecke zwei eingeschliffene Hahnstopfen, welche je eine seitliche Bohrung besitzen und somit je nach ihrer Drehung Verbindung nach außen oder Abschluß ermöglichen. Nimmt man die Stopfen heraus, so ist die Röhre leicht zu füllen oder zu entleeren.

0,6 g in ein kleines, vorher ausgeglühtes, im Exsikkator erkaltetes und darauf gewogenes Platina- oder Porzellanschiffchen ab, und zwar derart, daß man das die wasserfreie Kohle enthaltende Wägeschen samt Inhalt wägt, die ungefähre Menge Kohle vorsichtig und unter Vermeidung jedes Verlustes in das Schiffchen einschüttet und durch Zurückwägen des Gläschens den entnommenen Betrag genau feststellt.

Man öffnet nun die Röhre bei *c*, schiebt mittels eines starken Glasstabes das Schiffchen bis dicht an *b* hinein, schließt die Röhre sofort wieder mit dem Stopfen und beginnt dann auch die Stelle, wo das Schiffchen sich befindet, zu erhitzen, bis daß ein langsames und allmähliches Verbrennen der Kohle sich vollzieht. Man regelt den Gang der Verbrennung und des Sauerstoffzutrittes derart, daß die Gasblasen im Kaliapparat *K* sich nur mit mäßiger Schnelligkeit folgen.

Die Verbrennung ist beendet, sobald aus dem Kaliapparat bei *f* reines Sauerstoffgas austritt, was man in bekannter Weise daran erkennt, daß ein dicht vor *f* gehaltener, glimmender Holzspan sofort entflammt. Man mäßigt dann die Glut des Ofens, damit die Verbrennungsröhre, die wiederholt zu benutzen ist, langsam erkalte, nimmt zuerst den Kaliapparat *K*, sodann die Chlorcalciumröhre *C* vorsichtig ab, sichert beide gegen Verluste durch Verschuß in der S 409 (Anmerkung) beschriebenen Weise und bringt sie nach einiger Zeit zur Wägung¹⁾. Nachdem man den Sauerstoffzutritt abgesperrt, zieht man mittels eines Hakens aus dünnem Draht das Schiffchen aus der Röhre und stellt durch Wägung die Menge der darin enthaltenen Asche fest.

Aus dem für Wasser erhaltenen Betrage ergibt sich durch Multiplikation mit 100 und Division mit dem neunfachen Gewicht der angewandten Substanzmenge die prozentische Menge Wasserstoff; durch Multiplikation des für Kohlensäure gefundenen Betrages mit 300 und Division mit dem elffachen Gewicht der angewandten Substanzmenge der für Kohlenstoff. Beide Beträge, sowie der Aschegehalt, sind sodann unter Heranziehung der Zahl für den Wassergehalt der ungetrockneten Kohle auf Prozente der letzteren zu berechnen.

Beispiel 103. Die oben als Beispiel herangezogene Braunkohle (welche im ungetrockneten Zustande nach A. 45,40 Proz. Wasser, nach B. 5,65 Asche, nach C. 1,974 Schwefel in Form von Pyrit oder organischen Verbindungen enthielt) gab, im wasserfreien Zustande in vorstehender Weise verbrannt, folgende Werte:

¹⁾ Will man den kleinen Fehler vermeiden, welcher dadurch entsteht, daß das Chlorcalciumrohr wie der Kaliapparat vor der Verbrennung mit Luft, nach der Verbrennung aber mit Sauerstoff gefüllt sind, so verdränge man den letzteren nach Abstellung des Sauerstoffstromes durch einen mit Hilfe eines besonderen Gasometers hergestellten Luftstrom, bis ein dicht vor *f* gehaltener glimmender Holzspan nun nicht mehr entflammt.

Es wog das Glas mit Kohle vor der Entnahme . . .	22,1672 g,
„ „ „ „ „ „ nach „ „	21,6652 g,
mithin Inhalt des Schiffchens (Kohle) . . .	0,5020 g.
Gewicht der Chlorcalciumröhre nach der Verbrennung	56,0232 g,
„ „ „ „ vor „ „	55,7834 g,
mithin Wasseraufnahme	0,2398 g.
Gewicht des Kaliapparates nach der Verbrennung . .	65,1532 g,
„ „ „ „ vor „ „	64,0336 g,
mithin Kohlensäureaufnahme	1,1196 g.
Gewicht des Schiffchens mit Asche	5,0228 g,
„ „ „ „ leer	4,9708 g.
mithin Asche	0,0520 g.

Nach obigen Angaben berechnet sich daraus:

$$\frac{100 \times 0,2398}{9 \times 0,5020} = 5,31 \text{ Proz. Wasserstoff,}$$

$$\frac{300 \times 1,1196}{11 \times 0,5020} = 60,83 \text{ Proz. Kohlenstoff}$$

in der wasserfreien oder Trockensubstanz.

Bei 45,40 Proz. Wassergehalt der ungetrockneten Kohle bleiben 54,60 Proz. Trockensubstanz. Es ist also zur Umrechnung auf wasserhaltige, ungetrocknete Substanz anzusetzen:

$$100 : 5,31 = 54,60 : x,$$

$$x = 2,90 \text{ Proz. Wasserstoff,}$$

$$100 : 60,83 = 54,60 : x,$$

$$x = 33,21 \text{ Proz. Kohlenstoff.}$$

Stellt man diese beiden Zahlen mit den oben für Wasser, Asche und Schwefel gefundenen zusammen, so ergibt sich die Zusammensetzung der ungetrockneten Braunkohle wie folgt:

33,21	Proz. Kohlenstoff,
2,90	„ Wasserstoff,
1,97	„ Schwefel (in Form von Pyrit oder organisch),
5,65	„ Asche,
45,40	„ Wasser, und als Rest:
10,87	„ Sauerstoff (und Stickstoff),
<hr/>	
100,00	Proz.

(Der aus den beiden Wägungen des Schiffchens sich ergebende Aschegehalt würde sich nach den Ansätzen:

$$0,5020 : 0,0520 = 100 : x,$$

$$x = 10,36 \text{ Proz. Asche}$$

in wasserfreier und

$$100 : 10,36 = 54,6 : x,$$

$$x = 5,65 \text{ Proz. Asche}$$

in ungetrockneter Kohle mit dem unter B. gefundenen Betrage in diesem Falle decken.)

Wie aus dem Vorstehenden ersichtlich, wird bei der Elementaranalyse der Gehalt der verbrannten Substanz an Sauerstoff nicht bestimmt, sondern man sieht den Betrag, welcher nach Summierung der gefundenen Bestandteile an 100 fehlt, als Sauerstoffgehalt an und rechnet ihn als solchen in die Zusammenstellung ein. Er schließt auch den etwa vorhandenen Gehalt an Stickstoff ein, dessen Bestimmung für den vorliegenden Zweck wertlos sein würde und der Ausführung nicht bedarf.

E. Berechnung des Heizwertes auf Grund der Elementaranalyse.

Die bei chemischen Verbindungen, also auch bei den hier in Frage kommenden Verbrennungen auftretende, freie, nutzbare Wärme bestimmt man nach Wärme-Einheiten und nennt eine Wärme-Einheit (1 W.-E.) diejenige Menge Wärme, welche erforderlich ist, um die Temperatur von 1 kg Wasser von 0° auf + 1,0° C, also um den Betrag eines Wärmegrades, zu erhöhen. Unter Brennwert oder Heizwert eines Brännstoffs versteht man die Anzahl von Wärme-Einheiten, welche bei vollkommener Verbrennung von 1 kg desselben entwickelt wird.

Es beträgt nun der Heizwert des Kohlenstoffs bei seiner Verbrennung zu Kohlensäure 8080 W.-E., der des Wasserstoffs bei seiner Verbrennung zu Wasserdampf, wie er tatsächlich in unseren Feuerungen erzeugt wird, 28 800 W.-E.¹⁾, der des Schwefels zu schwefliger Säure 2500 W.-E.

Auf Grund dieser Zahlenwerte vermag man, wenn durch die Analyse die prozentische, elementare Zusammensetzung eines Brennstoffs ermittelt worden ist, den Heizwert desselben annähernd zu berechnen, unter der Annahme, daß der Gesamtheizwert eines Brennstoffs sich aus den Beträgen des Heizwertes seiner einzelnen Bestandteile zusammensetzt. Die für solche Berechnung aufgestellte Formel hat daneben noch den Umstand zu berücksichtigen, daß die mit dem Brennstoff zugeführte Feuchtigkeit, das in ihm enthaltene hygroskopische Wasser, bei der Verbrennung verdampft wird und dadurch, seiner Menge entsprechend, die nutzbare Ver-

¹⁾ Die im Wasserdampf enthaltene latente Wärme = 600 W.-E. berechnet sich für 1 kg Wasserstoffgas, welches nach der chemischen Formel 9 kg Wasser erzeugt, zu $9 \times 600 = 5400$ W.-E. Zählt man diesen Betrag zu der obenstehenden Zahl 28 800 hinzu, so erhält man als Verbrennungswärme oder Heizwert des Wasserstoffs zu flüssigem Wasser den Betrag von 34 200 W.-E.

brennungswärme herabdrückt und vermindert. 1 kg Wasser beansprucht dazu rund 600 W.-E. Von dem Gesamtbetrage des durch die Elementaranalyse gefundenen Wasserstoffs ist außerdem derjenige Betrag in Abzug zu bringen, welchen die in dem Brennstoff vorhandene Sauerstoffmenge zur Bildung von Wasser beansprucht. Da 16 Tle. Sauerstoff dazu rund 2 Tle. Wasserstoff, also $\frac{1}{8}$ der ermittelten Sauerstoffmenge benötigen, so ist auch dieser Betrag abzusetzen und erst der dann verbliebene Wasserstoffrest als verbrennend und somit wärmegebend mit in die Formel einzustellen.

Eine solche Formel zur Berechnung des Heizwertes hat zuerst Dulong aufgestellt und in ihr die Zahlenwerte aufgenommen, welche sich oben für die Verbrennungswärmen des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Schwefels aufgeführt finden. Nach diesbezüglichen Beschlüssen des Vereins Deutscher Ingenieure und des Verbandes der Dampfkessel-Überwachungsvereine in Deutschland sind jene Zahlen teils neueren Ermittlungen gemäß berichtigt, teils aus praktischen Gründen abgerundet, und es ist danach die nachstehende, zurzeit in der Technik noch vielfach benutzte sogenannte „Verbandsformel“ aufgestellt worden.

Diese lautet, auf 1 Teil Kohle berechnet,

$$\text{W.-E.} = 81 C + 290 \left(H - \frac{O}{8} \right) + 25 S - 6 W,$$

wobei C den Prozentgehalt an Kohlenstoff, H den an Wasserstoff, O den an Sauerstoff, S den an Schwefel, und W den Gehalt an hygroskopischem Wasser oder Feuchtigkeit bedeutet.

Beispiel 104. Der Heizwert der oben aufgeführten Braunkohle von vorstehender Zusammensetzung ist zu berechnen.

Unter Einstellung der entsprechenden Zahlen in obige Formel erhält man dann W.-E. :

$$81 \times 33,21 + 290 \times \left(2,90 - \frac{10,87}{8} \right) + 25 \times 1,97 - 6 \times 45,40$$

oder:

$$\text{W.-E.} = 2690 + 446,6 + 49,25 - 272,4 = 2913,45.$$

Der Heizwert der Kohle beträgt demnach rund 2913 W.-E.

Bei vollkommener Verbrennung würde 1 kg solcher Braunkohle 2913 nutzbare Wärme-Einheiten entwickeln, also die Temperatur von 2913 kg Wasser von 0° auf 1° C zu erhöhen vermögen, oder was dasselbe ist, 29,13 kg Wasser von 0° C auf 100° C, also zum Sieden bringen können.

Dividiert man jene Zahl durch 640, nämlich durch die Anzahl von Wärme-Einheiten, welche erforderlich sind, um 1 Tl. Wasser von 0° C in Dampf von 100° C zu verwandeln, so erhält man diejenige Zahl, welche ausdrückt, wie viele Gewichtsteile Wasser durch einen gleichen Gewichtsteil Kohle in der angegebenen Weise verdampft werden können.

Danach würde theoretisch 1 kg Kohle von obenstehender Zusammensetzung bei vollkommener Verbrennung und verlustfreier Ausnutzung der entstandenen Verbrennungswärme $\frac{2913}{640} = 4,55$ kg

Wasser von 0° C in Dampf von 100° C umzuwandeln vermögen.

Die Ermittlung des im Fabrikbetriebe wirklich erreichbaren Heizwertes ist nur durch Verdampfungsversuche im Kesselhause selbst zu ermöglichen; bei guter Rostfeuerung und guter Bedienung sollen zwei Drittel, bei Gasfeuerung fünf Sechstel der theoretischen Leistung erzielt werden können¹⁾.

Die im vorstehenden dargelegte Berechnung des Heizwertes aus der Elementaranalyse schließt gewisse Fehler ein und gibt in vielen Fällen nur Annäherungswerte. Sie liefert aber doch nicht zu unterschätzende Anhaltspunkte für die Beurteilung der Brennstoffe, und die Analyse selbst ist auch in mäßig ausgestatteten Laboratorien und bei einiger Sorgfalt unschwer ausführbar. Eine völlig einwandfreie Bestimmung des theoretischen Heizwertes ist zurzeit nur durch Verbrennung in geschlossenen Apparaten bei sehr hohem Druck (25 Atm.) ausführbar, und zwar mittels der von Berthelot angegebenen, durch Mahler und Langbein verbesserten sogenannten kalorimetrischen Bombe, welche dementsprechend den kalorimetrischen Heizwert finden läßt. Der Apparat ist kostspielig, er erfordert zu seiner Handhabung großes Geschick und viel Erfahrung, und die damit erhaltenen Werte bedingen eine sehr umständliche Berechnung. Er wird sich aus diesen Gründen in den Laboratorien der Zuckerfabriken schwerlich einführen lassen und es kann deshalb die umfangreiche Beschreibung des Apparates und der Arbeit mit ihm nicht Gegenstand der vorliegenden Anleitung sein²⁾.

¹⁾ Stühlen, Ingenieurkalender 1897, S. 95.

²⁾ Eine eingehende Beschreibung der kalorimetrischen Bombe und ihres Gebrauches findet sich in „Posts chemisch-technischer Analyse. 3. Aufl. Friedr. Vieweg & Sohn, 1908. Bd. I, S. 51“.

XI.

Rauch- und Ofengase.

Allgemeines.

Die chemische Untersuchung der aus den Feuerungen der Dampfkessel abziehenden Rauchgase dient zur Gewinnung eines sicheren Urteils über die Ausnutzung des Brennmaterials und über die sachgemäße Behandlung der Feuerungsanlagen. Sie läßt zahlenmäßig erkennen, ob der Verbrennungsvorgang in der richtigen Weise sich vollzog, oder ob durch eine fehlerhaft geführte Heizung, durch ungenügenden oder zu reichlichen Luftzutritt die Zusammensetzung der abziehenden Gase von der normalen Beschaffenheit abweicht.

Die Brenn- und Heizstoffe bestehen, abgesehen von den hier außer Betracht kommenden Asche- und Feuchtigkeitsmengen, im wesentlichen aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff und erfordern, je nach ihrer procentischen Zusammensetzung, zur vollständigen Verbrennung der beiden erstgenannten Bestandteile neben dem ihnen von Natur eigenen Sauerstoff stets noch einen weiteren Zuschuß dieses Gases, also größere oder geringere Mengen der atmosphärischen, aus Sauerstoff und Stickstoff bestehenden Luft. Sie verbrennen alsdann zu Kohlensäure und Wasserdampf, welche, gemischt mit dem unveränderten Stickstoff der zugeführten Luft, geringen Mengen anderer Gasarten, dem aus der hygroskopischen Feuchtigkeit der Brennstoffe entstandenen Wasserdampf und überschüssig zugeführter, noch sauerstoffhaltiger Luft die sogenannten Feuerungs-, Rauch- oder Verbrennungsgase bilden.

Wird atmosphärische Luft, also Sauerstoff, in genügender Menge zugeführt, so entsteht als Verbrennungsprodukt des Kohlenstoffs nur Kohlensäure, die Verbrennung und Ausnutzung des Brennmaterials ist dann eine vollständige; mangelt es dagegen an zugeführtem Sauerstoff, so tritt infolge unvollständiger Verbrennung die niedrigere Oxydationsstufe des Kohlenstoffs, das Kohlenoxydgas, auf.

Es ist somit darauf hinzuwirken, daß die abziehenden Feuer-gase neben der Kohlensäure stets etwas freien Sauerstoff, also überschüssig zugeführte atmosphärische Luft enthalten, weil dadurch das Vorhandensein von Kohlenoxydgas von selbst ausgeschlossen und somit die vollständige Verbrennung und möglichste Ausnutzung des Brennmaterials gewährleistet wird

Die gleiche Forderung ist auch an die aus den Kalköfen abgezogenen Saturationsgase zu stellen. Naturgemäß sind diese Gase viel reicher an Kohlensäure als die Rauchgase, da sie neben der durch die Verbrennung des Heizmaterials erzeugten auch die aus dem Kalkstein ausgetriebene Kohlensäure enthalten. Kalköfen von guter Einrichtung und sachgemäß bedient, liefern ein Saturationsgas mit durchschnittlich 30 Proz. Kohlensäure. Man regelt die Luftzuführung für die Öfen derart, daß die Untersuchung stets 0,5 bis 1,5 Proz. freien Sauerstoff nachweisen kann.

Ein solcher Gehalt bietet die Gewähr zunächst, daß das Saturationsgas rein ist, da es neben freiem Sauerstoff weder Kohlenoxyd noch auch Schwefelwasserstoff, welcher namentlich bei Braunkohlenfeuerung auftritt, enthalten kann¹⁾, es sichert das Einhalten dieser Grenzzahl sodann aber auch vor allzu reichlicher Luftzuführung, wodurch das Saturationsgas in lästiger Weise durch atmosphärische Luft verdünnt werden würde.

Die Entnahme der zu untersuchenden Gasproben aus den Zugkanälen der Feuerungsanlagen geschieht durch Vermittelung eines beiderseitig offenen Glas- oder Porzellanrohres, welches in die Wandung des Kanales eingelassen und sorgfältigst durch Verstreichen mit Lehm oder dergleichen gedichtet ist. Unmittelbar an dieses Rohr wird mittels gut schließender Glas- und Gummiverbindungen der Schlauch *d* (Fig. 139, S. 418) angebracht, welcher direkt zu dem Untersuchungsapparat führt oder das Rohr wird mit einem Behälter verbunden, welcher zu der Aufnahme des Gases dient.

Über die Probenahme der Gase finden sich die erforderlichen Angaben bereits im Abschnitt VI, S. 366,

Die Untersuchung selbst beruht auf der Aufnahmefähigkeit gewisser Flüssigkeiten für die hier in Betracht kommenden drei Gasarten: Kohlensäure, Sauerstoff und Kohlenoxyd. Indem man aus einer abgemessenen Menge der Gasgemische die genannten Bestandteile einzeln nacheinander vermittelst Absorption hinwegnimmt, erfährt man durch Messung der jedesmal entstandenen Volumverringerng die Menge der absorbierten Bestandteile

¹⁾ Schwefelwasserstoffgas verbrennt mit atmosphärischer Luft zu Wasserdampf und schwefliger Säure. Die letztere, leicht in Wasser löslich, verbleibt in dem Wasser der Waschgefäße.

Zur Absorption der Kohlensäure dient eine konzentrierte Kalilauge. Es entsteht dabei Kaliumcarbonat¹⁾, welches in Lösung geht. Den Sauerstoff bindet man durch eine alkalische Lösung von Pyrogallussäure, welche unter eintretender Schwärzung einen Oxydationsprozeß erleidet, wobei Kohlensäure und Essigsäure, welche im Entstehen durch das freie Alkali der Lösung gebunden werden, und braune, humusartige Stoffe gebildet werden; das Kohlenoxyd endlich nimmt man durch eine salzsaure Lösung von Kupferchlorür auf, welche dieses Gas löst und lose bindet²⁾. Gewisse Mängel, welche der letztgenannten Absorption anhaften, müssen unberücksichtigt bleiben, da ein anderweitiges, besser wirkendes Absorptionsmittel für Kohlenoxyd zurzeit nicht bekannt ist.

Ausführung der Untersuchung.

Den für diese Untersuchungen ursprünglich von Orsat erdsonnenen und nach ihm benannten, von Fischer³⁾ verbesserten Apparat zeigt in einer der gebräuchlichsten und übersichtlichsten Formen Fig. 139. Er ist derart von einem Holzgehäuse umschlossen, daß bei vollständigem Schutz der zerbrechlichen Teile zugleich ein sicherer und leichter Transport ermöglicht ist. Beim Gebrauche werden die Schiebetüren der Vorder- und Rückseite herausgenommen.

Zum Abmessen des zu untersuchenden Gases dient die Meßbürette *A*, welche vom Nullpunkte bis zur oberen Marke genau 100 ccm faßt und auf dem unteren, beim Ablesen hauptsächlich in Benutzung kommenden Teil in zehntel, auf dem oberen Teil in ganze Kubikzentimeter geteilt ist. Zur tunlichsten Vermeidung von Temperaturschwankungen in der abgemessenen Gasmenge ist die Bürette in ihrer ganzen Länge von einem weiteren, mit Wasser gefüllten Zylinder umgeben; sie steht unten mittels eines langen, den Quetschhahn *s* tragenden Gummischlauches mit der Druckflasche *L* in Verbindung und trägt oben die starkwandige Glasröhre *i* von ganz geringer innerer Weite, welche zu den mit Glashähnen abschließbaren Absorptionsgefäßen *D*, *E* und *F* und weiter zu dem Dreiweghahn *c* führt, welcher die Zuleitung des zu untersuchenden Gases vermittelt. Um dieses vor dem Eintritt in den Apparat von etwa mitgerissenem Staub und Ruß zu befreien und zugleich mit Feuchtigkeit zu sättigen, ist dem Glashahn *c* die mit Glaswolle und einer kleinen Menge Wasser (1,0 ccm) versehene U-förmige Röhre *B* vorgelegt. Der Anschluß an die Gaszuführung

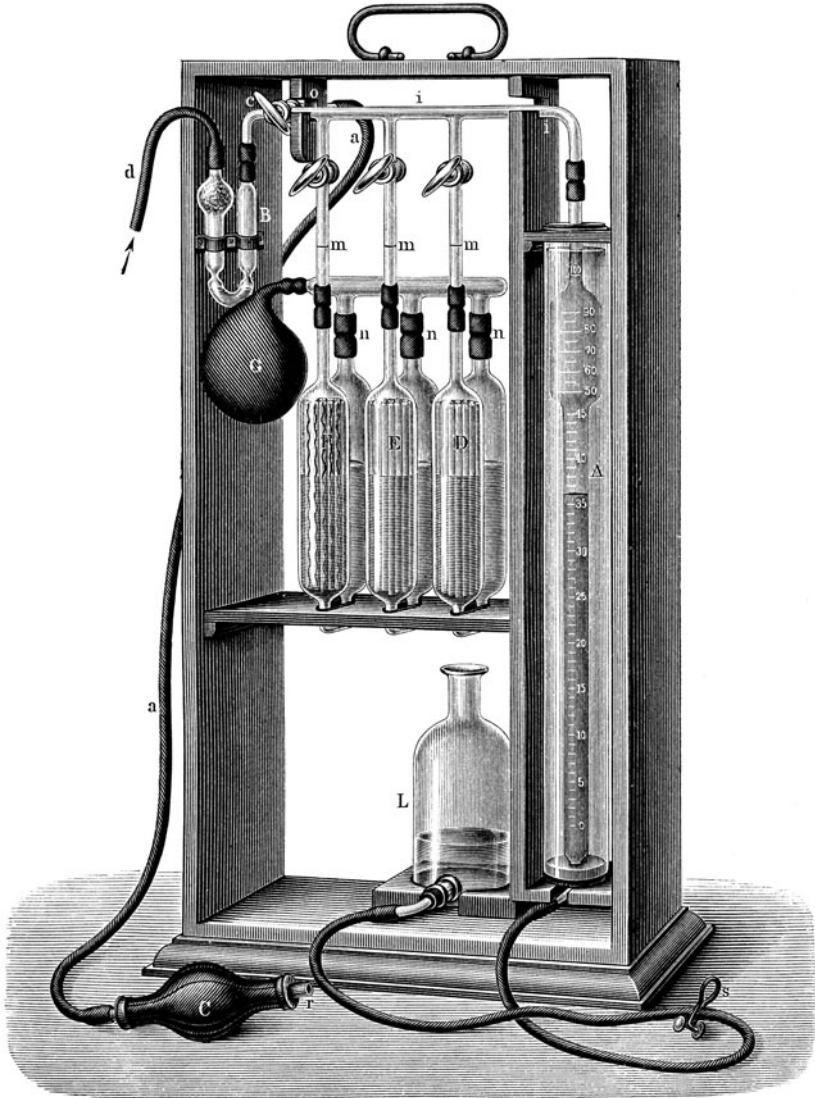
¹⁾ Siehe Gleichung (65) auf S. 367.

²⁾ (CuCl₂, CO, 2 H₂O.)

³⁾ Fischer, Die chemische Technologie der Brennstoffe. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn.

geschieht durch den Schlauch *d*. Der Dreiwegehahn *c* besitzt an seinem nach hinten gerichteten Ende als Fortsetzung der einen

Fig. 139.



Durchbohrung einen Röhrenansatz, der durch den Schlauch *a* mit der aus Gummi hergestellten Saug- und Druckpumpe *C* in Verbindung steht. Diese Vorrichtung hat den Zweck, das Gas-

zuführungsrohr und die Röhre *B* mit dem zu untersuchenden Gase anzufüllen.

Die Absorption selbst der Kohlensäure, des Sauerstoffs und des Kohlenoxyds in den zu prüfenden Gasgemischen geschieht in den U-förmigen Doppelgefäßen *D*, *E* und *F*, deren nach vorn gerichtete Körper, um die Oberfläche der absorbierenden Flüssigkeiten zu vergrößern, mit offenen Glasröhren angefüllt und durch die drei Glashähne mit der zu der Bürette *A* führenden Rohrleitung verbunden sind. Rückseitig tragen alle drei bei *n* ein gemeinschaftliches Verschlubrohr mit der Gummiblase *G*, welche dazu dient, die atmosphärische Luft während der Tätigkeit der Absorptionsgefäße abzuhalten.

Soll der Apparat gebraucht werden, so füllt man zunächst den die Bürette *A* umschließenden Zylinder sowie die Flasche *L* bis zu der aus der Zeichnung ersichtlichen Höhe mit destilliertem Wasser, öffnet die Absorptionsgefäße durch Entfernung der mit der Blase *G* versehenen Verschlubrohre und gießt bei *n* mittels eines Trichters in das Gefäß *D* Kalilauge, in das Gefäß *E* die alkalische Lösung von Pyrogallussäure, in das Gefäß *F* endlich die salzsaure Kupferchlorürlösung, und zwar von jeder Flüssigkeit so viel, daß die Gefäße etwas mehr als zur Hälfte angefüllt sind¹⁾.

Man schließt nun die Glashähne an *D*, *E* und *F*, stellt den Dreiweghahn *c* wagerecht, d. h. nach außen, nach *B* hin offen, setzt die Druckflasche *L* oben auf den Apparat, läßt durch Lüften des Quetschhahnes *s* die Bürette *A* sich füllen und stellt *c* durch Drehung nach links senkrecht, wodurch also die Verbindung nach außen wieder geschlossen ist. Nun nimmt man die Flasche *L* herab, öffnet den Glashahn an *D* (zu senkrechter Stellung) und lüftet vorsichtig den Quetschhahn *s*. Durch das dadurch erfolgende Sinken des Wassers in *A* wird nun die Kalilauge im vorderen Gefäße von *D* emporgezogen und unter unausgesetzter Beobachtung der aufsteigenden Lauge läßt man sie bis an die Marke *m* treten. Dann schließt man den Glashahn an *D* und verfährt zunächst mit *E*, darauf mit *F* genau in gleicher Weise, so daß die Flüssigkeiten der drei Gefäße überall an den Marken *m* stehen. Nachdem nunmehr die Absorptionsgefäße mit dem die Gummiblase *G* tragenden Glasrohr wieder verschlossen sind, verbindet man den Apparat vermittelst des Schlauches *d* mit der Leitung, welche das zu untersuchende Gas einschließt oder herbeiführt, und stellt *c* wagerecht.

¹⁾ Die Bereitung dieser Absorptionsflüssigkeiten ist im Anhang angegeben.

Die Glasröhren in *F* enthalten Kupferdrahtspiralen, welche den Zweck haben, eine Oxydation des Kupferchlorürs zu Kupferchlorid, welche bei Gegenwart metallischen Kupfers nicht eintritt, nach Möglichkeit zu verhindern.

Vor Beginn der eigentlichen Untersuchung prüft man, ob der Apparat allseitig dicht hält. Man schließt zu diesem Zwecke den Schlauch *d* an seinem äußersten Ende mittels eines Quetschhahnes und öffnet bei herabgenommener Flasche *L* den Quetschhahn *s*. Schließt der Apparat völlig dicht, so wird die Wassersäule in *A* sofort um einen kleinen Betrag sinken, dann aber ohne die geringste weitere Abnahme stehen bleiben; findet sich jedoch an irgend-einer Gummi- oder Hahnverbindung auch nur eine kleine Undichtigkeit, so sinkt die Wassersäule langsam tiefer. Durch sorgsames Einfetten der Hähne und Umschnürung oder Erneuerung der Gummiverbindungen muß dieser Fehler gehoben werden.

Zur Ausführung der eigentlichen Untersuchung füllt man zunächst die Bürette *A* bis zur Marke mit Wasser, stellt den Hahn *c* senkrecht (nach *B* hin offen) und saugt durch 10- bis 15maliges Zusammenpressen der Pumpe *C* so lange Gas an, bis der Schlauch *d* und die Röhre *B* bis zu *c* sicher damit gefüllt sind¹⁾. Jetzt stellt man *c* wagerecht, setzt *L* herab, öffnet *s*, läßt durch das Herabsinken des Wassers die Bürette *A* genau bis zum Nullpunkte mit dem zu untersuchenden Gase sich füllen und schließt *c*. Die so abgemessene Menge Gas wird analysiert.

Man bestimmt zunächst den Gehalt an Kohlensäure, welche durch die in *D* befindliche Kalilauge absorbiert werden muß, öffnet zu diesem Zwecke den Glashahn an *D*, hebt die Flasche *L* und drückt das Gas aus der Bürette *A* durch Öffnen des Quetschhahnes *s* nach *D* über. Durch abwechselndes Heben und Senken der in der einen Hand befindlichen Flasche *L*, während man mit der anderen den Quetschhahn offen hält, bringt man Lauge und Gas wiederholt in Berührung, läßt endlich nach vollendeter Absorption die Lauge in *D* wieder bis zur Marke *m* steigen und schließt den Glashahn.

Durch die Bindung, die Hinwegnahme der vorhandenen Kohlensäure, ist nun das Volumen der in der Bürette *A* befindlichen Gasmenge entsprechend verkleinert, und da die Bürette in 100 Teile geteilt ist, so ist die abzulesende Verringerung des Volumens zugleich der Prozentgehalt des untersuchten Gases an Kohlensäure. — Zum Zwecke der genauen Ablesung öffnet man mit der linken Hand den Quetschhahn *s*, hält mit der rechten Hand die Flasche *L* an der äußeren Seitenwand des Apparates so neben die Bürette *A*, daß die Oberfläche des Wassers in beiden Gefäßen gleich hoch steht — Druckunterschiede also ausgeglichen sind —, schließt den Quetschhahn wieder und liest ab. Steht die Wassersäule in der Bürette *A* beispielsweise auf 32,4, so hat das untersuchte Gas 32,4 Proz. Kohlensäure enthalten.

¹⁾ Man drückt zu diesem Zwecke *C* mit der linken Hand zusammen, schließt mit dem Daumen der rechten Hand den Ansatz *r* und öffnet die linke Hand wieder. Beim Aufblähen saugt *C* das Gas an, man hebt den Daumen, schließt die linke Hand wieder und wechselt in dieser Weise regelmäßig ab.

Genau in derselben Weise verfährt man nun zunächst mit dem Gefäße *E*, dessen Inhalt den noch vorhandenen freien Sauerstoff absorbiert und schließlich, falls solcher nicht zugegen war, der Stand des Wassers in der Bürette *A* also nicht abgenommen hatte, mit Gefäß *F*, dessen Inhalt die Menge des etwa anwesenden Kohlenoxydgases bestimmen läßt.

Der danach in der Bürette *A* verbleibende Rest des untersuchten Gases besteht im wesentlichen nur noch aus dem unveränderten Stickstoff der in den Verbrennungsherd eingetretenen atmosphärischen Luft.

Nach beendeter Analyse stellt man den Hahn *c* wagerecht, füllt die Bürette *A* wieder mit Wasser, schließt *c* wieder, saugt mittels der Pumpe *C* die Zuleitungsröhren voll Gas und kann dann sofort eine neue Untersuchung beginnen. Die Füllung der Absorptionsgefäße genügt für eine sehr große Anzahl von Einzelbestimmungen.

Man hat die größte Achtsamkeit aufzuwenden, daß beim Emporsteigen der Absorptionsflüssigkeiten in *D*, *E* und *F* dieselben nicht über die Marke in die Verbindungsröhren gelangen. Ist dieser Fall trotzdem eingetreten, so muß man den Schlauch *a* von dem Hahn *c* abnehmen, den letzteren senkrecht (nach innen offen) stellen und durch Heben von *L* bei offenem Quetschhahn *s* so lange Wasser durch die Röhren laufen lassen, bis dieselben vollständig rein sind. Ist das Wasser in der Bürette *A* verunreinigt worden, so muß dasselbe vollständig erneuert werden.

Beispiel 105. Kalkofengase (Saturationsgase).

Erste Ablesung, nach Absorption in <i>D</i> ,	= 32,4 ccm	= 32,4 Proz. Kohlensäure,
zweite Ablesung, nach Absorption in <i>E</i> ,	= 33,7 ccm	33,7 — 32,4 = 1,3 „ Sauerstoff,
bei Anwesenheit von freiem Sauerstoff		
konnte Kohlenoxyd nicht vorhanden		
sein, also	= 0,0 „	Kohlenoxyd,
und mithin Rest	= 66,3 „	Stickstoff,
	<hr/>	
		100,0 Proz.

Beispiel 106. Kesselfeuerungsgase (aus dem Fuchs).

a) Erste Ablesung, nach Absorption		
in <i>D</i> , = 14,5 ccm	= 14,5 Proz. Kohlensäure,	
zweite Ablesung, nach Absorption in <i>E</i> ,	= 18,6 ccm	18,6 — 14,5 = 4,1 „ Sauerstoff,
dementsprechend wie oben	= 0,0 „	Kohlenoxyd,
und Rest	= 81,4 „	Stickstoff,
	<hr/>	
		100,0 Proz.

b) Erste Ablesung, nach Absorption			
in D , = 10,0 ccm	=	10,0	Proz. Kohlensäure,
zweite Ablesung, nach Absorption in E ,			
= 10,0 ccm	=	0,0	„ Sauerstoff,
dritte Ablesung, nach Absorption in F ,			
= 11,5 ccm	$11,5 - 10,0 =$	1,5	„ Kohlenoxyd,
Rest	$=$	88,5	„ Stickstoff,
		<hr/>	
		100,0	Proz.

Nach diesen Angaben würde bei 2, b) ungenügender Luftzutritt, mithin unvollständige Ausnutzung des Brennmaterials festgestellt sein.

XII.

Melassenschlempekohle.

Die in den verschiedenen Betrieben der Zuckerfabrikation schließlich verbleibenden Restmelassen, welche zur Gewinnung kristallisierten Zuckers sich nicht mehr eignen, werden, soweit sie nicht zu Fütterungs- und anderen Zwecken Verwendung finden, an die Brennereien abgegeben und dienen zur Erzeugung von Alkohol.

Nach dessen Gewinnung verbleibt ein Destillationsrückstand, die Schlempe, in welcher alle diejenigen Bestandteile der Rübenmelassen sich vereinigt finden, welche bei dem Brennereiprozeß einer Zersetzung oder Verflüchtigung nicht unterworfen gewesen sind, darunter sämtliche Salze der Melassen, welche zum größten Teile aus wertvollen Kaliumverbindungen bestehen.

Die Gewinnung und Verwertung dieser Kaliumsalze ist der Zweck der Schlempeverkohlung. Die Schlempe wird eingedampft, und der trockene Rückstand bis zur völligen Verkohlung bzw. Verbrennung der vorhandenen organischen Stoffe erhitzt.

Es bleibt bei solcher Verkohlung eine bei gut durchgeglühter Ware weißliche oder hellgraue, bei ungar ausgebrannter, von kohligen Resten der verbrannten Stoffe schwarz oder grauschwarz gefärbte, zum Teil zusammengesinterte, grobstückige Salzmasse, welche als Melassenschlempekohle in den Handel gebracht und in chemischen Fabriken zur Herstellung reiner Kaliumverbindungen benutzt wird. Ihr Handelswert bemißt sich fast ausschließlich nach ihrem Gehalt an kohlen-saurem Kalium, welches durch die Verbrennung organisch-saurer Kaliumsalze entstand; von untergeordneter Bedeutung sind Chlorkalium, Kaliumsulfat und geringe Mengen Kaliumphosphat und Kaliumsilikat. Außerdem enthält die Schlempekohle kohlen-saures Natrium, mehr oder weniger Feuchtigkeit und wechselnde Mengen von in Wasser unlöslichen Verunreinigungen organischer und anorganischer Natur: Kohle, Sand und Ton.

Man verlangt im Handel bei der Schlempekohlenanalyse die Angabe aller einzelnen Bestandteile; ihre Ausführung geschieht im wesentlichen nach der bewährten und allgemein angewendeten Methode von Heyer¹⁾.

Die Eigenschaft des Hauptbestandteiles, des kohlsauren Kaliums, mit großer Begierde Feuchtigkeit aus der Luft anzuziehen, bedingt ein rasches Arbeiten bei der Entnahme der Probe, bei deren Mischung und Zerkleinerung; Aufbewahrung der zerkleinerten Substanz in gut verschlossenem Glase und schließlich tunlichste Beschleunigung der betreffenden Wägungen.

Das Beispiel findet sich auch hier am Schluß des Artikels zusammengefaßt.

A. Bestimmung der Feuchtigkeit.

Man füllt etwa 6 bis 10 g der gepulverten Schlempekohle in ein vorher gewogenes Filtertrockenglas (Fig. 106, S. 258), verschließt es, wägt genau aus und trocknet bei 140° C bis zur Gewichtsbeständigkeit. Die Gewichtsabnahme wird als „Feuchtigkeit“ berechnet.

B. Bestimmung des in Wasser unlöslichen Rückstandes.

Auf dem Trierblech wägt man 20,0 g Substanz schnell, aber genau ab, schüttet sie vorsichtig in ein großes Becherglas oder eine tiefe Porzellanschale, worin etwa 250 ccm heißes Wasser befindlich, kocht auf und erhitzt unter häufigem Umrühren noch 15 Minuten lang auf siedendem Wasserbade. Die entstandene Lösung filtriert man heiß durch ein vorher bei 110° C getrocknetes und gewogenes Filter (s. S. 257) in einen 500-ccm-Kolben, wäscht, nachdem der kohlige Rückstand verlustlos auf dem Filter vereinigt worden ist, ihn mit kochendem Wasser vollständig aus, trocknet bei 110° C und wägt ihn nach dem Erkalten im verschlossenen Glase. Das Mehrgewicht ist das „Unlösliche“, welches als solches, auf Prozente berechnet, in die Analyse eingestellt wird. Liegt Veranlassung vor, den darin vorhandenen Anteil in mineralischen Stoffen, also Sand und Ton, besonders zu bestimmen, so verbrennt man Filter mit Inhalt im gewogenen Platinschälchen, glüht bis zur völligen Veraschung der kohligen Bestandteile, bestimmt den Glühverlust durch abermalige Wägung und stellt ihn als „Kohle“, den verbleibenden Rückstand als „Sand und Ton“ in Rechnung.

Das erkaltete Filtrat wird mit destilliertem Wasser auf 500 ccm aufgefüllt und dient, gut gemischt, zu allen ferneren Bestimmungen. Man berücksichtige, daß demnächst bei einem Zusatz von Säuren

¹⁾ Heyer, Handelsanalyse der Schlempekohle, Chem.-Ztg. 1891, XV, Nr. 82.

zum Filtrat unter lebhaftem Aufbrausen Kohlensäure entweicht und daß deshalb durch eine passende Wahl des Gefäßes oder durch geeignete Bedeckung ein Verspritzen der Lösung verhütet werden muß.

C. Bestimmung der Alkalisalze.

Zieht man die Summe der nach A. und B. ermittelten Beträge für Feuchtigkeit und Unlösliches von 100 ab, so verbleibt als Rest die Menge der gesamten löslichen Alkalisalze in Prozenten.

D. Bestimmung des Chlorkaliums.

25 ccm des bei B. erhaltenen Filtrats (= 1,0 g Schlempekohle) werden in ein Becherglas abgemessen und mit Salpetersäure vorsichtig neutralisiert. Man verfährt derart, daß man die Flüssigkeit zunächst schwach sauer macht — ein hineingeworfenes kleines Stückchen Lackmuspapier dient zum Nachweis — und darauf den Überschuß der Säure durch eine kleine Menge Ammoniak fortnimmt, so daß das Lackmuspapier deutlich blau erscheint. Man bringt die Flüssigkeit dann einige Zeit zum gelinden Sieden, um das überschüssig zugesetzte Ammoniak wieder auszutreiben. Gleichzeitig wird durch das Kochen Schwefelwasserstoffgas, welches aus etwa vorhandenem Schwefelkalium sich bilden kann und etwa auftretende Cyanwasserstoffsäure¹⁾ entfernt. Nach dem Erkalten bestimmt man das Chlor titrimetrisch nach Zusatz einiger Tropfen von Kaliumchromatlösung mit zehntel-normaler Silberlösung, wie S. 315 unter G. angegeben. 1 ccm zeigt 0,00746 g Chlorkalium an; durch Multiplikation der Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter mit diesem Faktor ergibt sich der Gehalt an Chlorkalium in 1,0 g Substanz.

E. Bestimmung des schwefelsauren Kaliums und des Schwefelkaliums.

a) Bestimmung des schwefelsauren Kaliums.

Man übersättigt 25 ccm (entsprechend 1,0 g Kohle) des bei B. hergestellten Filtrats mit Salzsäure, fällt in der Hitze mit Chlorbaryumlösung, bestimmt das erhaltene Baryumsulfat wie bei E., S. 312, angegeben und multipliziert dessen Gewicht mit 0,7465. Der erhaltene Betrag ist gleich dem vorhandenen Gehalt an Kaliumsulfat in 1,0 g Kohle.

¹⁾ Schlempekohlen enthalten nicht selten etwas Cyankalium (KCN), welches beim Glühen stickstoffhaltiger organischer Stoffe in Gegenwart von Kohle und kohlen-saurem Kalium sich leicht bildet ($K_2CO_3 + 2N + 4C = 2KCN + 3CO$) und das, mit Säuren zusammengebracht, Cyanwasserstoffsäure entwickelt. Da diese Silber ebenfalls fällt, so würde die Titration, wenn man die Säure nicht durch das Kochen entfernt, zu hoch ausfallen.

b) Bestimmung des Schwefelkaliums.

25 ccm des bei B. erhaltenen Filtrats (= 1,0 g Kohle) werden in einem Becherglase mit etwa 75 ccm Wasser verdünnt, nach Zusatz von ausreichenden Mengen Bromwasser (s. Anhang) erhitzt und etwa eine Viertelstunde lang im Kochen erhalten. Die Flüssigkeit muß dann noch etwas Brom enthalten und davon schwach gelb gefärbt erscheinen.

Das bei der Fabrikation der Schlempekohle infolge der reduzierenden Wirkung von Kohlenstoff auf die Säure des Sulfats etwa entstandene Schwefelkalium (auch wohl etwa entstandenes unterschwefligsaures Kalium) wird durch diese Behandlung mit Brom wieder in schwefelsaures Kalium zurückgeführt; man übersättigt, nachdem dies so geschehen, mit Salzsäure, erhitzt so lange, bis die Flüssigkeit farblos geworden und der Geruch nach Brom vollständig verschwunden, und fügt Chlorbaryumlösung hinzu.

In betreff der weiteren Behandlung des ausfallenden Niederschlages von Baryumsulfat verfährt man wie bei a); das Gewicht des hier erhaltenen Baryumsulfats zieht man von dem bei a) erhaltenen ab und multipliziert den Unterschied mit 0,4724; man erhält dadurch die Menge des in 1 g enthaltenen Schwefelkaliums.

F. Bestimmung des kieselsauren und des phosphorsauren Kaliums.

250 ccm des bei B. erhaltenen Filtrats (= 10,0 g Substanz) werden nach Übersättigung mit Salzsäure in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade verdampft, bis der Rückstand staubtrocken erscheint. Alsdann trocknet man nach 2 Stunden im Trockenschranke bei etwa 120°. Nach Durchfeuchtung mit Salzsäure und Zusatz von heißem Wasser filtriert man die unlöslich gewordene Kieselsäure ab, wäscht gut aus, trocknet den Niederschlag, glüht ihn im Platinschälchen und bestimmt sein Gewicht. Aus dem mit den Waschwässern vereinigten und mit etwas Salpetersäure versetzten Filtrat wird die vorhandene Phosphorsäure mittels Zusatz einer Lösung von molybdänsaurem Ammonium geschieden. Die Fällung selbst und die weitere Behandlung des gelben Niederschlages wird nach den diesbezüglichen Vorschriften des Abschnittes XIII, „Künstliche Düngemittel. Allgemeines. II. Bestimmung der Phosphorsäure, B.“, ausgeführt. Das Gewicht des schließlich zur Wägung gelangenden Magnesiumpyrophosphats, multipliziert mit dem Faktor 1,9068, ergibt den Gehalt an phosphorsaurem Kalium, das Gewicht der Kieselsäure, multipliziert mit dem Faktor 2,5622, den Gehalt an kieselsaurem Kalium in 10,0 g Schlempekohle.

G. Bestimmung des kohlen-sauren Kaliums.

25 ccm des bei B. erhaltenen Filtrats (= 1,0 g Schlempekohle) bringt man in ein 100-ccm-Kölbchen, übersättigt mit Salzsäure, erhitzt zum Sieden und setzt dann genau so viel einer Chlorbaryumlösung von bestimmtem Gehalt hinzu, als erforderlich ist, um die nach E. ermittelte Menge Schwefelsäure vollständig auszufallen¹⁾. Nach dem Erkalten füllt man, ohne den entstandenen geringen Niederschlag zu berücksichtigen, mit destilliertem Wasser bis zur Marke, mischt und filtriert durch ein ungenäßtes Filter in ein trockenes Glas. In 20 ccm des klaren Filtrats (= 0,2 g Schlempekohle) bestimmt man das Kali nach der diesbezüglichen Vorschrift des Abschnittes XIII, „Künstliche Düngemittel. Allgemeines. III a)“, durch Fällung mit Platinchlorid. Das Gewicht des erhaltenen Kaliumplatin-salzes, multipliziert mit dem Faktor 0,2843, ergibt den Gesamtkaliumgehalt von 0,2 g Schlempekohle, als kohlen-saures Kalium ausgedrückt.

Rechnet man nach demnächstiger Umrechnung auf Procente die unter D., E. und F. gefundenen Mengen von Chlorkalium, Schwefelkalium, schwefelsaurem, kieselsaurem und phosphorsaurem Kalium ebenfalls auf die entsprechenden Mengen kohlen-sauren Kaliums um und bringt sie von der bei G. ermittelten Gesamtmenge in Abzug, so bleibt als Rest der Betrag für das in der Schlempekohle tatsächlich vorhanden gewesene kohlen-saure Kalium.

H. Bestimmung des kohlen-sauren Natriums.

Zieht man die Summe der im vorstehenden ermittelten Kalisalze (Chlorkalium, Schwefelkalium, kohlen-saures, schwefelsaures, kieselsaures und phosphorsaures Kalium) von dem unter C. gefundenen Betrage der Alkalisalze ab, so bleibt als Rest der Betrag des vorhandenen kohlen-sauren Natriums.

Gesamtbeispiel 107. Zur Feuchtigkeitsbestimmung sind abgewogen worden 10,0 g Schlempekohle, welche nach völligem Austrocknen bei 140° C = 0,270 g Gewichtsverlust aufweisen.

$$10 : 0,269 = 100 : x,$$

$$x = 2,69 \text{ Proz. Feuchtigkeit.}$$

¹⁾ Diese Chlorbaryumlösung muß in 100 ccm 1,047 g kristallisiertes Chlorbaryum enthalten, d. h. so viel, als nötig ist, um 1,0 g schwefelsaures Baryum zu bilden; 0,1 ccm bildet also 0,001 g des letzteren. Man hat demnach bei obiger Bestimmung für jedes Milligramm schwefelsauren Baryums, welches bei der Bestimmung unter E. zur Wägung kam, hier 1 Zehntel Kubikzentimeter der Chlorbaryumlösung zuzusetzen, um alle Schwefelsäure auszufällen.

Das unten angeführte Beispiel läßt aus 1,0 g Kohle 0,1774 g oder 177,5 mg schwefelsaures Baryum finden, mithin sind bei G., wo man dieselbe Menge Substanz in Arbeit hat, $177,4 \times 0,1 = 17,74$ ccm obiger Chlorbaryumlösung zuzufügen.

20,0 g Kohle gaben 3,658 g in Wasser unlöslichen, bei 110° C getrockneten Gesamtückstand, welcher nach dem Veraschen 3,312 g mineralischen Rückstand hinterließ.

$$20,0 : 3,658 = 100 : x,$$

$$x = 18,290 \text{ Proz. Unlösliches, davon}$$

$$20,0 : 3,312 = 100 : x,$$

$$x = 16,560 \text{ Proz. Sand und Ton und der Rest:}$$

$$18,290 - 16,560 = 1,73 \text{ Proz. Kohle.}$$

Die Summe der Beträge für Feuchtigkeit und Unlösliches, 2,69 + 18,29 = 20,98, läßt unter Bezugnahme auf das, was unter C. gesagt,

$$79,02 \text{ Proz. Alkalisalze berechnen.}$$

Bei der Chlortitration wurden zu 25 ccm des unter B. erhaltenen Filtrats (= 1,0 g Kohle) 28,50 ccm zehntel-normale Silberlösung gebraucht.

$$28,50 \times 0,00746 = 0,21261 \text{ g oder}$$

$$21,26 \text{ Proz. Chlorkalium.}$$

(Durch Multiplikation des letztangeführten Betrages mit dem Faktor 0,9268 berechnet sich die dem Kaliumgehalt entsprechende Menge kohlen-saures Kalium, also

$$21,26 \times 0,9268 = 19,70 \text{ Proz.})$$

Die Bestimmung des schwefelsauren Kaliums unter E. a) ließ aus 1,0 g Kohle 0,1774 g schwefelsaures Baryum finden, entsprechend

$$0,1774 \times 0,7465 = 0,13240 \text{ g oder}$$

$$13,24 \text{ Proz. schwefelsaures Kalium.}$$

(Dieser Betrag, auf kohlen-saures Kalium mittels des Faktors 0,7930 umgerechnet, ergibt:

$$13,24 \times 0,7930 = 10,50 \text{ Proz.})$$

Bei der Bestimmung des Schwefelkaliums unter E. b) sind aus 1,0 g Kohle 0,1847 g schwefelsaures Baryum gefunden, entsprechend

$$(0,1848 - 0,1774) \times 0,4724 = 0,003448 \text{ Schwefelkalium,}$$

$$= 0,34 \text{ Proz. Schwefelkalium.}$$

(Dieser Betrag, auf kohlen-saures Kalium mittels des Faktors 1,2533 umgerechnet, ergibt:

$$0,34 \times 1,2533 = 0,43 \text{ Proz.})$$

Bei der Kieselsäure- und Phosphorsäurebestimmung wurden 250 ccm Filtrat = 10,0 g Kohle in Arbeit genommen, welche bei der Schlußwägung 0,0124 g pyrophosphorsaures Magnesium und 0,0133 g Kieselsäure lieferten. Zur Umrechnung auf phosphorsaures

Kalium dient der Faktor 1,9068, auf kieselsaures Kalium der Faktor 2,5622. Es berechnen sich somit auf 10 g Kohle:

$$0,0124 \times 1,9068 = 0,02364 \text{ g oder} \\ \mathbf{0,24 \text{ Proz. phosphorsaures Kalium}}$$

und

$$0,0133 \times 2,5622 = 0,03407 \text{ g oder} \\ \mathbf{0,34 \text{ Proz. kieselsaures Kalium.}}$$

(Die Umrechnung des Betrages für phosphorsaures Kalium auf kohlen-saures Kalium mittels des Faktors 0,9763 ergibt:

$$0,24 \times 0,9763 = 0,23 \text{ Proz.,}$$

die gleiche Umrechnung des kieselsauren Kaliums mittels des Faktors 0,8945 gibt:

$$0,34 \times 0,8945 = 0,30 \text{ Proz.})$$

Zur Bestimmung des Gesamtkaliumgehaltes unter G. sind 0,20 g Kohle verwendet und daraus 0,4760 g Kaliumplatinchlorid gewonnen, entsprechend:

$$0,476 \times 0,2843 = 0,13532 \text{ g kohlen-saures Kalium.}$$

$$0,20 : 0,13532 = 100 : x,$$

$$x = 67,66 \text{ Proz. (aus dem Gesamtkaliumgehalt berechnet).}$$

Von diesem Betrage sind aber die oben berechneten Mengen abzusetzen, und zwar für:

21,26	Proz. Chlorkalium	=	19,70	Proz. kohlen-s. Kalium,
13,24	„ schwefels. Kalium . .	=	10,50	„ „ „
0,34	„ Schwefelkalium . . .	=	0,43	„ „ „
0,24	„ phosphors. Kalium . .	=	0,23	„ „ „
0,34	„ kiesels. Kalium . . .	=	0,30	„ „ „
	zusammen . .		31,16	Proz.

so daß als tatsächlich vorhanden gewesen:

$$67,66 - 31,16 = 36,50 \text{ Proz. kohlen-saures Kalium verbleiben.}$$

Nach dem Vorstehenden beträgt demnach der Gehalt an Kaliumsalzen in der Schlempekohle:

21,26	Proz. Chlorkalium,
13,24	„ schwefelsaures Kalium,
0,34	„ Schwefelkalium,
0,24	„ phosphorsaures Kalium,
0,34	„ kieselsaures Kalium,
36,50	„ kohlen-saures Kalium,
<hr/>	
zusammen . .	71,92 Proz.

Zieht man nun schließlich diesen Betrag von dem unter C. gefundenen Prozentgehalt der Kohle an Alkalisalzen ab:

$$\begin{array}{r} 79,02 \text{ Proz.} \\ - 71,92 \text{ „} \\ \hline \end{array}$$

so verbleiben als Rest **7,10** Proz., welche den Gehalt der Schlempekohle an kohlen-saurem Natrium darstellen.

Die Schlempekohle besitzt demnach folgende Zusammensetzung:

36,50	Proz.	kohlen-saures Kalium,	
21,26	„	Chlorkalium,	
13,24	„	schwefel-saures Kalium,	
0,34	„	Schwefelkalium,	
0,24	„	phosphor-saures Kalium,	
0,34	„	kiesel-saures Kalium,	
7,10	„	kohlen-saures Natrium,	
18,29	„	Unlösliches (davon 1,73	Proz. Kohle,
		16,56	„ Sand und Ton),
2,69	„	Feuchtigkeit,	
<hr/>			
100,00	Proz.		

XIII.

Künstliche Düngemittel.

Allgemeines.

Mit dem Namen künstliche Düngemittel bezeichnet man, im Gegensatz zu den natürlichen, dem Stalldünger, den mit Stroh, Laub und Abfällen der verschiedensten Art vermischten tierischen und menschlichen Auswürfen, solche Substanzen, welche einen oder mehrere der für das Gedeihen der Pflanze notwendigen Nährstoffe in mehr oder weniger reinem Zustande und in einer zweckentsprechenden chemischen Verbindung enthalten.

Es sind diese künstlichen Düngemittel teils solche Stoffe, welche sich fertig gebildet in der Natur vorfinden, wie der Chilesalpeter und gewisse Kalisalze, teils und in überwiegender Menge solche, welche zu ihrer Herstellung eine besondere Bearbeitung natürlich vorkommender Rohstoffe erfordern, wie die Superphosphate.

Unter den Substanzen, welche die Pflanzen während ihres Wachstums dem Boden entziehen, in sich aufspeichern oder bei der Bildung neuer Organe verwenden, nehmen hauptsächlich drei, der Stickstoff, die Phosphorsäure und das Kali, einen hervorragenden Platz ein. In einer Menge, welche die der übrigen, daneben aufgenommenen Pflanzennährstoffe weit übersteigt, bilden sie Hauptbestandteile der dem Lande abgewonnenen Ernteerträge, und durch solchen Verlust wird nach einer Reihe von Ernten der Boden an diesen wertvollen Stoffen arm und erschöpft. Ihr Ersatz ist daher zur dauernden Erzielung reichlicher Ernten am meisten geboten, und infolgedessen sind es auch gerade diese drei Stoffe, welche bei der Mehrzahl der künstlichen Düngemittel des Handels ihre Bedeutung als solche und ihren Geldwert ausmachen und bestimmen.

Die Wirksamkeit eines Düngemittels ist neben anderen, hier nicht zu berücksichtigenden Umständen abhängig teils von der Menge der darin enthaltenen Pflanzennährstoffe, teils von der chemischen, teils von der mechanischen Beschaffenheit. Neben

einem reichlichen Vorkommen muß der betreffende Nährstoff eine Form besitzen oder leicht in eine solche übergehen können, welche es der Pflanze möglich macht, sich ihn vermittelt ihrer Wurzelorgane anzueignen, ihn assimilieren zu können, und es wird diese Assimilierbarkeit durch eine möglichst feine Zerteilung — zumeist durch einen trockenen, pulverförmigen Zustand — befördert und beschleunigt.

Man findet selten künstliche Düngemittel im Handel, welche Phosphorsäure, Stickstoff und Kali zugleich enthalten, viele enthalten die beiden ersteren, die meisten nur je einen dieser Bestandteile. Es beschränkt sich demgemäß die chemische Untersuchung fast nur auf die quantitative Bestimmung eines oder mehrerer dieser drei Stoffe, indem sie gleichzeitig die Grundlage für die Feststellung des betreffenden Marktpreises abgibt.

Der gesonderten Betrachtung der am meisten verwendeten und wichtigsten Arten der künstlichen Düngemittel und ihrer Untersuchung lassen wir die Beschreibung der quantitativen Bestimmungen des Stickstoffs, der Phosphorsäure und des Kalis vorausgehen, wie sie im allgemeinen bei der Untersuchung sämtlicher hier in Betracht kommender Handelswaren zur Anwendung gelangen¹⁾. Besondere, durch die Natur einzelner Stoffe bedingte Abänderungen und die genaueren Vorschriften der Mengenverhältnisse, die Bestimmung fernerer Bestandteile usw. finden ihren Platz bei der Abhandlung des betreffenden Gegenstandes

Sorgfältigste Mischung, Zerkleinerung und Herstellung einer durchaus gleichartigen Probe (durch Zerreiben, Zerstoßen, Sieben) ist bei allen diesen Untersuchungen ganz besonders zu beachten. Größere Anteile, Klümpchen oder Knollen weichen von den feineren in ihrer Zusammensetzung oft erheblich ab. Bei feuchteren Düngemitteln ist ein Sieben nicht durchführbar; es hat sich die Vorbereitung bei solchen auf eine sorgfältige Durchmischung in der Reibschale zu beschränken. Ist der Feuchtigkeitsgehalt sehr groß, wie z. B. häufig bei Knochenkohlschlamm, so geht ein Trocknen vorher, dessen Ergebnisse der Analyse beizufügen sind.

Was die Abgabe der Untersuchungsergebnisse anbelangt, so werden bei künstlichen Düngemitteln die Zahlen der Analyse nicht auf wasserfreie Substanz berechnet, sondern man gibt sie stets in Prozenten der frischen, ungetrockneten Substanz an.

¹⁾ Methoden zur Untersuchung der Kunstdüngemittel. Herausgegeben vom Verein Deutscher Dünger-Fabrikanten. 4. Aufl. Berlin, Verlagsbuchhandlung Paul Parey.

Die Untersuchung und Begutachtung von Düngemitteln, Futtermitteln, Saatwaren und Bodenproben nach den offiziellen Methoden des Verbandes landwirtschaftlicher Versuchsstationen des Deutschen Reiches. Von Dr. Paul Krische. Berlin, Verlagsbuchhandlung Paul Parey.

Infolgedessen kommen Feuchtigkeitsbestimmungen nur bei außergewöhnlichen Gelegenheiten zur Ausführung.

Den Phosphorsäuregehalt drückt man in Prozenten Phosphorsäureanhydrid (P_2O_5) aus, der Gehalt an Stickstoff wird als solcher (N), der Kaliumgehalt endlich als Kaliumoxyd oder Kali (K_2O) angegeben.

1. Bestimmung des Stickstoffs.

Der Stickstoff findet sich in den künstlichen Düngemitteln teils in Form organischer Verbindungen, wie Eiweißstoffe, Harnsäure, Guanin, leimgebende Substanz u. dgl., teils in Form von Salpetersäure- und Ammoniaksalzen. Mit Ausnahme des Stickstoffs der erstgenannten, sowie der leimbildenden und ähnlichen Substanzen, wie Blut-, Horn- und Fleischmehl, welche erst durch einen Fäulnisprozeß in ammoniakhaltige Zersetzungsprodukte übergeführt werden müssen, kann er in jeder der genannten Formen der Pflanze nutzbar gemacht und, zum Teil durch Vermittelung und Mitwirkung von Bakterien, von ihr aufgenommen und assimiliert werden.

Die Anwesenheit des Stickstoffs gibt sich, wenn er in Form von Ammoniak vorhanden, zu erkennen, wenn beim Erwärmen des betreffenden Stoffs mit etwas Kalilauge ein Ammoniakgeruch auftritt; Eiweißkörper, leimgebende und andere stickstoffhaltige organische Stoffe werden bei trockenem Erhitzen durch einen Geruch nach versengtem Haar angezeigt. Auf Salpetersäure prüft man den klaren, wässrigen Auszug, indem man eine Lösung von Eisenchlorür oder Eisenoxydulsulfat hinzufügt und dies Gemisch durch sehr vorsichtigen und langsamen Zusatz mit konzentrierter Schwefelsäure unterschichtet. Bei Gegenwart von Salpetersäuresalzen entsteht an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten eine dunkelbraune Färbung, indem Stickstoffoxydgas frei wird, welches sich in der Eisenchlorür- oder -oxydulsulfatlösung unter Auftreten jener Farbenercheinung löst.

Die quantitative Bestimmung des Stickstoffs wird nach verschiedenen Methoden ausgeführt, deren Wahl in jedem einzelnen Falle durch die Form, in welcher der Stickstoff vorhanden, bedingt ist.

Substanzen, welche den Stickstoff in organischer Verbindung, sowohl in löslicher wie auch in unlöslicher Form (auch bei etwaiger Gegenwart von Ammoniak) enthalten, werden zunächst nach der „Schwefelsäuremethode von Kjeldahl“¹⁾ behandelt. Man „verbrennt“ hierbei die stickstoffhaltige organische Substanz

¹⁾ Kjeldahl (Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chem. 22, 366); Willfarth (Chem. Zentralbl. 1885, 17, 113).

mit reiner, konzentrierter Schwefelsäure, der etwas Phosphorsäureanhydrid zugesetzt ist.

Bei dieser Behandlung tritt der Stickstoff aller hier in Betracht kommenden Stoffe als Ammoniak aus, welches im Augenblick seines Entstehens durch die vorhandene Schwefelsäure gebunden und damit vor jeder Verflüchtigung geschützt wird. Demnächst wird nach reichlichem Zusatz von Natronlauge zu der sauren Flüssigkeit das so gebildete (und das etwa bereits vorhanden gewesene) Ammoniak durch Erhitzen ausgetrieben, abdestilliert, in einer Säure von bestimmtem Gehalt aufgefangen und durch Titration der noch freien Säure quantitativ bestimmt.

Nach dieser Methode wird auch der Stickstoffgehalt des in neuerer Zeit in den Handel gebrachten sogenannten Kalkstickstoffs bestimmt.

Bei Mischdüngern und im Peruguano, bei welchen neben dem organischen Stickstoff auch noch auf etwaigen Gehalt an Salpeterstickstoff Rücksicht genommen werden muß, tritt ein von Jodlbauer abgeändertes Verfahren der Kjeldahlmethode¹⁾ ein. Fügt man nämlich anstatt der reinen Schwefelsäure zu der salpeterhaltigen Substanz Phenolschwefelsäure, eine Mischung von Schwefelsäure und Phenol (Carbolsäure), so wirkt die frei werdende Salpetersäure nitrierend auf das Phenol, welches infolgedessen den gesamten Stickstoff der ersteren zu einer Nitroverbindung (Nitrophenol) mit sich vereinigt. Durch Zusatz von stickstofffreiem Zinkpulver wird alsdann die entstandene Nitroverbindung zu einer Amidoverbindung (Amidophenol) reduziert und schließlich schwefelsaures Ammoniak gebildet²⁾, welches, wie oben, abdestilliert und durch Titrieren bestimmt wird.

Man erhält auf diese Weise den Gesamtstickstoffgehalt der betreffenden Substanz. Selbstverständlich wird dabei auch ein etwaiger Gehalt an Ammoniakstickstoff mit bestimmt.

Den Stickstoff in Form von Ammonsalzen, rein oder in Gemischen, bestimmt man durch Destillation der wässrigen Auflösungen mit Natronlauge oder Magnesia, Auffangen des ausgetriebenen Ammoniaks in Säure von bestimmtem Gehalt und nachfolgender Titration.

In Form von Salpetersäure kommt der Stickstoff hauptsächlich als Natron- oder Chilesalpeter und in neuerer Zeit als Kalk- oder Norgesalpeter in den Handel. Zur Bestimmung des Stickstoffs in solcher Verbindung benutzt man sehr zweckmäßig die durch Grandeau und Wagener verbesserte Methode von Schlösing. Sie beruht auf der Zersetzung, welche die Salpetersäure erleidet, wenn sie mit einer heißen, Salzsäure im Überschuß enthaltenden, Auflösung von Eisenchlorür in Berührung kommt.

¹⁾ Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chem. **25**, 75, und **26**, 92.

²⁾ Landwirtschaftliche Versuchsstationen, S. 35, 446.

Es entsteht unter Abspaltung von Sauerstoff Stickstoffoxyd (NO), welches zunächst unter Schwärzung der Flüssigkeit vorübergehend sich in derselben auflöst, beim fortgesetzten Kochen aber vollständig in Gasform wieder ausgetrieben wird, unter Wasser aufgefangen und seiner Menge nach durch Messung bestimmt werden kann¹⁾.

Das Verfahren von Devarda benutzt zur Bestimmung der Salpetersäure die Eigenschaft ihrer Salze, durch freiwerdenden Wasserstoff in alkalischer Lösung unter Bildung von Ammoniak vollständig reduziert zu werden²⁾. Zur Erzeugung von Wasserstoff dient eine fein gepulverte Legierung aus 59 Tln. Aluminium, 39 Tln. Kupfer und 2 Tln. Zink, welche in mit Natronlauge versetzter Lösung der Nitrate sofort eine lebhafte Wasserstoffentwicklung hervorruft.

A. Bestimmung des Stickstoffs in Form organischer Stoffe.

(Verfahren nach Kjeldahl.)

Bei Anwendung dieses in seinen Grundzügen oben erläuterten Verfahrens verfährt man folgendermaßen: Man wägt von den an Stickstoff und organischen Substanzen reichen Düngemitteln, wie Blutmehl, Horn- und Fleischmehl, 1,0 g, von den übrigen, an organischen Stoffen ärmeren 1,5 bis 2,0 g ab und bringt diese Menge mittels Federfahne und Neusilbertrichters (Fig. 47, S. 122) in einen etwa 200 bis 350 ccm fassenden, mit langem und weitem Halse versehenen trockenen Kolben aus sehr gut gekühltem, widerstandsfähigem Glase.

Man fügt zu der Substanz 20 ccm einer, mit 20 Proz. Phosphorsäureanhydrid vermischten, reinen (stickstofffreien) konzentrierten Schwefelsäure³⁾, setzt einen kleinen Tropfen (etwa 1 g) metallischen Quecksilbers⁴⁾ zu, mischt durch vorsichtiges Umschwenken, so daß kein Teilchen der Substanz der vollständigen Durchfeuchtung mit Säure entzogen bleibt, und erhitzt zunächst über kleiner Flamme, nachdem man durch eine lose aufliegende, gestielte Glas- kugel den Kolben geschlossen hat.

Unter lebhafter Gasentwicklung, Spritzen und unter Umständen starkem Aufschäumen tritt Verkohlung ein; etwa drohendes Übersteigen verhindert man durch Zugabe einer kleinen Menge Paraffin.

¹⁾ $\text{NaNO}_3 + 4 \text{HCl} + 3 \text{FeCl}_2 = \text{NaCl} + 3 \text{FeCl}_3 + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{NO}$. (90)

²⁾ $\text{KNO}_3 + 8 \text{H} = \text{NH}_3 + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{KOH}$. (91)

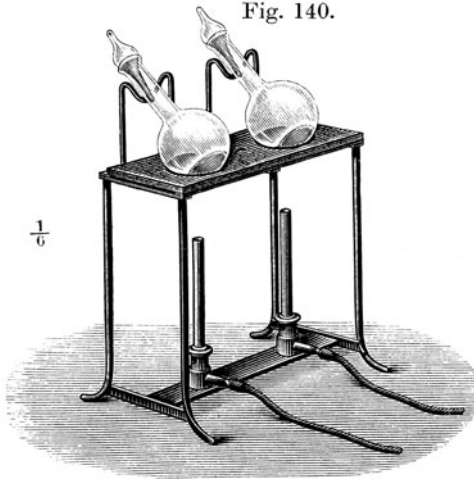
³⁾ 1000 ccm Schwefelsäure mit 200 g Phosphorsäureanhydrid vermischt.

⁴⁾ Willfarth (Chem. Zentralbl. 1885, S. 17) hat seinerzeit die Beobachtung gemacht, daß ein Zusatz von Metallsalzen die Zersetzungsdauer erheblich abkürzt. Er schlug anfänglich Kupfervitriol, später als geeigneter, weil farblose Lösungen gebend, Quecksilberoxyd oder Quecksilber vor.

Man benutzt zweckmäßig zur Erhitzung den vorstehenden, einfachen Apparat. Die Kolben ruhen auf einer mit passenden Ausschnitten versehenen Asbestplatte und werden, um Verluste durch Herausspritzen zu vermeiden, von Anfang an, wie Fig. 140 zeigt, durch Drahtansätze in schräger Lage gehalten; die im oberen Teile und dem Halse des Kolbens sich verdichtenden Säuredämpfe führen beim Zurückfließen die verspritzten, kohligen Teile immer wieder der heißen Flüssigkeit zu. Die starke Entwicklung saurer Dämpfe macht einen guten Abzug nötig.

Man steigert die Hitze allmählich bis zum lebhaften, wallenden Sieden der Flüssigkeit und erhält sie bei dieser Temperatur, bis der

Fig. 140.



anfänglich dicke, schwarze und kohlige Kolbeninhalt unter allmählichem Hellerwerden schließlich dünnflüssig und vollständig farblos geworden ist.

Sobald dies eingetreten, löscht man die Flammen und läßt erkalten, wobei in der stark eingeeengten Flüssigkeit häufig weiße Salzkrusten (Quecksilber- und Kalksulfate) sich ausscheiden.

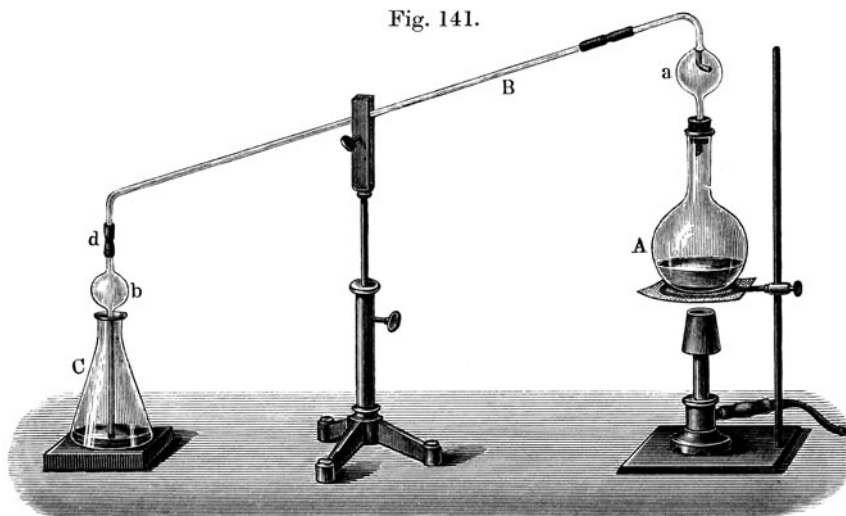
Die Reaktion vollzieht sich je nach der Natur der in Untersuchung genommenen Substanz in kürzerer oder längerer Zeit und kann bis zu 3 Stunden beanspruchen. Eine Beobachtung oder Beaufsichtigung des Zersetzungsprozesses ist in keiner Weise erforderlich¹⁾.

Den erkalteten Kolbeninhalt verdünnt man vorsichtig und unter Umschwenken mit Wasser (wobei naturgemäß eine starke Erhitzung stattfindet), spritzt dabei die gestielte Glaskugel sorgfältig in den Kolben ab und bringt die ganze Flüssigkeit verlustlos und unter sorgfältigem Nachspülen in eine etwa 750 ccm fassende Kochflasche A (Fig. 141), welche, demnächst in der oben angegebenen Weise mit der etwa 70 cm langen, etwa 1,5 bis 2 cm weiten Glas-

¹⁾ Nach Gunning-Atterberg kann man die Zersetzung beschleunigen, wenn man, bei sonst gleicher Behandlung nach erfolgter, etwa in 15 Minuten vor sich gehender Auflösung der Substanz, noch 15 bis 18 g Kaliumsulfat zusetzt. Sobald bei weiterem Kochen Farblosigkeit eingetreten, wird die Flüssigkeit noch 15 Minuten weiter erhitzt und nach dem Erkalten verdünnt. Bei Substanzen, welche beim Aufschließen nicht schäumen, kann man das Kaliumsulfat gleich zu Anfang zusetzen.

röhre *B* verbunden, zum Abdestillieren des gebildeten Ammoniaks dient¹⁾. Der gesamte Wasserzusatz kann etwa 150 bis 200 ccm betragen²⁾.

Als Vorlage benutzt man einen Becherkolben *C* von etwa 500 ccm Inhalt, welcher 20 ccm Normal-Schwefelsäure und etwa 50 ccm Wasser erhält und vermöge einer passenden Unterlage so hoch gestellt werden kann, daß die Spitze der Ablaufröhre in die Säure eintaucht.



Die den Kolben mittels des Gummistopfens schließende Kugelhöhle *a* mit dem inneren Rohransatz schützt vor etwaigem Übergehen kleiner Anteile der stark alkalischen Flüssigkeit, die Kugelhöhle *b* sichert das Zurücksteigen der Normalensäure bei Temperaturschwankungen im Destillationskolben.

Ist der Apparat derart vorbereitet, so bringt man zu dem Inhalt des Kolbens *A* einige kleine Stücke gekörntes Zink, welche ein etwaiges Stoßen der kochenden Flüssigkeit demnächst wirksam verhüten, gießt schnell 80 bis 100 ccm konzentrierte Natronlauge, die man vorher mit 25 ccm Schwefelkaliumlösung vermischt, hinzu, verbindet den Kolben sofort mit *a* und *B* und erhitzt, anfänglich mäßig, sodann zum lebhaften Kochen.

¹⁾ Wählt man für das Aufschließen mit Schwefelsäure größere, etwa 600 bis 700 ccm fassende Kjeldahl-Kolben, so läßt sich das leicht zu Verlusten führende Umspülen der nach der Zersetzung verbleibenden Flüssigkeit in den Destillationskolben vermeiden, indem in solchem Falle der Zersetzungskolben zugleich als Destillationskolben verwendet werden kann.

²⁾ Beim Verdünnen in dem Zersetzungskolben scheiden sich bisweilen gelbe Quecksilbersalze aus. Dieselben brauchen in keiner Weise berücksichtigt zu werden.

Natronlauge und Schwefelkaliumlösung¹⁾ stellt man, bereits abgemessen und kurz vor dem Eingießen gemischt, so zur Hand, daß der Zusatz möglichst schnell, um jeden Verlust von Ammoniak aus dem Kochkolben zu verhüten, erfolgen kann. Die Natronlauge bindet die Schwefelsäure vollständig, bleibt aber in starkem Überschuß und treibt, wie leicht zu verstehen, das Ammoniak beim Kochen aus, der Zusatz von Schwefelkalium dagegen hat den Zweck, etwa gebildete Quecksilberammoniakverbindungen zu zerlegen. Das Quecksilber wird als schwarzes Schwefelquecksilber ausgefällt, das Ammoniak in Freiheit gesetzt²⁾.

In der alkalischen Flüssigkeit bewirkt das Zink eine schwache Wasserstoffgasentwicklung, welche ein ruhiges Kochen der Flüssigkeit herbeiführt, die bereits durch den Zusatz der Natronlauge sich stark erwärmte.

Man erwärmt vorsichtig und langsam zum Sieden; die aus dem Kolben entweichenden Dämpfe erhitzen auch die Flüssigkeit in der Vorlage sehr bald zum heftigen Kochen. Eine Aufnahme von Kohlensäure, die bei Verwendung kohlen säurehaltiger Natronlauge sich bemerkbar machen könnte, ist dadurch ausgeschlossen, während jede Spur von Ammoniak von der Schwefelsäure gebunden wird. Man hat den Gang der Destillation derart zu leiten, daß ein Herausschleudern von Flüssigkeit aus dem Kolben durch zu heftiges Kochen unter allen Umständen vermieden wird.

Nach etwa einstündigem Destillieren kann man mit Sicherheit annehmen, daß alles vorhandene Ammoniak ausgetrieben worden ist; man löst die Verbindung bei *d*, spült die Kugelhöhle *b* innen und außen in den Kolben *C* ab und bringt dessen Inhalt nach dem Erkalten in demselben Gefäße zur Titration. Man setzt einige Tropfen eines geeigneten Indikators³⁾, am besten Lakmoid, Cochenille oder Methylorange, hinzu und titriert in bekannter Weise bis zum Farbenumschlag mit einer $\frac{n}{4}$ -Natronlauge⁴⁾, von welcher 1 ccm $\frac{0,01401}{4} = 0,0035025$ g Stickstoff entspricht. Die verbrauchten

Kubikzentimeter entsprechen der Menge der noch freien, nicht an Ammoniak gebundenen Normal-Schwefelsäure.

¹⁾ Die Bereitung beider siehe im Anhang.

²⁾ Nach Neuberg kann man die Schwefelkaliumlösung durch festes gepulvertes, unterschwefligsaures Natrium (Natriumthiosulfat, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$) ersetzen. Auch dieses Salz bewirkt die Ausfällung von Schwefelquecksilber (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 1902, 2, 214).

Die Wirkung des Schwefelkaliums kann man auch durch Zusatz einer kleinen Menge gereinigten stickstofffreien Zinkstaubes erreichen, welche man unmittelbar nach dem Eingießen der Natronlauge in die Flüssigkeit einträgt. In diesem Falle kann der Zusatz von gekörntem Zink unterbleiben.

³⁾ Siehe Tafel XXXV im Anhang.

⁴⁾ Bereitung im Anhang. Zur Aufbewahrung muß die S. 383 beschriebene Vorrichtung angewendet werden.

Beispiel 108. 1,0 g Blutmehl ist, wie vorstehend, mit Schwefelsäure zersetzt worden. Die Vorlage war mit 20,0 ccm Normal-Schwefelsäure¹⁾ beschickt, welche $0,01401 \times 20 = 0,2802$ g Stickstoff entsprechen.

Beim Titrieren seien 40,9 ccm der $\frac{n}{4}$ -Natronlauge gebraucht, entsprechend $40,9 \times 0,0035025 = 0,14325$ g Stickstoff. Es verbleiben demnach:

$$\begin{array}{r} 0,28020 \text{ g} \\ - 0,14325 \text{ g} \\ \hline 0,13695 \text{ g Stickstoff} \end{array}$$

als Rest, welcher, durch die Behandlung mit Schwefelsäure in Ammoniak übergeführt, in der verwendeten Substanzmenge von 1 g enthalten gewesen ist, d. h. 13,695 Proz.

Die Berechnung wird noch einfacher, wenn man die 20 ccm vorgelegter Normal-Schwefelsäure auf $\frac{n}{4}$ -Schwefelsäure umrechnet, das sind 80 ccm, hiervon die zur Titration verbrauchte Menge $\frac{n}{4}$ -Lauge abzieht und den Unterschied mit 0,0035025 multipliziert.

Beispiel 109. $80 - 40,9 = 39,1$ und $39,1 \times 0,0035025 = 0,13695$ g Stickstoff = 13,695 Proz.

Es ist nach dem früher Ausgeführten (s. S. 381) nicht durchaus notwendig, daß die Säure und Lauge genau normal bzw. viertelnormal sind, doch muß ihr Wirkungswert selbstverständlich auf das genaueste festgestellt sein.

B. Bestimmung des Gesamtstickstoffs (organischer Stickstoff, Ammon- und Salpeterstickstoff). (Verfahren von Kjeldahl-Jodlbauer.)

Die hier anzuwendende Methode schließt sich, entsprechend dem, was S. 434 darüber gesagt, in ihrer Ausführung eng an das unter A. beschriebene Verfahren, nur tritt an die Stelle der dort benutzten, mit Phosphorsäureanhydrid vermischten Schwefelsäure die Phenolschwefelsäure.

Die genau abgewogene Substanz (1,0 bis 1,5 g) wird mit Hilfe eines kleinen, weithalsigen Trichters und eines Spatels oder eines breiten Pinsels verlustlos in den zur Zersetzung dienenden Kjeldahl-Kolben gebracht, welchen man des demnächstigen Aufschäumens halber zweckmäßigerweise größer als bei A., von etwa 350 ccm Rauminhalt wählt, mit 25 ccm Phenolschwefelsäure²⁾ übergossen

¹⁾ Siehe hierzu S. 381.

²⁾ Siehe Anhang.

und durch vorsichtiges Bewegen gemischt, bis die Substanz im Kolben vollständig durchfeuchtet und in der Flüssigkeit gleichmäßig verteilt ist. Man kühlt den heiß gewordenen Kolben und Inhalt sorgfältig ab und bringt dann, währenddem der Kolben zur weiteren, fortdauernden Kühlung in eine flache, kaltes Wasser enthaltende Schale eingestellt und mit einer gestielten Glaskugel (Fig. 140, S. 436) lose geschlossen war, 2 bis 3 g reinen, trockenen Zinkstaub in ganz kleinen Anteilen hinzu, schwenkt nach jedem Zusatz um, läßt einen Tropfen Quecksilber hineinfallen und erhitzt nun den Kolbeninhalt vorsichtig und allmählich bis zum lebhaften Kochen. Den benötigten Zinkstaub hält man sich abgewogen auf einem Blättchen Papier zur Hand.

Man benutzt den Apparat Fig. 140 (S. 436) und dämpft zu starkes Aufschäumen durch etwas Paraffin.

Der gesamte Stickstoffgehalt der verwendeten Substanz, ob in Form organischer Verbindungen oder als Salpetersäure oder Ammoniak vorhanden, geht durch die vorstehende Behandlung in schwefelsaures Ammoniak über; sobald Farblosigkeit der kochenden Flüssigkeit eingetreten, läßt man erkalten, löst den Kolbeninhalt, welcher gewöhnlich zu einem harten Kuchen erstarrt, vorsichtig in Wasser; wenn nötig, unter gelindem Erwärmen, und verfährt nunmehr genau weiter nach den unter A. gegebenen Vorschriften.

Destillation, Titration und Berechnung erfolgen, wie unter A. ersichtlich.

C. Bestimmung des Stickstoffs in Ammoniaksalzen.

Man benutzt zu dieser Bestimmung denselben Apparat, wie ihn die Fig. 141 zeigt, und führt die Destillation auch genau in der dort beschriebenen Weise durch, selbstverständlich aber ohne Zusatz von Schwefelkalium, und auch ohne gekörntes Zink oder Zinkstaub, sobald neben Ammoniak noch Salpetersäuresalze zugegen sind, da letztere durch den hierdurch entwickelten Wasserstoff ebenfalls zu Ammoniak reduziert werden¹⁾.

Der dabei früher ausschließlich verwendeten Natronlauge wird jetzt zumeist Magnesia (gebrannte Magnesia) vorgezogen, da gegen die Anwendung der ersteren der Vorwurf erhoben worden ist, daß, wenn beim Abdestillieren die Flüssigkeit zu sehr einkocht und konzentriert wird, auch Anteile des in anderer Form etwa vorhandenen Stickstoffs in Ammoniak umgesetzt werden könnten.

Die Auflösung der Ammoniaksalze oder der wässrige Auszug der ammoniakhaltigen Düngergemische wird im Kolben A bis zu etwa 150 ccm Volum mit Wasser verdünnt, worauf man 4 bis 6 g Magnesia zufügt, die man vorher abgewogen auf einem Tarierblech

¹⁾ Siehe Gleichung (91) auf S. 435.

zur Hand hält und mittels eines weithalsigen Trichters schnell trocken einschüttet.

Zweckmäßig bringt man vorher einige Stückchen ausgeglühten Bimssteins in den Destillationskolben, wodurch Stoßen vermieden wird und das Kochen der Flüssigkeit glatter vor sich geht.

Man bemißt die Menge der ammoniakhaltigen Flüssigkeit derart, daß etwa 1,0 g Ammoniaksalz darin enthalten ist, und schlägt 20,0 ccm Normal-Schwefelsäure vor, darauf destilliert man bis fast zur Trockne.

Die Titration des Destillates und die Berechnung erfolgt wie oben.

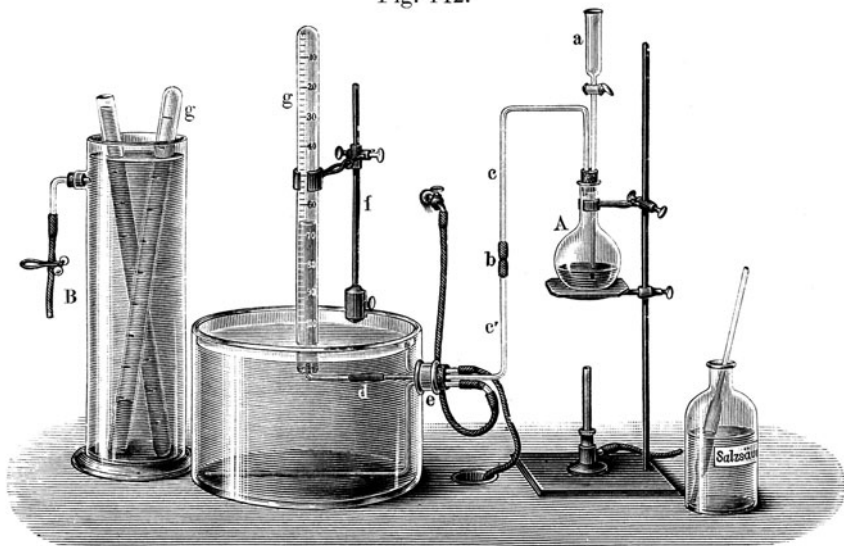
D. Bestimmung des Stickstoffs in Salpetersäuresalzen.

a) Bestimmung durch Messung des abgeschiedenen Stickstoffoxydgases.

(Verfahren nach Schlösing-Grandeau.)

Diese oben bezüglich ihrer wissenschaftlichen Grundlagen erläuterte Methode zur Bestimmung des Stickstoffs in Salpeter und salpetersäurehaltigen Düngergemischen führt man mit dem Apparat (Fig. 142) in folgender Weise aus:

Fig. 142.



In das auf einer passend ausgeschnittenen Asbestplatte befindliche Entwickelungskölbchen *A* von etwa 300 ccm Inhalt bringt man 50 ccm Eisenchlorürlösung, sowie um das Stoßen der kochenden Flüssigkeit zu vermeiden, einige kleine Stückchen ausgeglühten Bimssteins, setzt den Verschlussstopfen, welcher die Trichterröhre *a*

und die zweimal gebogene Röhre *c* trägt, fest ein und vereinigt *c* und *c'* durch den Gummischlauch *b*. Die Röhre *c'* tritt durch den Ansatz *e* und den darin befindlichen dreifach durchbohrten Stopfen in die Glaswanne und trägt mittelst eines kurzen, aber sehr starkwandigen und dadurch federnden Gummischlauches *d* ein am Ende aufwärts gebogenes Röhrchen, durch welches das demnächst im Kolben *A* entwickelte Gas austritt.

Die beiden anderen Bohrungen des Stopfens im Ansatz *e* vermitteln einerseits den Zutritt frischen Wassers in die Wanne, welches durch das längere, am Boden der Wanne ausmündende Rohr zufließt, andererseits die Entfernung des durch die abkochende Salzsäure stark sauer und heiß gewordenen Wassers, welches durch das kurze, aufwärts gerichtete Rohr abzieht.

Die Länge des letzteren bestimmt zugleich die Höhe des Wasserstandes in der Wanne, welches etwa 2 cm über der Mündung des Gasleitungsrohres *cc'* stehen muß.

Während der Apparat in Tätigkeit ist, läßt man die Wanne unausgesetzt mit frischem Wasser durchströmen.

Zum demnächstigen Auffangen des Stickstoffoxydgases dienen gewöhnliche, unten offene Meßröhren, welche laufende Nummern und eine Teilung tragen, welche von 0 bis 100 ccm geht und noch halbe Kubikzentimeter ablesen läßt. Unterhalb des 100-Punktes sind die Röhren noch um etwa 20 ccm Rauminhalt, aber ohne Einteilung verlängert. Man füllt die benötigten Röhren mit kaltem, vorher ausgekochtem (luftfreiem) Wasser und stellt sie, mit dem offenen Ende nach oben, in den wassergefüllten Zylinder *B*.

Ist der Apparat derart zusammengesetzt und vorbereitet, so bringt man mittels einer Pipette 25 ccm Salzsäure in den Trichter *a*, öffnet den daran befindlichen, gut eingefetteten Glashahn, läßt die Säure in den Kolben treten und schließt den Hahn, wenn noch ein ganz geringer Anteil Säure im Trichter befindlich, so daß die Durchbohrung des Hahnstopfens sowohl, wie die Trichterröhre selbst, deren sehr fein ausgezogene Spitze in die Flüssigkeit des Kolbens *A* eintauchen soll, vollständig mit Salzsäure gefüllt bleiben. In gleicher Weise fügt man noch 25 ccm Salzsäure hinzu und bringt dann den Kolbeninhalt langsam zum Kochen.

Die Dämpfe der siedenden Flüssigkeit treiben zunächst die im Kolben und in den Röhren *cc'* befindliche atmosphärische Luft aus; sobald aus dem in der Glaswanne ausmündenden Rohre *cc'* keine Luftblasen mehr entweichen, die austretenden Salzsäuredämpfe vielmehr mit einem gewissen Geräusch durch das Wasser vollständig verdichtet und gelöst werden, schließt man eine der oben erwähnten, gefüllten Meßröhren mit dem Daumen der rechten Hand, führt sie in die Wanne, öffnet unter dem Wasserspiegel und stellt die Röhre, welche keine Luftblase enthalten darf, mittels der an der Wanne befindlichen Klemme, wie in der Figur angegeben, über die Austrittsöffnung der Röhre *cc'* fest. (Die Gummiverbindung *d* sichert, da

sie ein geringes Abwärtsdrücken der Röhre *cc'* gestattet, vor dem Zerschlagen derselben auch bei nicht ganz vorsichtiger Arbeit.)

Mittels einer Pipette bringt man nun die zu untersuchende salpetersäurehaltige Flüssigkeit in den Trichter *a*, vergrößert die Flamme des unter dem Kolben stehenden Brenners, so daß der Kolbeninhalt unausgesetzt in starkem Kochen bleiben muß, läßt die Salpeterlösung durch sehr vorsichtiges Öffnen des Glashahns ganz langsam in den Kolben eintreten und vermeidet, in gleicher Weise, wie oben bei dem Zusatz der Salzsäure angegeben, daß auch nur die geringste Menge Luft in das Hahnrohr gelangt. Man spült die der Trichterröhre anhängenden Flüssigkeitsreste zwei- oder dreimal mit je 10 ccm Salzsäure nach und läßt mit steter Vorsicht auch diese zu dem Kolbeninhalt einfließen.

Die Aufstellung des Apparates muß eine derartige sein, daß die Flamme und der Kolben vor Zugluft und plötzlicher Abkühlung gesichert sind; der Kolbeninhalt darf nie aus dem Kochen kommen, der Zusatz der erwähnten Flüssigkeiten nur sehr langsam vor sich gehen; — anderenfalls steigt das Wasser aus der Wanne sehr leicht in den Kolben zurück und vereitelt die ganze Arbeit! —

Unmittelbar nach dem Einfließen der salpetersäurehaltigen Lösung findet die obengedachte Zersetzung statt¹⁾ (S. 434); die Salpetersäure wird zu Stickstoffoxyd reduziert, welches sich zunächst, unter Schwärzung der Flüssigkeit, in derselben löst, durch das Kochen aber ausgetrieben wird und in farblosen, lebhaft sich folgenden Gasblasen in der Meßröhre aufsteigt. Nach 10 bis 12 Minuten ist, während der Kolbeninhalt sich wieder heller färbt, die Ausreibung des entstandenen Gases beendet; sobald keine Gasblase mehr aufsteigt und die nachströmenden Salzsäuredämpfe wieder vollständig verdichtet werden, löst man die Klemme, verschließt die Meßröhre unter Wasser mit dem Daumen und überträgt sie in den bis obenhin gefüllten Zylinder *B*. Nachdem man hier die Öffnung der Meßröhre unter Wasser freigegeben, läßt man sie bis auf weiteres einsinken und ihren Inhalt die Temperatur des umgebenden Wassers annehmen. (Ein Überfließen von *B* kann durch Ablassen von Wasser durch den seitlichen, mit Quetschhahn versehenen Ansatz vermieden werden.)

Sofort nach der Entfernung der Meßröhre setzt man eine zweite Meßröhre an ihre Stelle und wiederholt, ohne daß der Kolbeninhalt auch nur einen Augenblick aus dem Kochen kommt, die Bestimmung genau in gleicher Weise

Die zuerst abgemessene Menge Eisenchlorürlösung reicht für 10 bis 12 Einzelanalysen aus. Nach Beendigung der gesamten Untersuchung öffnet man den Glashahn der Trichterröhre und entfernt die Flamme.

Die Menge des entwickelten, in den verschiedenen Meßröhren gesammelten Stickstoffoxydgases kann nun an der Teilung der

¹⁾ Siehe Gleichung (90), S. 435.

Röhren abgelesen werden, und zwar vergleicht man die dabei sich ergebenden Zahlen mit derjenigen Menge Stickstoffoxydgas, welche auf genau dieselbe Weise und unter genau denselben Umständen aus einer bestimmten Gewichtsgröße chemisch reinen und wasserfreien Salpeters gleicher Art gewonnen wird. Man vermeidet durch dieses einfache Verfahren die bei der Messung von Gasen sonst erforderliche, umständliche Berücksichtigung der Temperatur und des Luftdrucks, sowie diejenigen Fehlerquellen, welche durch die Löslichkeit des Stickstoffoxydgases im Wasser und seine Oxydierbarkeit durch das im Wasser gelöste Sauerstoffgas sich einstellen müßten, da alle diese Verhältnisse auch bei der Kontrollbestimmung mit reinem Salpeter in ganz gleicher Weise sich geltend machen.

Man benutzt zu diesem Zwecke eine sogenannte „Normal-Salpeterlösung“ von derart bemessenem Gehalt, daß 5,0 ccm derselben, je nach Temperatur und Luftdruck, etwa 90 bis 98 ccm Stickstoffoxydgas liefern, und wählt die Konzentration der zu untersuchenden Flüssigkeiten dementsprechend so, daß auch 5,0 ccm, höchstens 10,0 ccm derselben annähernd die oben angegebene Gasmenge entwickeln müssen.

Bei jeder Analyse zersetzt man zunächst 5,0 ccm Normallösung (Röhre 1), läßt dann mindestens zweimal die Zersetzung der zu untersuchenden Substanz folgen (Röhre 2 und 3) und macht schließlich noch eine Kontrollbestimmung mit 5,0 ccm Normallösung (Röhre 4). Bei mehreren gleichzeitig auszuführenden Analysen sind selbstverständlich die Anfangs- und Schlußbestimmungen mit der Normallösung allseitig maßgebend.

Sobald man annehmen darf, daß der Inhalt aller Röhren im Zylinder *B* gleiche Temperatur angenommen hat, etwa nach einstündigem Stehen, liest man die erhaltenen Gasmengen ab, indem man, um Druckunterschiede auszugleichen, die betreffende Röhre so weit aus dem Wasser hebt, daß innen und außen das Wasser gleich hoch steht. Ein Anfassen der Röhren mit der vollen Hand ist wegen der dabei eintretenden Erwärmung des eingeschlossenen Gases zu vermeiden; man nimmt zweckmäßig einen Halter aus Holz, aus einem Lederstreifen oder zusammengelegtem Papier.

Beispiel 110. Die bei der Untersuchung von Natrium- oder Chilesalpeter und der damit hergestellten Düngergemische zu benutzende „Normal-Salpeterlösung“ enthält, wie im Anhang angegeben, 66,0 g reines, trockenes, salpetersaures Natrium in 1000 ccm (oder 33,0 g in 500 ccm). Je 5,0 ccm dieser Lösung entwickeln, je nach Druck und Temperatur, etwa 96 bis 98 ccm Stickstoffoxydgas.

Man hat deshalb in Anlehnung hieran, zur tunlichsten Einhaltung gleichartiger Verhältnisse, von dem meist ziemlich reinen Chilesalpeter des Handels ebenfalls 66,0 g abzuwägen und zu

1000 ccm zu lösen (oder 33,0 g zu 500 ccm). Zur Zersetzung im Apparat sind auch dann jedesmal 5,0 ccm Lösung zu verwenden.

Die Ablesung ergab:

Röhre 1 (Normallösung). . .	96,5 ccm	Stickstoffoxydgas,
Röhre 2 (Chilesalpeter) . . .	93,6	„ „
Röhre 3 (desgl.)	93,4	„ „
Röhre 4 (Normallösung). . .	96,5	„ „

Das untersuchte Muster Chilesalpeter gab im Mittel beider Bestimmungen also 93,5 ccm Gas, die Normallösung, welche chemisch reines, also 100 proz. Nitrat enthielt, beide Male übereinstimmend 96,5 ccm Gas. Man hat deshalb nur anzusetzen:

$$96,5 : 100 = 93,5 : x$$

und findet den Gehalt an reinem Natronsalpeter in dem untersuchten Muster, mithin:

$$x = 96,89 \text{ Proz.}$$

Salpetersaures Natrium schließt 16,48 Proz. Stickstoff ein, will man daher, wie üblich, die Berechnung auf Stickstoff-, nicht auf Salpetergehalt ausführen, so würde man anzusetzen haben:

$$96,5 : 16,48 = 93,5 : x,$$

und demnach:

$$x = 15,96 \text{ Proz. Stickstoff finden.}$$

(Von einem Düngergemisch, welches beispielsweise 50 Proz. Chilesalpeter enthält, würden bei Herstellung der Lösung ebenfalls 66,0 g zu 1000 ccm Flüssigkeit, zur Zersetzung im Apparat aber jedesmal 10,0 ccm desselben zu nehmen sein, um auch hier annähernd 100 ccm Gas zu erhalten.)

b) Bestimmung durch Reduktion der Salpetersäure und Destillation des entstandenen Ammoniaks.

(Verfahren nach Devarda.)

Man benutzt zur Ausführung dieser Bestimmung, deren wissenschaftliche Grundlage auf S. 435 auseinandergesetzt ist, denselben Apparat, wie ihn Fig. 141 auf S. 437 zeigt.

In den Kolben A bringt man 50 ccm der Salpeterlösung (10 g Salpeter in 1 Liter Wasser) = 0,5 g Substanz, setzt 80 bis 100 ccm destilliertes Wasser, 5 ccm Alkohol zur Verhütung lästigen Schäumens, 40 ccm stickstofffreie Natronlauge (spez. Gew. 1,3) und 5 g (nicht weniger) feingepulverter Devarda-Legierung hinzu und verbindet sofort mit dem Kugelrohr *a* und dem Glasrohr *B*. Es beginnt sogleich die Wasserstoffentwicklung, welche man, sobald sie nachläßt, durch eine sehr kleine Flamme steigert. Nach $\frac{1}{2}$ Stunde verstärkt man langsam die Erhitzung und destilliert schließlich ab. Die Vorlage C enthält 20 ccm Normal-Schwefelsäure. Die Titration erfolgt in der auf S. 438 beschriebenen Weise.

Beispiel 111. Zur Titrierung der von dem entwickelten Ammoniak nicht gebundenen Menge Schwefelsäure seien 57,1 ccm $\frac{n}{4}$ -Natronlauge gebraucht, entsprechend $57,1 \times 0,0035025 = 0,2000$ g Stickstoff. Es verbleiben demnach:

$$\begin{array}{r} 0,28025 \text{ g} \\ - 0,20000 \text{ g} \\ \hline 0,08025 \text{ g Stickstoff} \end{array}$$

als Rest, welcher, in Ammoniak übergeführt, in der angewandten Substanzmenge von 0,5 g Salpeter enthalten gewesen ist, d. h. nach dem Ansatz

$$0,5 : 0,08025 = 100 : x, \quad x = 16,05 \text{ Proz.}$$

Enthält die zu untersuchende Substanz neben Salpeterstickstoff bereits Ammoniakstickstoff, so wird auch dieser gleichzeitig mit gefunden, nach S. 440 gesondert bestimmt und hier in Abzug gebracht werden müssen, wenn man nicht vorzieht, beide Operationen in geeigneter Weise zu vereinigen. In letzterem Falle destilliert man zunächst das Ammoniak in derselben Weise, wie eben beschrieben, aber ohne Zusatz von Devarda-Legierung und Alkohol, vertauscht die die Normal-Schwefelsäure enthaltende Vorlage, nachdem man die Kugelhöhre *b* mit Wasser in diese ab- und ausgespült hat, mit einer neuen, welche dieselbe Menge Normal-säure enthält, setzt zu dem im Destillationskolben befindlichen erkalteten Destillationsrückstand noch 100 ccm Wasser, fügt 5 ccm Alkohol und 5 g Devarda-Legierung hinzu und beginnt in der angegebenen Weise die Bestimmung des Nitratsstickstoffs von neuem. Die anzuwendende Substanzmenge wählt man so, daß etwa 0,5 g Ammoniaksalz und ebensoviel Nitrat zur Verwendung gelangt, wenn das Düngergemisch aus gleichen Teilen beider Salze zusammengesetzt ist.

Bei Gegenwart von organischen Stickstoffsubstanzen, welche durch starke Lauge unter Abgabe von Ammoniak zersetzt werden können, setzt man zu der zu destillierenden Lösung 250 ccm Wasser und nur 15 ccm Natronlauge; die Reduktion vollzieht sich hier zwar langsamer und benötigt etwa 1 Stunde, ist aber doch vollständig; die Destillationsdauer soll nicht länger als $\frac{1}{2}$ Stunde währen.

2. Bestimmung der Phosphorsäure.

Die in der Natur weit verbreitete Phosphorsäure stammt ursprünglich aus dem Zerfall des Apatits her, des ältesten phosphorsäurehaltigen Gesteins, eines festen, zum größten Teil aus phosphorsaurem Calcium bestehenden Minerals.

In derselben chemischen Form, mit Calcium zu dreibasisch-phosphorsaurem Calcium, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, vereinigt, findet sie sich in späteren Erdschichten, in den Rohphosphaten, den Guanos und ähnlichen Stoffen. Sie ist in der Asche der Landpflanzen enthalten und bildet den Hauptbestandteil der tierischen Knochen.

Diese Calciumverbindung ist in Wasser unlöslich und kann demnach, dem Boden einverleibt, der Pflanze nur in dem Maße nutzbar werden, als sie durch atmosphärische und andere Einflüsse eine Umsetzung erleidet, welche, allerdings sehr langsam eintretend, eine lösliche und somit assimilierbare Verbindung liefert.

Man nennt die Phosphorsäure in jenem Zustande die „unlösliche“, und bezeichnet im Gegensatz dazu als „wasserlösliche“ diejenige Phosphorsäure, welche als einbasisch- oder saures phosphorsaures Calcium, $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$, bei jener Umsetzung entsteht und auch durch Behandlung der dreibasischen, unlöslichen Verbindung mit starken Säuren, zumeist mit Schwefelsäure, erhalten wird.

Solche Behandlung heißt „Aufschließen“ und die derartig „aufgeschlossenen Phosphate“ oder „Superphosphate“, also die aus der in Wasser unlöslichen in die lösliche Form übergeführten Phosphorsäureverbindungen sind für die Landwirtschaft von größter Bedeutung.

Sie werden fabrikmäßig dargestellt und nach Maßgabe ihres Prozentgehaltes an löslichem, saurem phosphorsaurem Calcium, oder der daraus berechneten Menge Phosphorsäureanhydrid geschätzt, während für Rohmaterialien natürlich der Gehalt an in Wasser unlöslicher Phosphorsäure wertbestimmend ist.

Ein vielfach angewandter Phosphorsäuredünger ist das durch Mahlen der sogenannten Thomasschlacke hergestellte Thomasmehl, ein bei der Stahlfabrikation durch Entphosphorung des Roh Eisens in großer Menge entfallendes Nebenprodukt der Eisenhüttenwerke¹⁾. Man nimmt an, daß die Phosphorsäure in der Thomasschlacke in einem mit Kalk gleichsam übersättigten Zustande als ein leicht zersetzliches vierbasisches Calciumphosphat, $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$, oder vielleicht als eine leicht zersetzbare Doppelverbindung von Kalkphosphat und Kalksilikat vorhanden sei. Sie enthält neben dieser Kalkverbindung wechselnde Mengen von Ätzkalk, von Silikaten, Eisen-, Mangan- und Schwefelverbindungen.

Die Phosphorsäure im Thomasmehl ist im Wasser unlöslich, der an Kalk gebundene Anteil kommt aber im Boden durch die Einwirkung der Feuchtigkeit, der Kohlensäure und anderer Faktoren leicht zur Ausnutzung durch die Pflanze, und zwar naturgemäß um

¹⁾ Die Thomasschlacke führt ihren Namen von Thomas, dem Erfinder dieses Entphosphorungsverfahrens.

so mehr und um so schneller, je feiner zerteilt die Schlacke zur Anwendung gelangt. Sie wird deshalb in feinstgemahlenem Zustande in den Handel gebracht. Ein kleinerer, in anderer Form vorhandener Anteil der Phosphorsäure bleibt unzersetzt und für den Landwirt nicht ausnutzbar im Boden zurück.

Das Kalkphosphat (oder Kalksilikatphosphat) ist in Zitronensäure löslich, und da nach vielfachen Versuchen die Wirksamkeit des Thomasmehls auf die Pflanze genau im Verhältnis steht zu seinem Gehalt an dieser zitronensäurelöslichen Phosphorsäure, so ist der Betrag der letzteren auch der Maßstab für die Wertbemessung dieses Düngemittels. Seine Analyse erfolgt nach besonders vereinbarter Methode (s. weiter unten).

Dem Vorstehenden entsprechend sind für die Bewertung der Phosphate quantitative Bestimmungen der löslichen, der zitronensäurelöslichen und der unlöslichen Phosphorsäure auszuführen.

Die Bestimmung der letzteren erfordert immer ihre vorhergehende Überführung in die lösliche Form.

Bei Stoffen, welche neben löslicher Phosphorsäure auch noch unlösliche enthalten, bestimmt man in einem besonderen Teile die in löslichem Zustande vorhandene für sich, schließt in einem anderen Teile durch Erhitzen mit einer Säure das unlöslich gebliebene Phosphat völlig auf und ermittelt die nunmehrige Gesamtmenge der Phosphorsäure. Aus dem Unterschiede zwischen beiden Angaben ergibt sich dann die Menge der in unlöslicher Form vorhanden gewesenen Phosphorsäure.

Aus den zur Untersuchung gelangenden Stoffen stellt man entweder durch einfaches Ausziehen mit kaltem Wasser oder nach vorhergegangenem Aufschließen mit Salpetersäure, Schwefelsäure oder mit Zitronensäure (bei Thomasmehl) eine die Phosphorsäure enthaltende Lösung von geeigneter Konzentration her. Die auf die eine oder andere Weise erhaltene Flüssigkeit wird filtriert und ein Teil des klaren Filtrats zur Ermittlung der Phosphorsäure benutzt. Unter Umständen muß eine Abscheidung etwa vorhandener Kieselsäure vorausgehen.

Man bestimmt die Phosphorsäure gewichtsanalytisch als phosphorsaures Ammoniummagnesium, durch Ausfällung mittels einer mit Ammoniak und Chlorammonium vermischten Lösung von Chlormagnesium, und zwar entweder durch direkte Fällung mit dieser „Magnesiamischung“¹⁾, indem man durch einen vorhergehenden Zusatz von Ammonzitratlösung zu der phosphorsäurehaltigen Flüssigkeit ein gleichzeitiges Ausfallen etwa vorhandener Anteile von Kalk, Eisenoxyd, Tonerde und anderen Basen ver-

¹⁾ Bereitung s. Anhang

hindert¹⁾, oder indem man der Überführung der Phosphorsäure in jene Form eine Fällung als phosphormolybdänsaures Ammonium vor- ausgehen läßt. Man unterscheidet danach eine „Zitratmethode“ und eine „Molybdänmethode“. Der bei beiden Methoden schließlich erhaltene Niederschlag von phosphorsaurem Ammonium- magnesium wird auf einem Filter gesammelt und, da er in reinem Wasser etwas löslich ist, mit einer verdünnten Ammoniakflüssig- keit²⁾ so lange ausgewaschen, bis eine mit Salpetersäure angesäuerte Probe des Filtrats sich auf Zusatz von Silberlösung kaum noch trübt, sodann im Trockenschrank getrocknet, samt dem vorsichtig zusammengelegten Filter in einen gewogenen Tiegel gebracht, und zuerst sehr gelinde, dann bei schief gelegtem Tiegel stark geglüht, bis der Tiegelinhalt völlig weiß geworden. Schließlich glüht man 5 Minuten im Gebläse, läßt im Exsikkator erkalten und wägt.

Beim Glühen entweicht Ammoniak und Wasser³⁾, und es bleibt pyrophosphorsaures Magnesium zurück, dessen Betrag, mit dem Faktor 0,6379 multipliziert, die Menge Phosphorsäureanhydrid (P_2O_5) ergibt, welche in dem zur Fällung abgemessenen Anteile der wie oben hergestellten Lösung enthalten war.

A. Zitratmethode.

Zu 50 ccm der phosphorsäurehaltigen Lösung — 0,1 bis 0,2 g Phosphorsäureanhydrid enthaltend —, welche aufs genaueste mittels einer Pipette in ein Becherglas abgemessen worden sind, fügt man 50 ccm der nach Angabe des Anhangs bereiteten ammoniakalischen Lösung von zitronensaurem Ammon und tropfenweise 25 ccm der vorerwähnten Magnesiamischung⁴⁾ unter gleichzeitigem, unaus- gesetztem Umrühren, Alle Phosphorsäure fällt alsdann in Form eines weißen, kristallinischen Niederschlages von phosphorsaurem Ammonmagnesium aus. Die Magnesiamischung ist mittels einer Pipette langsam während des Rührens einzutropfeln, um zu ver- meiden, daß sich der entstehende Niederschlag an den Glaswan- dungen festsetzt.

Wenn Wasserleitung mit hinreichendem Druck zur Verfügung steht, so benutzt man sehr zweckmäßig zu diesem Umrühren ein mechanisches Rührwerk, wie es z. B. Fig. 143 darstellt, eine kleine, eiserne, mit der Wasserleitung durch Gummischlauch verbundene Turbine *A* und den durch Schnurantrieb um die Achse *b* sich drehen

1) Nach den Vereinbarungen des Verbandes landwirtschaftlicher Versuchsstationen im Deutschen Reiche ist für die Bestimmung der Phosphorsäure in allen Düngemitteln (Rohphosphat vorläufig ausge- schlossen), und zwar auch bei Schiedsanalysen dieses Verfahren allein zulässig.

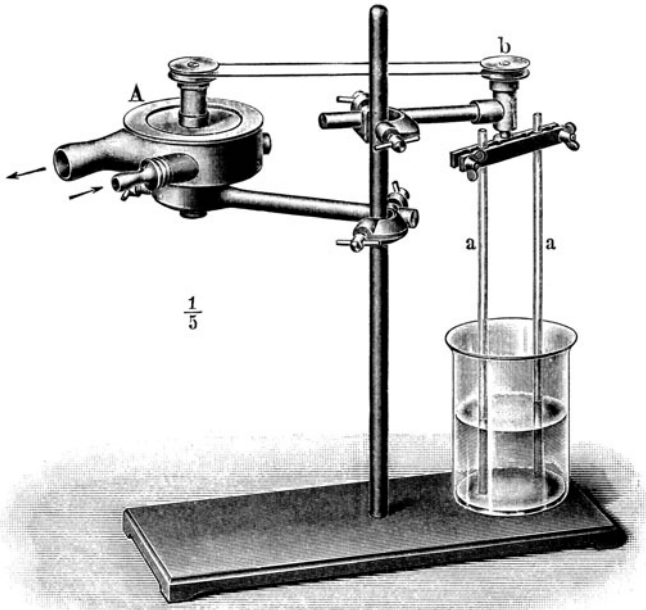
2) Ein Raumteil Ammoniak zu drei gleichen Teilen Wasser.

3) $2 (MgNH_4PO_4) = 2 NH_3 + H_2O + Mg_2P_2O_7$. (92)

4) Man kann beide Lösungen nacheinander oder vorher ge- mischt zufügen.

den gläsernen Rührstäben aa' . Es genügt dann ein halbstündiger ununterbrochener und schneller Gang des Rührwerks (etwa 250 Umdrehungen in der Minute), um vollständige Abscheidung des Niederschlags herbeizuführen, der dann nach einer Stunde abfiltriert

Fig. 143.



werden kann. Wo eine solche mechanische Vorrichtung fehlt, rührt man einige Minuten mittels eines Glasstabes und läßt das bedeckte Gefäß 12 Stunden stehen, bevor man die Filtration vornimmt. Diese selbst und die weitere Behandlung des Niederschlags erfolgt wie oben angegeben.

B. Molybdänmethode.

Die zur Analyse abgemessene, phosphorsäurehaltige Flüssigkeit, 25 bis 100 ccm (etwa 0,1 bis höchstens 0,2 g Phosphorsäure enthaltend), versetzt man, wenn sie nicht schon salpetersauer ist, zunächst mit wenig Ammoniak, dann mit Salpetersäure bis zur stark sauren Reaktion und fügt 100 bis 120 ccm einer nach Vorschrift bereiteten salpetersauren Lösung von molybdänsaurem Ammon (Molybdänlösung) hinzu, wodurch alle Phosphorsäure in Form eines schweren, gelben Niederschlags von phosphormolybdänsaurem Ammon, $(\text{MoO}_3)_2 \cdot \text{PO}_4(\text{NH}_4)_3 \cdot 2 \text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, gefällt wird, der Salpetersäure und Wasser in loser Bindung enthält. Man erwärmt

das Gemisch im Wasserbade bei etwa 50° C¹⁾ 3 Stunden lang, läßt völlig absitzen und prüft dann die klar über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit, ob die Fällung vollständig erreicht ist.

Zu diesem Zweck nimmt man mittels einer Pipette einen geringen Anteil der klaren Flüssigkeit, 1 bis 2 ccm, heraus, versetzt ihn im Reagenzröhrchen mit dem gleichen Volumen Molybdänlösung und erwärmt gelinde.

Entsteht eine gelbe Fällung, so war der ursprüngliche Zusatz von Molybdänlösung nicht genügend gewesen; man gießt die Probe verlustlos zurück, spült Reagenzrohr und Pipette sorgfältig nach, fügt noch 25 bis 30 ccm Molybdänlösung hinzu, erwärmt abermals eine halbe Stunde lang, läßt absitzen und prüft aufs neue.

Bleibt die Probe beim Erwärmen klar, so läßt man die gesamte Flüssigkeit sich abkühlen, filtriert nach mehreren Stunden durch ein kleines, glattes Filter und wäscht dieses samt dem Niederschlage mit einer 1 proz. Salpetersäure²⁾ so lange aus, bis 1 ccm des Waschwassers nach Zusatz von wenig Schwefelsäure und Alkohol keine Trübung mehr zeigt, die Reaktion auf Kalk mithin verschwunden ist. Ein fünfmaliges Auswaschen mit je 20 ccm wird immer genügen. Man hat dabei nicht nötig, das Glas, in dem die Fällung vorgenommen wurde, von dem Niederschlage zu reinigen, sondern man läßt die letzten Anteile darin, setzt demnächst das ausgewaschene Filter mit dem Niederschlage darüber und löst letzteren durch Aufgießen von wenig Ammoniak und heißem Wasser vollständig auf. Man muß so viel Ammoniak hinzufügen, daß auch der Niederschlag im Becherglase sich völlig löst. Nach sorgfältigem Auswaschen des Filters mit heißem Wasser (sieben- bis achtmal) fügt man Salzsäure zu dem noch warmen Filtrat, bis der neu entstehende, gelbe Niederschlag sich nur langsam wieder auflöst, kühlt sodann die Flüssigkeit durch Einstellen des Glases in kaltes Wasser auf Zimmertemperatur ab und fällt durch Hinzufügung von Magnesia-mischung die Phosphorsäure als phosphorsaures Ammoniummagnesium aus. Von dieser nach Vorschrift bereiteten Magnesia-mischung verwendet man 25 ccm, welche ganz langsam mittels der Pipette und unter Umrühren mit einem Glasstabe eingetröpfelt werden. Nach der Fällung fügt man $\frac{1}{3}$ Volum Ammoniakflüssigkeit hinzu, mischt tüchtig mit dem Glasstabe, läßt die Flüssigkeit 12 Stunden stehen und filtriert dann erst durch ein Filter von bekanntem Aschegehalt oder man benutzt, wie vorstehend unter A. beschrieben,

¹⁾ Eine höhere Temperatur ist vor allem bei salzsäurehaltigen Lösungen zu vermeiden, da die Mischung von Salzsäure und Salpetersäure lösend auf den Niederschlag einzuwirken vermag. Solche Lösungen dampft man am besten auf dem Wasserbade dreimal mit Salpetersäure zur Trockne und nimmt den Rückstand in salpetersäurehaltigem Wasser auf.

²⁾ Von einer Säure von 1,18 spez. Gew. (= 30 Proz.) gebraucht man 33 ccm auf 1 Liter Wasser.

ein mechanisches Rührwerk und kann dann nach halbstündigem ununterbrochenen Rühren und zweistündigem Stehen filtrieren. Die Filtration selbst und die weitere Behandlung des Niederschlags erfolgt nach obenstehender Vorschrift.

Was die Genauigkeit der beiden vorbeschriebenen Verfahren der Phosphorsäurebestimmung anbetrifft, so gelten sie für gleichwertig.

3. Bestimmung des Kalis.

Die hauptsächlichsten Kalidüngemittel sind die Kalisalze (siehe weiter unten), welche das Kalium im wesentlichen in drei verschiedenen Verbindungen: als schwefelsaures Kalium, als schwefelsaures Kaliummagnesium und als Chlorkalium enthalten. Die erste Form ist die wertvollste. Holzasche und Melasseschlempekohle enthalten das Kalium zum größten Teil als kohlen-saures Kalium, welches an Wert das schwefelsaure Salz noch übertrifft. Neben diesen beiden Verbindungen finden sich in der Schlempekohle auch geringe Mengen phosphorsaures und kieselsaures Kalium sowie Chlorkalium¹⁾.

Zur quantitativen Bestimmung des Kaliums in allen oben genannten Stoffen und Verbindungen führt man es entweder durch Platinchlorid in Kaliumplatinchlorid, ein Doppelsalz von Chlorkalium und Chlorplatin ($2 \text{KCl}, \text{PtCl}_4$), oder durch Überchlorsäure in Kaliumperchlorat, KClO_4 , über, bestimmt durch Wägung deren Menge und berechnet daraus den Kaliumgehalt der untersuchten Substanz. Dieser wird stets als Kaliumoxyd, Kali (K_2O), angegeben. Wenn das Kalium nicht bereits an Chlor gebunden war, so muß es vor dem Zusammenbringen mit dem Platinsalze oder der Überchlorsäure in die Chlorverbindung übergeführt werden.

Die Gegenwart von Natrium-, Calcium- und Magnesiumverbindungen in den Kalidüngern beeinträchtigt die Anwendbarkeit der Verfahren nicht, da einerseits deren Chloride mit Platinchlorid Doppelsalze, andererseits mit Überchlorsäure überchlorsaure Salze (Perchlorate) geben, welche in Alkohol löslich sind, während das Kaliumplatinsalz bzw. das Kaliumperchlorat darin unlöslich sind und durch diese Eigenschaft von jenen Verbindungen leicht und vollständig getrennt werden können. Auch das Baryumplatinchlorid ist in Alkohol löslich, doch spaltet es sich in solcher Lösung leicht in Platinchlorid und Chlorbaryum, welches letztere in Alkohol unlöslich ist und somit Anlaß geben kann, das Kaliumplatinchlorid zu verunreinigen und bei dessen Wägung unrichtige, zu hohe Beträge finden zu lassen. Die Anwesenheit von Baryumsalzen ist deshalb bei der chemischen Untersuchung der Kalisalze auszuschließen, ebenso die von Ammonsalzen, da das Ammonium-

¹⁾ Man vergleiche Abschnitt XII: Melasseschlempekohle.

platinchlorid gleich der entsprechenden Kaliumverbindung in Alkohol unlöslich ist, sowie von Schwefelsäure und von Phosphorsäure (bei phosphathaltigen Mischdüngern).

A. Fällung mit Platinchlorid.

Ein sehr genaues und allgemein anwendbares Verfahren ist bereits S. 313 bei der Bestimmung der Alkalien im Wasser angegeben. Es besteht in der Ausfällung der Schwefelsäure, Phosphorsäure, der Eisen-, Kalk- und Magnesiaverbindungen durch Barytwasser und darauf folgender Entfernung des überschüssigen Baryts usw. durch Ammoncarbonat, Filtration, Abdampfen und Glühen eines bestimmten Anteiles der Lösung, wonach in den hinterbleibenden reinen Alkalisalzen das Kalium durch Platinchlorid zu fällen übrig bleibt.

In der Praxis verwendet man bei Untersuchungen phosphorsäurefreier Düngesalze an Stelle dieses zeitraubenden Verfahrens gewöhnlich ein abgekürztes, welches die vorgenannten Fällungen umgeht, nur diejenige der Schwefelsäure durch Chlorbaryum vorsieht und im Filtrat direkt die Fällung mit Platinchlorid vornehmen läßt.

Von dem zu untersuchenden Salz werden 10 g in einem 500-ccm-Kolben in etwa 300 ccm heißen Wassers unter Zusatz einiger Kubikzentimeter Salzsäure¹⁾ gelöst; nach dem Erkalten wird zur Marke aufgefüllt, durchgeschüttelt und filtriert. 100 ccm (= 2 g) des Filtrats werden in einem 200-ccm-Kolben zum Sieden erhitzt und hierin die Schwefelsäure durch eben hinreichende Menge von Chlorbaryumlösung gefällt, bis durch weiteren tropfenweisen Zusatz in der klar über dem Bodensatz stehenden Flüssigkeit kein Niederschlag mehr erzeugt wird.

Ein erheblicher Überschuß an Chlorbaryum ist zu vermeiden²⁾. Die erkaltete Lösung wird auf 200 ccm gefüllt, gemischt und durch ein trockenes Filter in ein trockenes Glas filtriert. Vom Filtrat werden bei kaliärmeren Salzen 50 ccm (= 0,5 g), bei kali-reicheren Salzen 25 ccm (= 0,25 g) in einer kleinen Porzellanschale

¹⁾ Nach den Beschlüssen des Verbandes landwirtschaftlicher Versuchsstationen im Deutschen Reiche (Landwirtschaftliche Versuchsstationen 1898, 11 und 1899, 159) soll zur Bestimmung des Kalis in den Staßfurter Kalisalzen nur Wasser zur Lösung angewendet werden, der erhaltene Kaliumplatinchloridniederschlag ist sodann durch Auflösen in heißem Wasser von Verunreinigungen zu befreien und diese zu wägen.

²⁾ Man prüfe kleine Anteile des Filtrats in Reagenzröhren einmal mit Chlorbaryum, ein andermal mit Schwefelsäure. Sollte die Fällung mit Chlorbaryum noch nicht vollständig gewesen sein, so läßt sich das am einfachsten durch Zusatz einiger Kriställchen Chlorbaryums erreichen. Ist aber zuviel von diesem zugesetzt, so beseitige man mit wenigen Tropfen Schwefelsäure den zu großen Überschuß. In beiden Fällen muß noch einmal filtriert werden.

auf dem Wasserbade mit 10 ccm reiner Platinchloridlösung (= 1 g Platin) versetzt und die Lösung zur Trockne eingedampft. Hierauf läßt man erkalten und übergießt den Rückstand mit 5 bis 10 ccm Alkohol von 96 Raumprozenten, welcher nun, wie bereits oben bemerkt, die Doppelsalze des Platinchlorids mit Chlornatrium und den etwa noch vorhandenen Spuren von Chlormagnesium und Chlorcalcium löst, das Kaliumplatinchlorid aber ungelöst zurückläßt¹⁾.

Es muß für die Bildung dieser Doppelsalze stets ein Überschuß an Platinchlorid vorhanden sein, der Abdampfungsrückstand, wie auch der zuerst zugefügte Alkohol tief gelb erscheinen. Ist der Rückstand hellgelb, oder bleibt der zugesetzte Alkohol farblos, so war zu wenig Platinchlorid verwendet, die Bestimmung ist dann zu wiederholen. Der Rückstand wird in der Schale mittels eines kleinen Mörserpistills ganz fein zerrieben, wodurch man die Lösung der neben dem Kaliumplatinchlorid vorhandenen Doppelsalze sehr beschleunigt; nach Zufügung einiger weiterer Kubikzentimeter Alkohol und 15 Minuten langem Stehen gießt man die Flüssigkeit auf ein kleines, mit Alkohol befeuchtetes, vorher getrocknetes und gewogenes Filter, wobei man Sorge trägt, daß die zuerst aufgegossenen Anteile den Rand des Filters nicht erreichen, rührt den Rückstand wiederholt in der Schale mit je 20 bis 25 ccm 96proz. Alkohol durch und spült ihn schließlich mit Hilfe einer Alkoholspritzflasche (Fig. 94 auf S. 245) ohne Verlust in das Filter zusammen, welches in sparsamer Weise mit kleinen Anteilen desselben Alkohols vollständig ausgewaschen wird. Filter und Inhalt werden nach oberflächlichem Abtrocknen vorsichtig in ein Filtertrockenglas übertragen, bei etwa 120° C im Trockenschrank getrocknet, wozu ½ Stunde genügt, und nach dem Erkalten im Exsikkator gewogen. Der Unterschied gegen die erste Wägung entspricht der Menge des Kaliumplatinchlorids, woraus durch Multiplikation mit dem Faktor 0,1938 die in dem verwendeten Anteil der Lösung enthaltene Menge Kali sich berechnet²⁾. Ist Anlaß vorhanden, auf Verunreinigungen zu prüfen, so bringt man dann das Filter in den Trichter zurück, löst den Niederschlag durch kleine Mengen heißen Wassers vollständig auf, wäscht das Filter, auf dem etwaige Verunreinigungen des Niederschlags zurückbleiben, sorgfältig mit Wasser aus, trocknet wieder bei 120° C und wägt es in dem benutzten Filtertrockengläse zurück.

Beispiel 112. 10,0 g Kalisalz sind abgewogen und gaben nach vorstehender Behandlung 500 ccm Lösung. 100 ccm = 2,0 g Salz

¹⁾ Das Natriumplatinchlorid ist in entwässertem Zustande in Alkohol leichter löslich als in wasserhaltigem, man dampft aus diesem Grunde bis zur Trockne ein.

²⁾ Aus dem Kaliumplatinchlorid, sowie den alkoholischen Filtraten davon, kann das Platin wieder gewonnen werden (s. unter Platinchlorid im Anhang II).

sind, wie oben angegeben, mit Chlorbaryum gefällt und auf 200 ccm gefüllt; 50 ccm des Filtrats hiervon (= 0,5 g) sind mit Platinchlorid versetzt und lieferten nach dem letzten Trocknen folgendes Ergebnis:

Glas + Filter + Platinsalz	24,1411 g,
Glas + Filter	23,7501 g.
mithin reines Kaliumplatinchlorid . .	0,3910 g.

Nach Multiplikation dieser Zahl mit dem Faktor 0,1938 ergibt sich $0,3910 \times 0,1938 = 0,0758$ g Kali (K_2O) in 0,5 g Salz, mithin 15,16 Proz.

B. Fällung mit Überchlorsäure.

10 g der Substanz werden in einem 500-ccm-Kolben in etwa 200 bis 300 ccm heißen Wassers unter Zugabe von etwas Salzsäure gelöst und so lange mit Chlorbaryumlösung versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht¹⁾. Nach dem Erkalten füllt man zur Marke, schüttelt und filtriert durch ein trockenes Filter in ein trockenes Glas. Vom Filtrat werden 25 ccm (= 0,5 g) auf dem Wasserbade in einer kleinen Porzellan- oder Glasschale zur Trockne eingedampft, der Rückstand wird in etwas Wasser gelöst, mit der $1\frac{1}{2}$ -fachen Menge der zur Zersetzung aller Salze nötigen Menge von Überchlorsäure, also etwa 5 bis 10 ccm einer 20proz. Säure (spez. Gew. 1,125), auf dem Wasserbade so weit verdampft, bis sich weiße Nebel von Überchlorsäure entwickeln. Der erkaltete Rückstand wird zuerst mit etwa 20 ccm 96proz. Alkohols, dem 0,2 Proz. Überchlorsäure (1 ccm der 20proz. Säure auf 100 ccm Alkohol) zugesetzt sind, verrührt, ohne die Kaliumperchloratkristalle zu zerstören; dann dekantiert man durch ein getrocknetes und gewogenes Filter, bringt den Niederschlag darauf und wäscht zunächst mit dem gleichen Alkohol, dann mit reinem Alkohol von 96 Proz. sorgfältig aus. Das gesamte Filtrat soll etwa 75 ccm betragen. Nach dem Trocknen im Trockenschrank wird das Filtrat wieder gewogen und das Mehrgewicht an Kaliumperchlorat durch Multiplikation mit 0,3400 auf Kaliumoxyd umgerechnet.

¹⁾ Ein Überschuß an Chlorbaryum ist hier weniger schädlich als bei der vorhergehenden Methode, da das Baryumperchlorat in Alkohol leicht löslich ist.

²⁾ Das Filtrat muß selbstverständlich durchaus klar laufen. Nicht selten treten beim Auswaschen leichte Trübungen ein, welche vermieden werden, wenn das erste Filtrat beiseite gesetzt wird, ehe man mit dem Auswaschen mit reinem Alkohol beginnt.

Ausführung der Untersuchungen.

1. Blut-, Fleisch-, Horn- und Ledermehl, Fischguano, Wollstaub.

Das Blutmehl besteht aus dem in den großen Schlachthäusern entfallenden, mit Gipszusatz eingetrockneten Blut, Fleischmehl aus unter hohem Druck gedämpften, getrockneten und gemahlene Fleischabfällen und Körpern verendeter Tiere, die gemahlene Abfälle der Lederfabrikation geben das sehr langsam im Boden sich zersetzende und dementsprechend nur in geringem Maße nutzbar werdende Ledermehl. Fischguano ist ein Abfallerzeugnis von der Stockfischbereitung und sonstigen Fischereibetrieben. Es zeichnen sich diese Düngemittel durch einen hohen Stickstoffgehalt aus, welcher auch der wertbestimmende Bestandteil ist. Die meisten enthalten daneben geringe Menge Phosphorsäure und Kali, deren Bestimmung indessen selten gefordert wird.

A. Bestimmung des Wassergehaltes.

10,0 g werden im Messingschälchen (Fig. 54, S. 132) 2 bis 3 Stunden bei 105° C im Trockenschrank erhitzt. Der Gewichtsverlust wird als Wassergehalt angegeben.

B. Bestimmung des Stickstoffs.

Es werden dazu 1,0 bis 1,5 g nach Kjeldahl mit Schwefelsäure nach I., A., S. 435 verbrannt.

C. Bestimmung der Phosphorsäure.

In einem etwa 300 ccm fassenden Kochkolben übergießt man 5,0 g Substanz mit 50 ccm Königswasser¹⁾, fügt, wenn Aufschäumen stattfindet, eine kleine Menge Paraffin hinzu, erhitzt langsam zum Kochen und hält die Flüssigkeit eine halbe Stunde lang bei dieser Temperatur. Nach dem Erkalten spült man die Lösung verlustlos in einen 500-ccm-Kolben (etwa vorhandener Sand und Ton bleiben unberücksichtigt), füllt mit Wasser bis zur Marke, mischt und filtriert durch ein ungenäßtes Faltenfilter in ein trockenes Glas.

¹⁾ 3 Raumteile Salzsäure vom spez. Gew. 1,12 und 1 Raumteil Salpetersäure vom spez. Gew. 1,25.

50,0 ccm dieser Lösung (= 0,5 g Substanz) werden zur Fällung abgemessen und nach 2., A. oder B., S. 449 und 450, weiter behandelt.

D. Bestimmung von Sand und Ton.

Bei auffällig niedrigem Stickstoffgehalt kann die Bestimmung des Sandes und Tones notwendig werden, um etwaige Verunreinigungen mineralischer Art aufzudecken. Man verascht 5,0 g im Tiegel, erwärmt die erhaltene Asche mit etwas Salpetersäure und Wasser und filtriert den unlöslichen Rückstand ab. Ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen, stellt er die vorhandene Menge von Sand und Ton dar.

2. Kalkstickstoff. Stickstoffkalk.

Der Kalkstickstoff wird nach dem Verfahren von Frank und Caro durch Bindung des atmosphärischen Stickstoffs beim Überleiten über feingepulvertes, weißglühendes Calciumcarbid dargestellt¹⁾. Es entsteht dabei Calciumcyanamid, welches unter obigen Namen als grauschwarzes, staubtrockenes Pulver in den Handel gebracht wird.

Setzt man nach einem abgeänderten Verfahren dem Calciumcarbid vor dem Erhitzen eine gewisse Menge Chlorcalcium zu, so erfolgt die Stickstoffbindung demnächst leichter und auch bei niedrigerer Temperatur. Man erhält eine gesinterte Masse, welche nach dem Erkalten zu feinem Pulver gemahlen wird und den Namen Stickstoffkalk führt.

Aus dem Kalkstickstoff spaltet sich im Boden durch die Tätigkeit von Mikroorganismen der Stickstoff in Form von Ammoniak ab²⁾.

Feuchter Kalkstickstoff entwickelt dauernd ein nach Ammoniak riechendes Gas, so daß in feuchten Präparaten leicht Stickstoffverluste eintreten können.

Als wertbestimmenden Bestandteil besitzen beide Fabrikate etwa 18 bis 20 Proz. Stickstoff und enthalten neben reichlichem Vorhandensein von Ätzkalk wechselnde Mengen von Kohlenstoff, Kieselsäure und anderen unerheblichen Stoffen.

Die Bestimmung des Stickstoffs erfolgt nach der Kjeldahl-Methode. Man verwendet 1,0 g der feingepulverten und gut gemischten Probe, 30 ccm Phosphorsäureanhydrid-Schwefelsäure und erhitzt nach Zusatz von einem Tropfen Quecksilber etwa 3 Stunden lang. Die weitere Behandlung folgt genau den Vorschriften unter 1., A., S. 435.

¹⁾ CaC_2 (Calciumcarbid) + 2 N
= CaCN_2 (Calciumcyanamid) + C. (93)

²⁾ Wahrscheinlich nach Gleichung
 $\text{CaCN}_2 + 3 \text{H}_2\text{O} = \text{CaCO}_3 + 2 \text{NH}_3$. (94)

Da beim Übergießen der Stoffe mit der konzentrierten Säure sich etwas Stickstoff abzuspalten scheint, verfährt man besser in der Weise, daß man 1 g mit 30 ccm eines erkalteten Gemisches gleicher Raumteile reiner Schwefelsäure und Wasser übergießt und dann weiter wie angegeben verfährt¹⁾.

3. Knochenmehl.

Als „Knochenmehl“ ist nur dasjenige Mehl zu bezeichnen, welches aus fabrikmäßig gereinigten Knochen oder Teilen derselben ohne jeden anderweitigen Zusatz und nur unter Entnahme von Fett und Leim hergestellt ist.

Unter fabrikmäßiger Reinigung der Knochen ist zu verstehen das sorgfältige Aussondern von Hufen, Klauen, Hörnern und anderen Hornteilen, von Wolle sowie anderen Beimengungen nicht tierischen Ursprungs²⁾.

Den Wert eines Knochenmehls bedingt sein Gehalt an Phosphorsäure und Stickstoff, daneben die größere oder geringere Feinheit seiner mechanischen Zerteilung.

„Entleimte“ Knochenmehle enthalten weniger Stickstoff und mehr Phosphorsäure als „rohe“ oder „gedämpfte“³⁾. Die Phosphorsäure ist im unlöslichen Zustande vorhanden. Das sogenannte aufgeschlossene Knochenmehl ist ein Superphosphat und wird nach den bezüglichen Vorschriften (unter 6., S. 463) analysiert.

Schüttelt man ein reines Knochenmehl in einem Reagenzrohr mit Chloroform, so müssen alle Bestandteile desselben zu Boden sinken; minderwertige Beimischungen, wie Hornmehl, Ledermehl und dergleichen, bleiben wegen ihres geringen spezifischen Gewichtes an der Oberfläche der Flüssigkeit und können auf diese Weise erkannt und getrennt werden.

A. Bestimmung der Feuchtigkeit.

10,0 g werden in üblicher Weise bei 105° C 2 bis 3 Stunden getrocknet.

B. Bestimmung des Stickstoffs.

Man verbrennt 1,5 g nach dem Verfahren von Kjeldahl.

¹⁾ Dinslage, Chemiker-Zeitung 1911, S. 1045.

²⁾ Landwirtschaftliche Versuchsstationen 37, 28 (1890).

³⁾ Die entleimten Knochenmehle enthalten 1 bis 3 Proz. Stickstoff und 24 bis 30 Proz. Phosphorsäure, die gedämpften 3 bis 5 Proz. Stickstoff und 19 bis 25 Proz. Phosphorsäure.

C. Bestimmung der Phosphorsäure, sowie des Sand- und Tongehaltes.

10,0 g werden zuerst im bedeckten, dann im schräg gelegten Platintiegel (Fig. 111, S. 284) unter Luftzutritt bei gelinder Hitze verascht. Die in eine Porzellanschale gespülte Asche, mit Salpetersäure erwärmt, hinterläßt einen unlöslichen Rückstand von Sand und Ton, welcher abfiltriert, geglüht und gewogen wird. Man filtriert in einen 500-ccm-Kolben, läßt erkalten, verdünnt Filtrat und Waschwasser bis zur Marke und bestimmt in 25 ccm Flüssigkeit (= 0,5 g Knochenmehl) den Gehalt an Phosphorsäure nach 2., S. 446.

Handelt es sich um die Bestimmung der Phosphorsäure allein, so löst man die Asche gleich in dem 500-ccm-Kolben, füllt nach dem Erkalten mit Wasser bis zur Marke, filtriert durch ein Faltenfilter in ein trockenes Glas und fällt die Phosphorsäure im Filtrat wie oben.

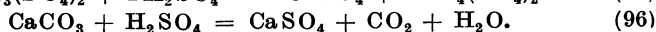
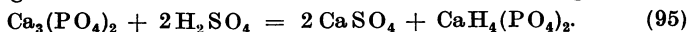
4. Knochenkohle und deren Abfall, Knochenasche, präzipitierte Phosphate (Präzipitate), Rohphosphate.

Alte, zu den Zwecken der Zuckerfabrikation usw. unbrauchbar gewordene Knochenkohle und der im Fabrikbetriebe sich ergebende Abfall derselben dienen zur Darstellung der sogenannten Knochenkohlen-superphosphate. Das Rohmaterial ist um so wertvoller, je mehr phosphorsaures und je weniger kohlen-saures Calcium es enthält, da das letztere die zum Aufschließen erforderliche Säuremenge ohne Nutzen für das darzustellende Fabrikat vergrößert¹⁾.

Die Knochenasche gewinnt man in Südamerika durch Verbrennung der Knochen und sonstiger tierischer Abfälle, welche bei dem Mangel an Holz in den dortigen großen Schlächtereien als Brennmaterial benutzt werden.

Die gefällten oder präzipitierten Phosphate (Präzipitate) werden in chemischen und Leimfabriken dargestellt, indem man aus der durch Salzsäure aus gemahlene[n] Knochen ausgezogenen Phosphor-

¹⁾ Die Menge der zum Aufschließen von Knochenkohle erforderlichen Menge Schwefelsäure berechnet sich nach den Zersetzungsformeln:



Danach sind auf je 1 Tl. Phosphat 0,632 Tle. Schwefelsäure und auf je 1 Tl. Carbonat der Knochenkohle 0,980 Tle. Schwefelsäure zum völligen Aufschließen zu verwenden. Die hieraus sich berechnende Gesamtmenge von Schwefelsäure (H_2SO_4) ist dann noch auf die dem Gehalt an H_2SO_4 entsprechende Menge derjenigen Schwefelsäure des Handels umzurechnen, welche zum Aufschließen benutzt werden soll.

säurelösung durch Zusatz von Kalkmilch phosphorsauren Kalk ausfällt oder „präzipitiert“. Rohphosphate, wie Florida-, Karolina-phosphat und ähnliche, Baker-, Mejillones-, Curacao-, Jarvis-, Malden-Guanos u. dgl., Apatite, Phosphorite und Koprolithen, sind phosphorsaure Kalke mineralischer Natur, welche sich fertig gebildet vorfinden und zum größten Teil aus überseeischen Plätzen eingeführt werden.

Man bestimmt, wenn nötig, die Feuchtigkeit, sonst nur die Phosphorsäure; bei Knochenkohle und Knochenasche auch das kohlen saure Calcium. Vor der Bestimmung der Phosphorsäure ist unter allen Umständen etwa vorhandene Kieselsäure abzuscheiden. Stickstoff ist in allen diesen Stoffen gar nicht oder nur in so geringen Mengen enthalten, daß sie auf die kaufmännische Bewertung keinen Einfluß üben.

A. Bestimmung der Feuchtigkeit.

10,0 g werden im Filtriertrockengläse 2 bis 3 Stunden bei 110° C, Knochenkohle bei 140° C getrocknet. Von feuchtem Knochenkohlenabfall oder sogenanntem Knochenkohlschlamm trocken man außerdem eine größere Menge, bestimmt darin den ihr verbliebenen Rest von Feuchtigkeit, verwendet davon zur Analyse und berechnet die Analysenergebnisse demnächst auf den ursprünglichen Wassergehalt.

B. Bestimmung der Phosphorsäure.

Die Auflösung des Phosphats geschieht nach der Vorschrift unter 1. C. (S. 456): durch halbstündiges Kochen von 5,0 g mit 50 ccm Königswasser. Die Mineralphosphate müssen dazu überaus fein gepulvert sein.

Zu starkes Aufschäumen (bei Gegenwart von viel kohlen saurem Kalk) dämpft man durch Zusatz einiger Tropfen Äther, zu heftige Entwicklung der roten Dämpfe von Stickstoffdioxid hält man, wenn ein Übersteigen befürchtet werden muß, durch ganz wenig Paraffin in den erforderlichen Grenzen.

Nach dem Erkalten gießt man die Flüssigkeit in einen 500-ccm-Kolben, spült sorgfältig nach, füllt bis zur Marke auf, mischt und filtriert durch ein ungenäßtes Faltenfilter in ein trockenes Glas.

Ist auf Kieselsäure Rücksicht zu nehmen, wie bei allen Mineralphosphaten, so verdampft man 200 ccm des Filtrats (= 2,0 g Substanz) in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade, bis der Rückstand staubtrocken erscheint und keine sauren Dämpfe mehr entweichen. Nach dem Erkalten durchfeuchtet man den Rückstand mit einigen Tropfen Salzsäure, fügt nach etwa 15 Minuten heißes Wasser hinzu, erwärmt etwas und spült den Gesamtinhalt der Schale verlustlos in einen 200-ccm-Kolben. Nach dem Erkalten mischt man und filtriert durch ein ungenäßtes Faltenfilter, auf

dem die durch die vorstehende Behandlung unlöslich gewordene Kieselsäure zurückbleibt, in ein trockenes Glas. In 50 ccm des Filtrats = 0,5 g Substanz fällt man dann die Phosphorsäure nach 2., S. 446.

Der Betrag des schließlich erhaltenen pyrophosphorsäuren Magnesiums, mit dem Faktor 0,6379 multipliziert, gibt die entsprechende Menge Phosphorsäureanhydrid, mit 1,3932 die entsprechende Menge des dreibasischen Calciumphosphats an.

C. Bestimmung des kohlen sauren Kalkes.

Sie wird unter Verwendung von 2 bis 4 g mittels des Geißler'schen Apparates (Fig. 113, S. 306) ausgeführt.

5. Thomasschlacke (Thomasmehl).

a) Bestimmung der Gesamtphosphorsäure.

1. Schwefelsäureverfahren. Von dem in feinpulverigem Zustande in den Handel gebrachten Mehle werden 10,0 g abgewogen, in einem dünnwandigen 500-ccm-Kolben mit einigen Kubikzentimetern verdünnter Schwefelsäure (1 Tl. Schwefelsäure, 2 Tle. Wasser) aufgeschlemmt, unter Umschwenken mit 50 ccm konzentrierter Schwefelsäure übergossen und so lange gekocht, bis die ganze Masse dickflüssig wird und starkes Stoßen eintritt. Ohne die ausgeschiedenen Flocken von Kieselsäure zu beachten, füllt man nach dem Erkalten sehr vorsichtig und allmählich mit Wasser bis zur Marke, mischt gut und filtriert durch ein unbenetztes Faltenfilter in ein trockenes Gefäß. In 50 ccm des klaren Filtrats, = 1,0 g Thomasmehl, wird alsdann nach der Zitratmethode (S. 449) die Phosphorsäure gefällt und, wie dort angegeben, bestimmt.

2. Salzsäureverfahren. 10 g der feingepulverten Substanz werden in einer Porzellanschale mit etwa 100 ccm konzentrierter reiner Salzsäure übergossen, auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und die Schale mit Rückstand 2 Stunden lang im Trockenschranke auf etwa 120° C erhitzt. Nach dem Erkalten nimmt man den Rückstand von heißem Wasser und etwas Salpetersäure auf, spült in einen ½-Liter-Kolben, füllt mit Wasser zur Marke auf, schüttelt um und filtriert. In 50 ccm des Filtrats bestimmt man die Phosphorsäure nach der Zitratmethode wie vorhin.

b) Bestimmung der im Boden wirksamen (zitronensäurelöslichen) Phosphorsäure.

Während starke Säuren, wie die Schwefelsäure bei a), die Gesamtmenge der Phosphorsäure in Lösung führen, so vermag man, nach Wagner, durch Einwirkung sehr verdünnter Säuren auf Thomasmehl die im Boden wirksam werdende Phosphorsäure allein

in wässrige Lösung zu bringen. Man benutzt dazu eine zwei-prozentige Lösung von Zitronensäure und bezeichnet danach, wie schon S. 447 ausgeführt, den betreffenden, im Boden wirksamen Anteil als „zitronensäurelösliche“ Phosphorsäure.

Man verfährt folgendermaßen:

5 g Thomasphosphatmehl bringt man in einen 500-ccm-Kolben, welcher, um ein Zusammenballen des Mehles zu verhüten, mit 1 ccm Alkohol beschickt war, und füllt mit einer 2proz. Zitronensäurelösung bei Normaltemperatur bis zur Marke auf. Nach Schluß der Flasche mit einem Gummistopfen wird dieselbe 30 Minuten lang geschüttelt¹⁾, worauf man den Inhalt sofort filtriert.

Vor Ausführung der Phosphorsäurefällung in diesem zitronensauren Auszuge, welche nach der Methode von Böttcher vorgenommen wird, hat man nach einem von Kellner²⁾ angegebenen Verfahren zu prüfen, ob ein Thomasmehl vorliegt, welches wegen eines außergewöhnlich hohen Gehaltes an Kieselsäure deren vorherige Abscheidung erfordert oder ob letztere unterlassen werden kann.

Diese Vorprüfung geschieht folgendermaßen: 50 ccm des zitronensauren Auszuges werden mit 50 ccm einer ammoniakalischen Zitratlösung³⁾ ungefähr 1 Minute lang gekocht und dann 5 bis 10 Minuten beiseite gestellt. Ist ein die Böttchersche direkte Fällung störender Gehalt an löslicher Kieselsäure vorhanden, so scheidet sich aus der Lösung ein in Salzsäure nicht völlig auflösbarer Niederschlag aus. Stellt sich diese Reaktion ein oder bleibt sie zweifelhaft, so ist die Kieselsäure vor Ausfällung der Phosphorsäure, wie nachstehend, abzuscheiden.

Abscheidung der Kieselsäure. 100 ccm des zitronensauren Auszuges werden unter Zusatz von 7,5 ccm Salzsäure von 1,12 spez. Gew. auf dem Wasserbade zu einem nicht mehr nach Salzsäure riechenden Sirup eingedampft (nicht weiter), der Abdampfrückstand wird noch heiß mit 1,5 bis 2,0 ccm obiger Salzsäure gründlich verrührt und mit Wasser verlustlos in einen 100-ccm-Kolben gespült. Nach dem Erkalten wird zur Marke aufgefüllt und filtriert.

50 ccm dieses Filtrats, oder, falls die Abscheidung der Kieselsäure nicht erforderlich war, 50 ccm des wie oben dargestellten zitronensauren Auszuges versetzt man in einem Becherglase mit 50 ccm einer besonderen, für diesen Zweck bereiteten zittrathaltigen Magnesiummischung [Kellner-Böttchersche Lösung⁴⁾] und rührt

¹⁾ Nach einer unter den landwirtschaftlichen Versuchsstationen vereinbarten Methode soll dies Schütteln mit einem Rotierapparat geschehen, der 30 bis 40 Umdrehungen in der Minute macht. (Landwirtschaftliche Versuchsstationen 47, 160.)

²⁾ Chem.-Ztg. 1902, 26, 1151.

³⁾ 110 g Zitronensäure, 400 g Ammoniak von 24 Proz. (spez. Gew. 0,91) mit Wasser zu 1000 ccm aufgefüllt.

⁴⁾ Siehe Anhang.

den entstehenden Niederschlag mittels einer mechanischen Vorrichtung, Fig. 143, S. 450, eine halbe Stunde lang aus. Unmittelbar darauf wird filtriert. Der Niederschlag von phosphorsaurem Ammonmagnesium enthält, nach dieser Vorschrift behandelt, keine Kieselsäure, welche namentlich bei längerem Stehen der Flüssigkeit demselben sich leicht beimischt; seine weitere Behandlung erfolgt nach 2., S. 449.

Der Glührückstand, mit dem Faktor 0,6379 multipliziert, ergibt den Gehalt an „zitronensäurelöslicher Phosphorsäure“ in 0,5 g des verwendeten Thomasmehles¹⁾.

6. Superphosphate.

Die Superphosphate oder aufgeschlossenen Phosphate enthalten als wertbestimmenden Bestandteil zunächst wasserlösliche Phosphorsäure (einbasisch-phosphorsaurer Kalk), die aus stickstoffhaltigen Rohstoffen oder mit Zusätzen stickstoffhaltiger Stoffe, wie schwefelsaurem Ammon oder Chilesalpeter, hergestellten zugleich auch einen wertvollen Stickstoffgehalt. Sie werden in der Regel nach den zu ihrer Darstellung benutzten Rohstoffen benannt. (Aufgeschlossener Peruguano, aufgeschlossenes Knochenmehl, Knochenkohlen-superphosphat, Ammoniak-superphosphat, Ammoniak-Salpeter-superphosphat usw.) Die sogenannten Doppelsuperphosphate, welche bis zu 40 Proz. wasserlöslicher Phosphorsäure enthalten, werden durch ein besonderes Fabrikationsverfahren hergestellt, bei welcher man zum Aufschließen der Rohphosphate, anstatt der sonst benutzten Schwefelsäure, Phosphorsäure benutzt.

Ein mangelhaftes Aufschließen läßt größere oder geringere Mengen unlöslicher Phosphorsäure in den Fabrikaten zurück, über deren Bestimmung bereits oben, S. 448, das Nötige gesagt wurde.

Zum Abwägen der bisweilen feuchten und stark sauren Superphosphate benutzt man nicht das gewöhnliche Tariertblech, sondern zweckmäßiger ein Tarierglas, Fig. 144. Es hat den Vorzug, daß es von der sauren Substanz nicht angegriffen wird; es ist leicht und hat ein unveränderliches Taragewicht.

Fig. 144.



¹⁾ Je feiner die Mahlung der Thomasschlacke, je größer ist der Betrag an Phosphorsäure, der durch die Zitronensäure in Lösung geht. Aus diesem Grunde ist für den Fabrikanten, der, wie üblich, nach dem Gehalt an „zitronensäurelöslicher Phosphorsäure“ verkauft, die Herstellung feinsten Mehles eine Notwendigkeit geworden, so daß die früher geforderte Garantie einer bestimmten Menge Feinmehles wegfallen durfte. Aus diesem Grunde ist auch im Laboratorium eine weitere Zerkleinerung, als wie die Handelsware sie aufweist, nicht erforderlich. (Landwirtschaftliche Versuchsstationen 47, 164.)

I. Reine Superphosphate.

Einfache Superphosphate werden gewöhnlich mit einem garantierten Phosphorsäuregehalt von 16 bis 18 Proz. verkauft.

A. Bestimmung des Wassergehaltes.

10,0 g Superphosphat werden, am besten in einem Filtertrockenglase, Fig. 106, S. 258, 3 Stunden lang im Trockenschranke bei 100° C erhitzt, der Gewichtsverlust gilt als Feuchtigkeit und wird in bekannter Weise auf Prozente berechnet.

B. Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure.

20,0 g Superphosphat werden auf dem Triererglase abgewogen und mit Hilfe eines weithalsigen Glastrichters (mit kurzem Röhrenansatz) in einen Literkolben gespült. Man fügt noch so viel Wasser hinzu, daß der Kolben 800 ccm enthält¹⁾, setzt einen gut schließenden Glas- oder Gummistopfen auf und schüttelt ununterbrochen und kräftig 30 Minuten lang.

Sind derartige Bestimmungen häufiger vorzunehmen, so bedient man sich einer Schüttelmaschine, wie sie zu diesem Zwecke mehrfach konstruiert worden, und entweder mit Hand oder durch kleine Motoren — Heißluftmaschinen oder kleine, durch die Wasserleitung oder Elektrizität bewegte Turbinen — zu betreiben sind.

Nach Ablauf der angegebenen Zeit öffnet man den Kolben vorsichtig, spült den Stopfen in die Flasche ab, füllt mit Wasser bis zur Marke, mischt und filtriert durch ein ungenäßtes Faltenfilter in eine trockene oder in eine mit dem Filtrat mehrmals ausgespülte Flasche.

In 50 ccm (= 1,0 g Substanz) des klaren Filtrats bestimmt man die Phosphorsäure nach S. 449 oder 450.

Die Lösungen von Doppelsuperphosphaten müssen vor der Fällung der Phosphorsäure kurze Zeit mit Salpetersäure gekocht werden, um etwa vorhandene Pyrophosphorsäure in Ortho- oder dreibasische Phosphorsäure umzuwandeln. Bei sonst gleicher Behandlung verwendet man von dem erhaltenen Filtrat, des hohen Gehaltes an Phosphorsäure wegen, nicht 50,0, sondern nur 25,0 ccm (= 0,5 g Substanz), verdünnt mit etwa 75 ccm Wasser und kocht nach Zusatz von 10 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,42) etwa 15 Minuten lang.

Die stark saure Flüssigkeit versetzt man mit Ammoniak, bis die Reaktion nur noch schwach sauer ist, und verfährt dann nach 1., S. 449 u. f.

¹⁾ Man gibt den Kolben zu diesem Behufe zweckmäßig eine entsprechende Marke.

C. Bestimmung der unlöslichen Phosphorsäure.

(Gesamtphosphorsäure.)

5,0 g Superphosphat werden in einem Kochkolben mit 50 ccm Königswasser genau nach den diesbezüglichen Vorschriften unter I. C., S. 456, eine halbe Stunde lang gekocht, wodurch der unlöslich gebliebene Rest der Phosphorsäure aufgeschlossen wird. Nach dem Erkalten bringt man die Flüssigkeit samt dem Rückstande in einen 500-ccm-Kolben, spült sorgfältig nach, füllt bis zur Marke, mischt und filtriert durch ein ungenäßtes Faltenfilter in eine trockene Flasche. In 50,0 ccm des Filtrats (= 0,5 g Substanz) bestimmt man die Phosphorsäure. Der so erhaltene Zahlenwert ist der Ausdruck für den Gesamtgehalt an Phosphorsäure in der untersuchten Substanz und wird, wenn verlangt, als „Gesamtphosphorsäure“ aufgeführt.

Der Mehrbetrag an Prozenten Phosphorsäure, welchen diese Bestimmung gegen die der wasserlöslichen Phosphorsäure in derselben Substanz, unter B., ergab, wird als unlösliche Phosphorsäure angegeben.

II. Ammoniak-Superphosphate.

Das gewöhnliche Mischungsverhältnis von Ammoniakstickstoff und Phosphorsäure in diesen Düngemitteln ist 8:8 oder 9:9, zuweilen 5:10 oder auch 5:8.

A. Bestimmung des Wassergehaltes.

Sie erfolgt nach I. A.

B. Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure.

Sie erfolgt nach I. B. unter Anwendung von 50 ccm (1,0 g Substanz).

C. Bestimmung des Stickstoffs.

Man mißt von der bei B. erhaltenen Lösung bei hohem Gehalt an Stickstoff 100 ccm (= 2 g), bei niedrigem 200 ccm (= 4 g) in einem Destillationskolben und verfährt nach S. 440.

III. Salpeter-Superphosphate.

Das gewöhnliche Mischungsverhältnis zwischen Salpeterstickstoff und Phosphorsäure ist auch hier 8:8, 9:9 oder 5:10.

A. Bestimmung des Wassergehaltes.

Sie erfolgt nach I. A.

B. Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure.

Sie erfolgt nach I. B. unter Anwendung von 50 ccm (= 1 g Substanz).

C. Bestimmung des Stickstoffs.

a) Nach Schlösing. Man verfährt nach S. 441.

Die „Normal-Salpeterlösung“, von welcher je 5,0 ccm annähernd 100 ccm Stickstoffoxydgas bei der Zersetzung liefern, wird nach S. 444 durch Auflösung von 33,0 g reinen, trockenen Natronsalpeters (mit 16,48 Proz. Stickstoff) zu 500 ccm Flüssigkeit hergestellt.

Dementsprechend wägt man von einem Düngergemisch mit etwa 8 Proz. Salpeterstickstoff ebenfalls 33,0 g ab, spült in einen 500-ccm-Kolben, füllt nach erfolgter Lösung des Salpeters mit Wasser bis zur Marke¹⁾, mischt und filtriert durch ein ungenäßtes Filter in ein trockenes Glas.

Vom Filtrat verwendet man doppelt so viel wie oben, also 10,0 ccm, zur Zersetzung und hat dann das Schlußergebnis durch 2 zu dividieren.

Würde das Düngergemisch nur etwa 4 Proz. Salpeterstickstoff enthalten, so bringt man die doppelte Menge Substanz, also 66,0 g, zu 500 ccm und zersetzt je 10,0 ccm des Filtrats. In diesem Falle ist die erhaltene Zahl natürlich um das Vierfache zu hoch, also durch 4 zu dividieren.

Fehlen Gehaltsangaben, so müssen Vorversuche mit je 5,0 ccm Filtrat die nötige Gewißheit schaffen.

b) Nach Devarda. Man verfährt nach S. 445 und verwendet von dem bei B. erhaltenen Filtrat 100 ccm (= 2 g) oder 50 ccm (= 1 g) je nach der Menge des vorhandenen Salpeterstickstoffs.

IV. Ammoniak-Salpeter-Superphosphate.

Das Mischungsverhältnis zwischen Ammoniakstickstoff, Salpeterstickstoff und Phosphorsäure ist gewöhnlich 4 : 5 : 9, 4 : 4 : 8 oder 3 : 5 : 8.

A. Bestimmung des Wassergehaltes.

Sie erfolgt nach I. A.

B. Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure.

Sie erfolgt nach I. B. unter Anwendung von 50 ccm (= 1 g Substanz).

C. Bestimmung des Ammoniakstickstoffs.

Sie erfolgt nach S. 440 unter Anwendung von 200 ccm (= 4 g Substanz).

¹⁾ Der ungelöste Rückstand bleibt unberücksichtigt, sein Volumen bedingt allerdings einen gewissen Fehler; die Analyse fällt um einen, allerdings sehr kleinen Betrag zu hoch aus.

D. Bestimmung des Salpeterstickstoffs.

a) Nach Schlösing. Man verfährt nach S. 441. Man wägt hier 66 g zu 500 ccm ab und zersetzt je 10 ccm des Filtrats; das Ergebnis ist durch 4 zu dividieren.

b) Nach Devarda. Man verfährt nach S. 445. Da hier bereits Ammoniaksalze zugegen sind, so hat man das auf S. 446 Erwähnte zu berücksichtigen. Man wird demgemäß entweder den Ammoniakstickstoff und den Salpeterstickstoff zusammen hier nach bestimmen und von dem Ergebnis den Betrag des nach C. gefundenen Stickstoffs abziehen, oder zunächst das Ammoniak abdestillieren und im Rückstand den Salpeterstickstoff bestimmen. Im ersteren Falle nimmt man nur 50 ccm (= 1 g Substanz), im letzteren 100 ccm (= 2 g Substanz) des bei B. erhaltenen Filtrats.

V. Superphosphate mit organischem Stickstoff.

Der Gehalt an Wasser, Phosphorsäure, Ammoniak- und Salpeterstickstoff wird wie vorhin ermittelt. Der Gesamtstickstoff wird bei Abwesenheit salpetersaurer Salze nach der Methode von Kjeldahl (I. A., S. 435), bei gleichzeitiger Anwesenheit von Salpetersäuresalzen und Ammoniakverbindungen nach der Methode von Kjeldahl-Jodlbauer (S. 439) bestimmt. Man verwendet je nach der voraussichtlich vorhandenen oder angegebenen Menge Stickstoff 1 bis 3 g Substanz. Um die für eine Entnahme so kleiner Quantitäten erforderliche vollständigste Gleichartigkeit des betreffenden Musters herzustellen, werden 20 bis 30 g der fein gepulverten Substanz im Porzellanmörser verrieben, bis in der — häufig teigartig gewordenen — Masse nicht die geringste Ungleichmäßigkeit mehr wahrgenommen werden kann. Mittels eines kleinen Spatels sticht man, und zwar von verschiedenen Stellen, kleine Anteile heraus, bis die ungefähr benötigte Menge auf dem Trierergläse vorhanden, und stellt dann deren Gewicht genau fest.

Soll der unlösliche organische Stickstoff für sich bestimmt werden, so rührt man 2 bis 3 g Substanz mit etwa 25 ccm Wasser an, spült die ganze Masse auf ein Filter von schwedischem Filtrierpapier, wäscht gut aus und verbrennt den Rückstand samt dem Filter nach Kjeldahl.

7. Salpeter.

I. Chilesalpeter.

Der nach dem Lande seiner Herkunft benannte und dort durch Auslaugen gewisser salpeterhaltiger Erdschichten und Eindampfen der erhaltenen Lösungen fabrikmäßig gewonnene Chilesalpeter besteht aus salpetersaurem Natrium und enthält, wenn er unverfälscht ist, nur ganz geringe Beimengungen anderer Salze, wie Chlornatrium, etwa 1 Proz., schwefelsaures Calcium, 0,3 bis 0,4 Proz.,

und Spuren von Chlormagnesium, dazu etwas Feuchtigkeit, bis 2,5 Proz., sowie organische Stoffe, Sand- und Tonteilchen in unerheblicher Menge, — Verunreinigungen, welche sämtlich seine Verwendung als Düngemittel in keiner Weise beeinträchtigen.

Dagegen hat sich häufig in verschiedenen Salpeterlieferungen ein nesterweises Vorkommen von überchlorsaurem Kalium oder Perchlorat (KClO_4) gezeigt, ein Salz, welches nach vielen Erfahrungen als ein starkes Pflanzengift, namentlich für Halmfrüchte, anzusehen ist. Neben diesem finden sich nicht selten auch die Salze der Chlorsäure (Chlorate), denen dieselbe Schädlichkeit zukommt¹⁾.

Die quantitative Bestimmung des etwa vorhandenen Perchlorats und Chlorats, welche bis zu mehreren Prozenten im Chilesalpeter nachgewiesen sind, sollte deshalb bei sorgfältiger Prüfung derartiger Ware nicht unterlassen werden.

Der wertbestimmende Bestandteil des Chilesalpeters, der Stickstoff, wird entweder nach der unter D., auf S. 441 beschriebenen Methode von Schlösing-Grandeau, oder nach der Reduktionsmethode (S. 445) bestimmt²⁾.

Der Chilesalpeter unterliegt zuweilen einer Verfälschung mit Soda, mit Kochsalz, mit schwefelsaurem Magnesium oder Bittersalz, schwefelsaurem Natrium oder Glaubersalz und mit sogenannten Abraumsalzen; man hat deshalb die wässrige Lösung des Salzes auf diese Substanzen zu prüfen. Eine Verfälschung mit Soda verrät sich durch Aufbrausen nach Zusatz einer Säure, mit Kochsalz durch eine starke Reaktion mit Silberlösung nach Zusatz von Salpetersäure. Die schwefelsauren Salze geben sich durch Entstehung eines starken weißen Niederschlages nach Hinzufügung von Salzsäure und Chlorbaryumlösung zu erkennen, die Magnesiumsalze zeigen den bekannten Niederschlag von phosphorsaurem Ammonmagnesium nach Zusatz von Ammoniak und Natriumphosphat.

A. Bestimmung der Feuchtigkeit.

5,0 g Chilesalpeter werden in einem Platin- oder Porzellantiegel über einer kleinen Flamme vorsichtig erwärmt, bis der Salpeter

¹⁾ Schädigungen durch Chilesalpeter mit einem Gehalt von $\frac{1}{2}$ bis 1 Proz. Perchlorat sind vielfach beobachtet worden. Eine Ware mit derartigem Gehalt ist als gefährlich zu bezeichnen und sollte zurückgewiesen werden. (Landwirtsch. Versuchsstationen 54, 51; 56, 33.)

Salpeter mit einem Gehalt von 1 Proz. Perchlorat müssen als gefährlich und bedenklich bezeichnet werden, namentlich in Anwendung zu Roggen, Weizen, Gerste und Hafer. In sauren Moorböden, namentlich für Roggen, sind Salpeter schon mit $\frac{1}{2}$ Proz. Perchlorat als gefährlich zu bezeichnen.

²⁾ Nach dem Beschluß landwirtschaftlicher Versuchsstationen im Deutschen Reiche ist der Stickstoff nur nach einem direkten Verfahren zu bestimmen. In Hamburg wird für den Gehalt der Ware die Differenz-Analyse als maßgebend angesehen; als Basis gilt hierbei 95 Proz. Salpeter einschließlich Perchlorat, falls der Gehalt des letzteren $\frac{3}{4}$ Proz. nicht übersteigt.

eben schmilzt. Man läßt darauf im Exsikkator erkalten und wägt. Dies Erhitzen wird bei derselben Temperatur wiederholt, bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfindet.

B. Bestimmung des Stickstoffgehaltes.

a) Methode nach Schlösing.

Von dem gut gemischten Salpeter wägt man 33,0 g auf dem Tarierglase ab und spült sie unter Benutzung eines weithalsigen Trichters in einen 500-ccm-Kolben. Man löst durch Umschwenken, füllt mit Wasser bis zur Marke und mischt. Eine Filtration ist nicht erforderlich. 5,0 ccm der Lösung werden genau nach den Vorschriften S. 441 u. f. unter Vergleich mit der „Normal-Salpeterlösung“ im Apparat, Fig. 142, zersetzt. Die Berechnung und ein Beispiel finden sich daselbst angegeben.

Der Stickstoffgehalt einer guten Ware beträgt 15 bis 16 Proz.; soll, was selten erforderlich, die Angabe in Prozenten von salpetersaurem Natrium geschehen, so hat man den für Stickstoff gefundenen Prozentbetrag mit dem Faktor 6,0678 zu multiplizieren.

b) Reduktionsmethode.

Man löst 10 g Salpeter in einem Literkolben auf, füllt mit Wasser bis zur Marke, mischt, pipettiert 50 ccm dieser Lösung (= 0,5 g) in den Destillierkolben des Apparates, Fig. 141, S. 437, und verfährt genau nach der Vorschrift S. 445.

C. Bestimmung des Gehaltes an organischen Verunreinigungen, sowie an Sand und Ton.

20,0 g Salpeter werden in einer Schale oder einem Becherglase in 300 bis 400 ccm heißem Wasser gelöst. Den unlöslichen Rückstand sammelt man auf einem gewogenen Filter, wäscht mit heißem Wasser aus, trocknet und wägt. Das Mehrgewicht ist gleich der Summe der oben genannten Stoffe. Man findet in guter Ware 0,1 bis 0,2 Proz.

Das Filtrat wird in einem Literkolben nach dem Erkalten auf 1000 ccm Volumen gebracht, gemischt und, wenn erforderlich, zu den Untersuchungen unter D. und E. verwendet.

D. Bestimmung des schwefelsauren Calciums.

In 200 ccm des Filtrats (= 4,0 g Substanz) wird nach Zusatz von etwas Salzsäure die etwa vorhandene Schwefelsäure durch Chlorbaryum (S. 292) als schwefelsaures Baryum gefällt. Man läßt mindestens 12 Stunden stehen, da sich ein etwaiger Niederschlag sehr langsam ausscheidet und behandelt ihn weiter, wie dort an-

gegeben. Durch Multiplikation der demnächst erhaltenen Zahl mit dem Faktor 0,5832 findet man die ihr entsprechende Menge schwefelsauren Calciums.

E. Bestimmung des Chlornatriums.

200 ccm des Filtrats (= 4,0 g Substanz) titriert man nach S. 315 mit zehntelnormaler Silberlösung und erhält durch Multiplikation der Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter mit der Zahl 0,005846 die in 4,0 g Substanz enthaltene Menge Chlornatrium.

F. Bestimmung des Perchlorats.

Man übergießt 50 g Salpeter in einem Viertelliterkolben mit Wasser, löst, füllt bis zur Marke auf, mischt und filtriert. In 25 ccm dieses Filtrats (= 5,0 g Salpeter) wird zunächst, wie unter E. angegeben, durch Titration mit zehntelnormaler Silberlösung das Chlor des vorhandenen Natriumchlorids bestimmt. 1,0 ccm Silberlösung entspricht 0,003546 g Chlor.

Zu weiteren 25 ccm desselben Filtrats fügt man in einer großen Platinschale 2 bis 3 g trockenes kohlen-saures Natrium, verdampft auf dem Wasserbade zur Trockne und glüht den Rückstand unter Bedeckung der Schale mit einem Platinblech 2 Stunden lang bei dunkler Rotglut. Das vorhandene Perchlorat und Chlorat verlieren bei dieser Behandlung ihren Sauerstoff und gehen in Chlorid über¹⁾.

Nach dem Erkalten weicht man den Glührückstand mit heißem Wasser auf, bringt die Lösung unter sorgfältigem Abspülen des Platinbleches und der Schale verlustlos in ein größeres Becherglas, setzt Salpetersäure zu, bis kein Aufbrausen mehr erfolgt, und stumpft den Überschuß dieser Säure durch so viel reinen Calciumcarbonats ab, daß ein geringer Überschuß an letzterem bleibt.

Die Lösung wird nunmehr eine Viertelstunde gekocht, abgekühlt, und nach Zusatz von etwas gelber Kaliumchromatlösung in bekannter Weise mit zehntelnormaler Silberlösung titriert. Man erhält auf diese Weise die Gesamtmenge des als Chlorid, Chlorat und Perchlorat in 5,0 g Salpeter vorhanden gewesenen Chlors, bringt davon die für Chlorid nach E. bestimmte Menge in Abzug, und erhält als Rest denjenigen Anteil Chlor, welcher in Form von Chlorat und Perchlorat enthalten war.

Durch Multiplikation dieser Zahl mit dem Faktor 3,9075 ergibt sich die ihr entsprechende Menge Kaliumperchlorat.

¹⁾ Eine gesonderte Bestimmung von Perchlorat und Chlorat ist sehr umständlich und insofern zwecklos, da beide Salze für die Kultur-gewächse gleich giftig sind. Man pflegt den Chlorgehalt beider Stoffe auf Perchlorat allein zu berechnen und dementsprechend in den Untersuchungsattesten nur als „Perchlorat“ anzugeben.

Beispiel 113. 25,0 ccm des obigen Filtrats (= 5,0 g Salpeter) gebrauchten bei der Titration 20,0 ccm zehntelnormale Silberlösung, welche

$$20,0 \times 0,003546 = 0,070920 \text{ g Chlor oder} \\ 1,4184 \text{ Proz. Chlor (als Chlorid vorhanden)}$$

entsprechen.

Die Schmelze, welche dieselbe Menge Salpeter enthielt, gebrauchte 22,2 ccm Silberlösung, welche

$$22,2 \times 0,003546 = 0,07872 \text{ g oder} \\ 1,5744 \text{ Proz. Gesamtchlor}$$

anzeigen.

Es verbleibt mithin ein Mehrgehalt von

$$\begin{array}{r} 1,5744 \\ - 1,4184 \\ \hline = 0,1560 \text{ Proz. Chlor,} \end{array}$$

welcher, auf Perchlorat berechnet:

$$0,156 \times 3,9075 = 0,6096 \text{ Proz. Perchlorat}$$

ergibt.

II. Kalksalpeter (Norge-Salpeter).

Der Kalksalpeter wird nach den Verfahren von Birkeland und Eyde und von Schönherr derart gewonnen, daß man durch die starke Hitze elektrischer Lichtbogen von sehr großer Oberfläche den Stickstoff der atmosphärischen Luft zu Salpetersäure oxydiert und diese dann an Kalk bindet. Der so erzeugte salpetersaure Kalk wird geschmolzen und kommt als ein grauweißer, feinkörniger Gries, nach seinem hauptsächlichsten Herstellungslande Norwegen auch Norge-Salpeter genannt, in den Handel.

Sein Stickstoffgehalt beträgt etwa 13 Proz., seine Wirkung ist der des Chilesalpeters gleich, dem er unter Umständen, auf kalkarmen Böden, seines hohen, fast die Hälfte des Gewichtes betragenden Kalkgehaltes halber vorzuziehen ist. Er ist sehr wasseranziehend und bedarf bei Aufbewahrung eines guten Abschlusses gegen Feuchtigkeit.

A. Bestimmung des Wassergehaltes.

Man verfährt wie beim Chilesalpeter angegeben.

B. Bestimmung des Stickstoffgehaltes.

Bei der Anwendung der Methode Schlösing-Grandeau sind zur Herstellung der „Normallösung“ 35,0 g eines wasserfreien (bei niedriger Temperatur geschmolzenen), chemisch reinen, salpetersauren Kalks, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, zu 500 ccm Flüssigkeit zu lösen. 5 ccm derselben liefern etwa 98 bis 99 ccm Stickstoffoxydgas. Dem-

entsprechend löst man auch von dem Norge-Salpeter 35,0 g zu 500 ccm und verwendet 5 ccm des Filtrats zur Zersetzung. Man erhält 74 bis 76 ccm Gas.

Bei der Bestimmung des Stickstoffgehaltes nach Devarda folgt man in jeder Beziehung den Vorschriften A. b).

8. Schwefelsaures Ammonium.

Das schwefelsaure Ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ wird als Nebenprodukt bei der Fabrikation von Leuchtgas gewonnen. Bei der trockenen Destillation der Steinkohlen, die bis 1 Proz. Stickstoff enthalten, geht letzterer in Form von Ammoniak in das Gaswasser über, wird daraus nach Kalkzusatz abdestilliert und in verdünnter Schwefelsäure aufgefangen. Beim Eindampfen dieser Lösung scheidet sich das Salz aus und kommt in Form eines groben, mehr oder weniger gereinigten Kristallpulvers in den Handel. Es wird, fast immer mit Superphosphaten gemischt, als wertvoller Stickstoffdünger vielfach angewendet.

Man bestimmt darin die Feuchtigkeit in üblicher Weise durch Trocknen bei 110°C , und den Stickstoffgehalt durch Destillation (1. C., S. 440), löst 20,0 g Salz in einem Literkolben auf, mißt nach dem Auffüllen zur Marke und gutem Mischen ohne weiteres Filtrieren 50,0 ccm (= 1,0 g Ammonsalz) ab und verfährt unter Vorlage von 20,0 ccm Normal-Schwefelsäure bei der Ausführung und der schließlichen Berechnung genau in der S. 438 u. f. angegebenen Weise.

Man gibt den Gehalt des untersuchten Ammonsalzes direkt in den gefundenen Stickstoffprozenten an, von welchen eine gute Ware etwa 20 Proz. enthält, oder man berechnet durch Multiplikation dieses Betrages mit dem Faktor 1,2158 die entsprechende Menge Ammoniak.

9. Kalisalze.

Die weitgehende Benutzung kalihaltiger Stoffe zu Düngezwecken hat erst mit der Auffindung der Staßfurter Kalisalze begonnen. Mit Ausnahme der kalireichen Holzasche und später der Melassenschlempekohle hatte der Landwirt vordem keine anderen Substanzen zur Deckung des Kalibedarfes seiner Felder zur Verfügung, und diese beiden konnten naturgemäß nur eine spärliche Verwendung finden.

Die oben erwähnten Salze, welche außer in Staßfurt und seiner Umgebung jetzt von zahlreichen anderen Bergwerksunternehmungen in Norddeutschland in sehr großen Mengen gefördert und sowohl im rohen wie im bearbeiteten Zustande, „raffiniert“ oder „konzentriert“ in den Handel gebracht werden¹⁾, sind jetzt die fast ausschließlich und überall verwendeten Kalidüngemittel.

¹⁾ Vgl. die Tafel am Schluß dieses Abschnittes.

Es gehören hierher der Carnallit, KCl , MgCl_2 , $6\text{H}_2\text{O}$, der Kainit, K_2SO_4 , MgSO_4 , MgCl_2 , $6\text{H}_2\text{O}$, das Hartsalz, NaCl , KCl , MgSO_4 , H_2O , der Sylvinit, ein mit Sylvinit-Kristallen (Chlorkalium) durchsetztes Konglomerat verschiedener Abraumsalze. Wird Carnallit mit wenig Wasser angerührt, so geht zuerst Chlormagnesium in Lösung und man erhält reines Chlorkalium, das sogenannte 40proz. Kalisalz; außerdem werden ein 30- und ein 20proz. hergestellt. Ferner der Polyhalit, K_2SO_4 , MgSO_4 , 2CaSO_4 , $2\text{H}_2\text{O}$, der Schönit, K_2SO_4 , MgSO_4 , $6\text{H}_2\text{O}$, der Krugit, K_2SO_4 , MgSO_4 , H_2O , der Bergkieserit, ein Gemenge von Kieserit, MgSO_4 , H_2O und Carnallit. Kunstprodukte sind außer den erwähnten konzentrierten Kalisalzen das schwefelsaure Kali (durch Behandeln des Chlorkaliums mit Schwefelsäure), die schwefelsaure Kali-Magnesia (durch Auslangen des Kainits mit heißen Salzlösungen) u. a.

I. Kalirohsalze.

Mit Bezugnahme auf das, was über Kalidüngemittel im allgemeinen, über ihre Zusammensetzung und Untersuchung bereits auf S 452 u. f. gesagt worden ist, bedarf es hier weiter keiner Bemerkungen.

II. Kalimischdünger.

Die Bestimmung des organischen und Gesamtstickstoffs, des Ammoniak- und Salpeterstickstoffs sowie der Phosphorsäure erfolgt in früher beschriebener Weise.

Zur Kalibestimmung bei Gegenwart von Ammoniaksalzen und Abwesenheit von Phosphorsäure verwendet man den Destillationsrückstand von der Bestimmung des Ammoniakstickstoffs durch Destillieren mit Magnesia. Der Inhalt des Kolbens wird in einem 500-ccm-Kolben gespült, zur Marke gefüllt und filtriert. Vom Filtrat wird ein gemessener Teil mit Salzsäure schwach angesäuert, mit Chlorbaryum in zur Ausfällung der Schwefelsäure eben hinreichender Menge versetzt, auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt und wiederum filtriert. Von diesem Filtrat wird eine gemessene Menge mit Platinchlorid oder Überchlorsäure in bekannter Weise weiter behandelt.

Bei Gegenwart von Phosphorsäure benutzt man das bereits auf S. 313 u. 453 erwähnte Verfahren der Ausfällung mit Barythydrat und Ammoncarbonat. Man kocht zunächst 15,625 g Substanz in einer Porzellanschale zweimal mit etwa 200 ccm Wasser aus und spült alles in einen $\frac{1}{2}$ -Literkolben, läßt erkalten, füllt zur Marke, mischt und filtriert durch ein trockenes Filter in ein trockenes Glas. Vom Filtrat werden 100 ccm (= 3,125 g) mit Barytwasser, wie S. 313 angegeben, bis zur alkalischen Reaktion versetzt und aufgekocht, in einen 250-ccm-Kolben gespült, nach dem Erkalten aufgefüllt und filtriert. Vom Filtrat werden 200 ccm (= 2,5 g)

mit Ammoncarbonat gefüllt, auf 250 ccm gebracht, gemischt und filtriert. Von diesem Filtrat verdampft man 100 oder 200 ccm (= 1 bzw. 2 g) in einer Schale zur Trockne und glüht zur Verflüchtigung der Ammonsalze. Man nimmt den Rückstand in wenig Wasser und etwas Salzsäure auf und fällt mit Platinchlorid oder Überchlorsäure in bekannter Weise.

10. Scheideschlamm (Preßschlamm).

Der bei der Scheidung mit Kalk und Saturation der Zuckersäfte mit Kohlensäure abfallende Schlamm besteht, abgesehen von einem beträchtlichen Wassergehalt, hauptsächlich aus gefällttem, äußerst fein zerteiltem, kohlensaurem Calcium. Unter Umständen enthält er von der Behandlung mit schwefliger Säure etwas schwefligsaures und schwefelsaures Calcium und daneben geringe Mengen Phosphorsäure und Kali, sowie die aus den Säften ausgeschiedenen stickstoffhaltigen Eiweißstoffe.

Der Schlamm ist somit ein wertvolles Düngemittel und seine diesbezügliche Untersuchung hat sich demgemäß auf die Bestimmung oben genannter Stoffe zu erstrecken. Die geringen Mengen von schwefel- und schwefligsauren Salzen bleiben unberücksichtigt.

Man trocknet zunächst eine größere, 100 bis 200 g betragende Durchschnittsprobe des frischen Schlammes vollständig aus und verwendet diese wasserfreie, leicht zu feinem Pulver zerreibliche Substanz zu allen Bestimmungen. Eine gleichzeitig angesetzte Feuchtigkeitsbestimmung ermöglicht demnächst die Umrechnung auf die frische, ungetrocknete Masse.

A. Bestimmung des Wassergehaltes.

10,0 g frischer Schlamm werden in Messingschälchen in üblicher Weise getrocknet.

B. Bestimmung des kohlensauren Calciums.

Sie wird, unter Verwendung der getrockneten Substanz, wie bei der Untersuchung des Kalksteins S. 350 angegeben, mit dem Geißlerschen Apparate ausgeführt.

C. Bestimmung des Phosphorsäuregehaltes.

25,0 g der wasserfreien Substanz werden in einer Schale mit heißem Wasser angerührt und so lange mit Salpetersäure versetzt, bis kein Aufbrausen bei erneutem Zusatz mehr stattfindet. Die Lösung wird kurze Zeit erwärmt, nach dem Abkühlen verlustlos in einen 250-ccm-Kolben gespült, mit Wasser bis zur Marke verdünnt, gemischt und durch ein ungenäßtes Faltenfilter in ein

trockenes Glas filtriert. In 100 ccm des Filtrats (= 10,0 g Substanz) fällt und bestimmt man die Phosphorsäure mit Molybdänlösung nach S. 450.

D. Bestimmung des Kaligehaltes.

100 g frischer Schlamm werden in einer Reibschale mit heißem Wasser angerieben und mit Hilfe eines Trichters ohne Verlust in einen Literkolben gespült. Man erhitzt den etwa zur Hälfte gefüllten Kolben auf dem kochenden Wasserbade 10 Minuten lang, läßt erkalten, füllt bis zur Marke, mischt und filtriert durch ein großes, trockenes Faltenfilter. Das Filtrat enthält die vorhandenen Kalisalze.

500 ccm des Filtrats [= 50,0 g Schlamm¹⁾] werden unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure zunächst in einer größeren Porzellanschale auf etwa 50 ccm eingedampft; den Rest bringt man in einer Platinschale zur Trockne und entfernt die organischen Stoffe durch gelindes Glühen. Man löst in wenig heißem Wasser, fällt durch vorsichtigen Zusatz von Chlorbaryumlösung die vorhandene Schwefelsäure und trennt den erhaltenen Niederschlag durch Filtration von der Lösung.

Die letztere versetzt man nun in einem Becherglase heiß mit Ammoniak, mit kohlenurem und etwas oxalsurem Ammon, bis bei weiterem Zusatz der letztgenannten Lösung keine Fällung mehr eintritt, filtriert den entstandenen Niederschlag ab, wäscht ihn sorgfältig mit heißem Wasser aus und dampft das Filtrat samt den Waschwässern in einer Platinschale zur völligen Trockne. Man glüht mäßig, um die Ammonsalze zu verflüchtigen, nimmt den Rückstand mit wenig heißem Wasser auf und filtriert durch ein kleines Filter. Zu dem mit den Waschwässern in einer kleinen Porzellanschale vereinigten Filtrate fügt man etwas Platinchloridlösung und verfährt nach den Vorschriften auf S. 453 u. f. Die Menge des schließlich erhaltenen Kaliumplatinchlorids wird mittels eines gewogenen Filters bestimmt und durch Multiplikation mit dem Faktor 0,1938 auf Kali umgerechnet.

E. Bestimmung des Stickstoffgehaltes.

Man verfährt nach der Methode von Kjeldahl, S. 435, bringt in den Zersetzungskolben 5,0 g der wasserfreien Substanz, fügt so viel konzentrierte Schwefelsäure hinzu, bis die Masse flüssig bleibt, und erhitzt vorsichtig und so lange, bis der Kolbeninhalt farblos geworden, alle organische Substanz somit verbrannt ist.

Die Destillation erfolgt, wie unter A., S. 437 angegeben, unter Vorlage von 20 ccm Normal-Schwefelsäure. (Beispiel 108 siehe auf S. 439.)

¹⁾ Den verbleibenden unlöslichen Rückstand darf man unberücksichtigt lassen.

Tafel XXVI.

Durchschnittsgehalt der wichtigeren künstlichen Düngemittel an wertbestimmenden Stoffen.

Bezeichnung des Düngemittels	Stickstoff	Kali	Phosphor-
	Proz.	Proz.	säure Proz.
Knochenmehl, gedämpft.	3	—	22
„ entleimt	1	—	28
Hornmehl und Hornspäne	10,2	—	5,5
Fischguano.	8,5	0,3	13,8
Fleischdüngemehl	5,8	0,3	17,4
Aufgeschlossener Peruguano	7	—	10,0
Roher Peruguano	7	3,3	14
Aufgeschlossenes Knochenmehl.	2,6	0,1	17,6
Chilesalpeter	15,5	—	—
Kalksalpeter	13,0	—	—
Schwefelsaures Ammoniak	20,5	—	—
Kalkstickstoff u. Stickstoffkalk.	18—20	—	—
Knochenkohle	—	—	25,0
Floridaphosphat	—	—	35,0
Algierphosphat	—	—	29,3
Thomasphosphatmehl	—	—	17,5, dav. 13,0 u. mehr zitronensäure- löslich
Superphosphat aus Knochenkohle	0,3	—	17,0
„ „ Floridaphosphat	0,6	—	17,0
„ „ Algierphosphat	0,3	—	15,0.
Präzipitiertes phosphors. Calcium.	0,5	0,1	28 bis 35
Knochenasche	—	0,3	35,4
Blutmehl	11,8	0,7	1,2
Scheideschlamm, getrocknet	0,2	0,1	0,5
Rohe Kalisalze:			
Kainit	—	12,4	—
Carnallit	—	9,0	—
Sylvinit	—	12,4	—
Konzentrierte Salze (Fabrikate):			
Schwefels. Kali, garantiert zu	—	48 bis 53	—
Schwefels. Kalimagnesia, garanti- tiert zu	—	26 „ 28	—
Chlorkalium, garantiert zu	—	50 „ 58	—
Kalidüngesalz, garantiert zu	—	20, 30 u. 40	—

Zur Abgabe der erhaltenen Zahlenwerte berechnet man, wie oben gesagt, die gefundenen Zahlen auf frischen, ungetrockneten Schlamm.

Beispiel 114. Die Untersuchung des wasserfreien Schlammes habe ergeben:

87,30	Proz.	kohlensaures Calcium,
1,37	„	Phosphorsäure,
0,11	„	Kali,
0,25	„	Stickstoff,

die Wasserbestimmung im ungetrockneten Schlamm . 44,9 Proz.,
 so daß also an Trockensubstanz vorhanden sind. . 55,1 „
 = 100,0 Proz.

Nach dem Ansatz:

$$100 : 87,3 = 55,1 : x,$$

erhält man $x = 48,10$ Proz. kohlensaures Calcium und nach gleichartiger Berechnung der übrigen Zahlen folgende Werte für den frischen Schlamm von 44,9 Proz. Wassergehalt:

48,10	Proz.	kohlensaures Calcium,
0,75	„	Phosphorsäure,
0,06	„	Kali,
0,14	„	Stickstoff.

Gehalt der künstlichen Düngemittel an wertbestimmenden Stoffen.

Zur Beurteilung der durch die Analyse gewonnenen Zahlenwerte und zum Vergleich derselben mit dem Durchschnittsgehalt der gebräuchlichsten künstlichen Düngemittel lassen wir in der vorstehenden Tafel XXVI eine Zusammenstellung des Gehaltes derselben an wertbestimmenden Bestandteilen folgen.

XIV.

Zuckerrübensamen.

Die Frucht der Pflanzengattung Beta, Runkelrübe, zu welcher auch die durch sorgfältige und andauernde Kultur fortwährend verbesserte Zuckerrübe gehört, besteht bekanntlich aus größeren oder kleineren Fruchtständen oder Fruchtknäueln, deren jeder eine gewisse Anzahl Einzelfrüchte einschließt.

Die Mehrzahl dieser Knäuel — Rübensamen oder Rübenkerne genannt — enthalten drei solcher Einzelfrüchte, auch zwei, selten mehr oder weniger, welche als kleine, harte, braunschalige Körner in den Höhlungen des Knäuels eingebettet liegen und bei beginnendem Wachstum unter geeigneten Umständen ebenso viele Keime entwickeln, welche sämtlich zu selbständigen Rübenpflanzen auszuwachsen vermögen.

Ein Rübensamen wird also unter sonst gleichen Verhältnissen um so besser und zur Aussaat vorteilhafter sein, je mehr Keimpflanzen aus einer gegebenen Menge von Samenknäueln sich entwickeln. Gut ausgereifter, frischer Samen wird demnach allezeit den Vorzug verdienen; längere Aufbewahrung schwächt das Keimungsvermögen; unreife, vorzeitig geerntete Samen sind nicht entwicklungsfähig, aus überreifen Knäueln endlich sind die kleinen Samenkörner häufig bereits ausgefallen und verloren gegangen, die Fruchthöhlungen leer.

Die Wachstumsverhältnisse der Samenstaude bringen es mit sich, daß eine völlige Gleichartigkeit der sämtlichen Knäuel einer und derselben Staude nicht wohl erzielt werden kann; die unteren, zuerst abgeblühten Teile werden reifer und ausgebildeter sein, wie die zuletzt getriebenen, oberen Spitzen, und daher kommt es, daß selbst die besten Samensorten stets einen gewissen Prozentsatz von Knäueln enthalten, welche aus dem einen oder anderen Grunde gar keine Keime hervorbringen.

Mangelnde Sorgfalt und Reinlichkeit bei der Ernte und der handelsgemäßen Zubereitung des Samens belassen demselben häufig gewisse kleine Mengen anhaftender Schmutzteile, Erdklümpchen, Steinchen, fremde Samen, Stielstücke u. dgl., welche das Gesamtgewicht in unzulässiger Weise vermehren; feucht geernteter oder

in feuchten Räumen gelagerter Samen kann einen Wassergehalt besitzen oder annehmen, welcher bisweilen weit über die annehmbaren Grenzen hinausgeht.

Aus allen diesen Gründen ist der Zuckerrübensamen Gegenstand eingehender Untersuchung. Es sind von maßgebenden Stellen im Laufe der Zeit gewisse „Normen“ aufgestellt worden, welche die obenstehenden Verhältnisse berücksichtigen und beim realen Handel zugrunde gelegt werden.

Der wichtigste Punkt ist die zu erwartende Menge von Keimen, also die Keimfähigkeit, ferner die Schnelligkeit, in welcher erstere ausgetrieben werden oder die Keimungsenergie, sodann der Feuchtigkeitsgehalt und die Anzahl der nichtkeimfähigen Knäuel.

Dementsprechend enthalten die

Deutsche Normen für den Handel mit Zuckerrübensamen (1914) (gültig vom 20. Juni 1914 ab) folgende Bestimmungen:

Zwischen dem Ausschuß für Handelsgebräuche (Deutscher Landwirtschaftsrat, Deutsche Landwirtschaftsgesellschaft, Bund der Landwirte, Reichsverband der deutschen landwirtschaftlichen Genossenschaften, Generalverband ländlicher Genossenschaften für Deutschland, Vereinigung der deutschen christlichen Bauernvereine), dem Verein der Deutschen Zuckerindustrie, Abteilung der Rohzuckerfabriken und der Gesellschaft zur Förderung Deutscher Pflanzenzucht sind die nachstehenden Bedingungen für den Zuckerrübensamenhandel vereinbart worden.

Sie gelten in den Fällen, in denen nicht anderweitige Vereinbarungen bestehen.

§ 1. Der Zuckerrübensamen ist in guter Beschaffenheit, gebrauchsfähig und, abgesehen von der Siebung für Reinigungszwecke, ohne Sortierung nach der Knäuelgröße zu liefern. Der Samen muß der bezeichneten Sorte entsprechen und im übrigen die nachstehenden Bedingungen erfüllen.

§ 2. Der Samen soll mindestens 85 Proz. Trockensubstanz (15 Proz. Wasser) enthalten. Er ist noch lieferbar mit einer Trockensubstanz bis 83 Proz. (17 Proz. Wasser), doch ist die an 85 Proz. fehlende Trockensubstanz entsprechend zu vergüten (s. Formel § 5).

§ 3. Die Reinheit soll mindestens 96 Proz. betragen (reiner Samen nach Abzug der Verunreinigungen einschließlich der durch ein 2-mm-Schlitzsieb absiebbares Knäuel). Lieferbar ist der Samen noch mit einer Reinheit von 94,5 Proz., doch ist die an 96 Proz. fehlende Reinheit entsprechend zu vergüten (s. Formel § 5).

§ 4. 1 kg Rübensamen muß in 14 Tagen mindestens

- | | | | |
|----|--------------------------|-------|-------|
| a) | bei großknäueligem Samen | 60000 | Keime |
| b) | „ mittelknäueligem „ | 65000 | „ |
| c) | „ kleinknäueligem „ | 70000 | „ |

liefern. Von den geforderten Keimen sollen nach 7 Tagen mindestens 70 Proz. ausgetrieben sein.

Von 100 Knäueln müssen in 14 Tagen mindestens

- | | | |
|----|--------------------------|-----------|
| a) | bei großknäueligem Samen | 80 Knäuel |
| b) | „ mittelknäueligem „ | 75 „ |
| c) | „ kleinknäueligem „ | 70 „ |

keimen. Als großknäuelig gilt der Samen, welcher höchstens 40 Knäuel auf 1 g enthält, als mittelknäuelig der Samen, der 41 bis 50 Knäuel, als kleinknäuelig der Samen, der 51 oder mehr Knäuel auf 1 g enthält.

§ 5. Erfüllt der Samen eine der Bedingungen der §§ 1 bis 4 nicht, so ist er nicht lieferbar.

Ist gemäß § 2 oder 3 der Kaufpreis zu mindern, so geschieht dies nach der Formel:

$$\frac{\text{vereinbarter Kaufpreis} \times \text{gelieferter Wert}}{\text{garantierter Wert}},$$

ist aber gemäß § 2 und 3 der Kaufpreis zu mindern, so geschieht dies nach der Formel:

$$\frac{\text{vereinbarter Kaufpreis} \times \text{gelieferte Trockensubstanz} \times \text{gelieferte Reinheit}}{85 \times 96}$$

Die „Wiener Normen für Zuckerrübensamen (Wien, August 1910) stellen folgende Bedingungen:

„I. Hinsichtlich des einzusendenden Saatgutmusters.

1. Die Probeziehung soll sehr sorgfältig und richtig erfolgen, d. h. die gezogene Saatgutprobe soll dem Durchschnittscharakter der Saatware entsprechen.

2. Das Gewicht der einzusendenden Saatgutprobe hat ungefähr 250 g zu betragen, keinesfalls soll es aber unter 150 g herabgehen.

3. Die Verpackung der Saatgutprobe. Es empfiehlt sich, die Saatgutprobe zur Vermeidung einer Änderung ihres Wassergehaltes in luftdicht schließenden Gefäßen (Pulvergläsern, Glasflaschen, Blechbüchsen usw.) zu verpacken. Die Verpackung in gut schließenden Gefäßen erscheint in jenen Fällen unbedingt nötig, wo ein Urteil über den Wassergehalt des Rübensaatgutes gewünscht wird.

II. Normalwerte für brauchbares Rübensaatgut.

1. Der Wassergehalt soll 15 Proz. nicht übersteigen.

2. Die Fremdbestandteile (Verunreinigungen ausschließlich der Abfallknäuel) sollen nicht mehr als 3 Proz. (oder 2,6 Proz. wasserfrei gerechnet) betragen.

3. An Abfallknäuel sollen bei Zucker- und Futterrübensamen höchstens 2 Proz. (1,7 Proz. wasserfrei), bei Salatrüben höchstens 4 Proz. (3,4 Proz. wasserfrei) vorhanden sein.

4. Hinsichtlich der Keimfähigkeit soll ein Rübensaatgut je nach der Größe der Knäuel, d. i. der Anzahl der Knäuel pro Gramm, wenigstens die in Tafel XXVII, S. 481 aufgeführten Werte erreichen.

Tafel XXVII.

Anzahl der Keime und keimfähigen Knäuel pro 1g für jede dazugehörige Knäuelgröße (Knäuelzahl pro Gramm).

Knäuelzahl pro Gramm	Keimfähige Knäuel nach		Keime (Pflanzen) nach		Knäuelzahl pro Gramm	Keimfähige Knäuel nach		Keime (Pflanzen) nach		Knäuelzahl pro Gramm	Keimfähige Knäuel nach		Keime (Pflanzen) nach	
	6	12	6	12		6	12	6	12		6	12	6	12
	Tagen		Tagen			Tagen		Tagen			Tagen		Tagen	
110	69	76	88	104	80	51	57	75	88	50	34	38	61	72
109	68	76	88	103	79	51	56	74	87	49	33	37	61	71
108	68	75	87	102	78	50	56	74	87	48	33	36	60	71
107	67	75	87	102	77	50	55	73	86	47	32	36	60	70
106	67	74	86	101	76	49	55	73	86	46	32	35	59	70
105	66	73	86	101	75	48	54	72	85	45	31	34	59	69
104	65	73	85	100	74	48	53	72	84	44	30	34	58	68
103	65	72	85	100	73	47	53	71	84	43	30	33	58	68
102	64	71	84	99	72	47	52	71	83	42	29	33	57	68
101	64	71	84	99	71	46	51	70	83	41	29	32	57	67
100	63	70	83	98	70	46	51	70	82	40	28	31	57	67
99	62	69	83	98	69	45	50	70	82	39	28	31	56	66
98	62	69	83	97	68	44	49	69	81	38	27	30	56	65
97	61	68	82	97	67	44	49	69	81	37	26	29	55	65
96	61	67	82	96	66	43	48	68	80	36	26	29	55	64
95	60	67	81	96	65	43	47	68	80	35	25	28	54	64
94	60	66	81	95	64	42	47	67	79	34	25	27	54	63
93	59	66	80	94	63	41	46	67	79	33	24	27	53	63
92	58	65	80	94	62	41	45	66	78	32	23	26	53	62
91	58	64	79	93	61	40	45	66	78	31	23	25	52	62
90	57	64	79	93	60	40	44	66	77	30	22	25	52	61
89	57	63	78	92	59	39	44	65	77	29	22	24	52	61
88	56	62	78	92	58	39	43	65	76	28	21	23	51	60
87	55	61	78	91	57	38	42	64	75	27	21	23	51	60
86	55	60	77	91	56	37	42	64	75	26	20	22	50	59
85	54	60	77	90	55	37	41	63	74	25	19	22	50	59
84	54	59	76	90	54	36	40	63	74	24	19	21	49	58
83	53	59	76	89	53	36	40	62	73	23	18	20	49	58
82	53	58	75	89	52	35	39	62	73	22	18	20	48	57
81	52	58	75	88	51	35	38	61	72	21	17	19	48	57
80	51	57	75	88	50	34	38	61	72	20	16	18	48	56

5. In betreff der bei dem Keimversuch konstatierten kranken Keime kann über eine Anzahl von 3 hinweggesehen werden.

6. Wertzahl. Um sofort ersehen zu können, wieviel Prozente des Kaufpreises bei einem eventuell konstatierten Minderwert zu vergüten sind, wurde dieser neue Begriff eingeführt, indem die hundertfache Verhältniszahl zwischen geliefertem und garantiertem Wert als „Wertzahl“ angesetzt wurde. Für einen Rübensamen, der den Normalwerten (Absatz II) genau entspricht (in welchem Falle also das Verhältnis zwischen geliefertem und garantiertem Wert gleich 1 ist), beträgt diese Wertzahl somit 100.

III. Garantie.

Jedem Käufer wird empfohlen, sich die in Absatz II angegebenen Normalwerte garantieren zu lassen, und zwar durch Ausstellung eines vorschriftsmäßigen Garantiescheines seitens des Lieferanten („Vertragsfirma“).

IV. Nachkontrolle.

Ergibt sich bei der Nachkontrolle in einer der garantierten Eigenschaften des untersuchten Rübensamens ein Minderwert, so hat der Verkäufer entweder eine entsprechende Vergütung zu leisten, oder, falls der Minderwert die folgenden Grenzen überschreitet, die Ware über Verlangen des Käufers, ohne Anspruch auf Entschädigung, zurückzunehmen. Die Zurücknahme der Ware hat zu erfolgen:

1. Wenn der gelieferte Rübensamen eine kleinere Wertzahl als 65 aufweist.

2. Bei einer größeren Wertzahl als 65 nur dann, wenn die Untersuchung ergeben hat:

a) Mehr als 18 Proz. Wasser, oder

b) mehr als 6 Proz. Fremdbestandteile (5,1 Proz. wasserfrei) oder

c) mehr als 6 Proz. Abfallknäuel (5,1 Proz. wasserfrei), bei Salatrüben mehr als 10 Proz. (8,5 Proz. wasserfrei).

In allen übrigen Fällen ist für den festgestellten Minderwert eine Vergütung zu leisten, deren Berechnung aus folgendem Beispiel hervorgeht.

V. Berechnung der Vergütung bzw. der Wertzahl.

1. Das Wertverhältnis bezüglich der Reinheit des Samens.

Besitzt der gelieferte Rübensamen genau die Reinheit, die garantiert wurde, so beträgt in einem solchen Falle das Wertverhältnis bezüglich der Reinheit $V_R = 1$, z. B.:

Deliefert	80,75	reine Knäuel (wasserfrei)
Garantiert	80,75	„ „ „

$$\text{Wertverhältnis} = V_R = \frac{80,75}{80,75} = 1.$$

Je nachdem nun die Reinheit des gelieferten Samens besser oder schlechter ist als sie gemäß der Garantie sein sollte, wird das Wertverhältnis größer oder kleiner als 1 ausfallen, z. B.:

	Garantiert	Geliefert
Fremdbestandteile	3,00 Proz.	6,00 Proz.
Abfallknäuel	2,00 „	3,00 „
	Summe 5,00 Proz	9,00 Proz.
Somit reine Knäuel	95,00 Proz.	91,00 Proz.
Wassergehalt	15,00 „	17,00 „
Somit reine, wasserfreie Knäuel. .	80,75 „	75,53 „
	$\frac{75,53}{80,75}$	
	Wertverhältnis = $V_R = 0,9354$.	

2. Das Wertverhältnis bezüglich der Keimfähigkeit des Samens.

Wenn ein Rübensamen bei der Untersuchung hinsichtlich der einzelnen Keimfähigkeitsmomente (d. s. K_1 = keimfähige Knäuel nach 6 Tagen, K_2 = keimfähige Knäuel nach 12 Tagen, K_3 = Keime nach 6 Tagen, K_4 = Keime nach 12 Tagen) dieselbe Keimfähigkeit aufweist als garantiert war, so ist die Verhältniszahl für jede der vier Keimfähigkeitsmomente gleich 1, z. B.:

	K_1	K_2	K_3	K_4
Geliefert	34	38	61	72
Garantiert	34	38	61	72
$V_1 = \frac{34}{34} = 1; \quad V_2 = \frac{38}{38} = 1; \quad V_3 = \frac{61}{61} = 1; \quad V_4 = \frac{72}{72} = 1$				

Je nachdem nun die gelieferte Ware besser oder schlechter keimt als garantiert wurde, sind V_1, V_2, V_3, V_4 größer oder kleiner als 1.

Das arithmetische Mittel aus den 4 Verhältniszahlen V_1, V_2, V_3, V_4 ergibt die mittlere Verhältniszahl V_K für die Keimkraft des Rübensamens, z. B.:

	K_1	K_2	K_3	K_4
Geliefert . .	34	37	69	83
Garantiert .	37	41	63	74
$V_1 = \frac{34}{37}, \quad V_2 = \frac{37}{41}, \quad V_3 = \frac{69}{63}, \quad V_4 = \frac{83}{74},$				
$V_K = \frac{V_1 + V_2 + V_3 + V_4}{4} = \frac{0,9189 + 0,9024 + 1,0952 + 1,1216}{4}$				

Wertverhältnis = $V_K = 1,0095$.

3. Wertzahl.

Die Wertzahl ergibt sich als Produkt aus:

$$W_z = V_R \times V_K \times 100 = 94,4.$$

4. Vergütung.

Für jede Einheit der gefundenen Wertzahl unter 100 ist zur Vergütung des Minderwertes je 1 Proz. des Kaufpreises in Abzug zu bringen, z. B. $100 - 94,4 = 5,6$; es sind somit, behufs Vergütung des Minderwertes, 5,6 Proz. des Kaufpreises in Abzug zu bringen.

VI. Analysenspielräume.

Ergibt eine eventuelle zweite Untersuchung (Wiederholungsanalyse) desselben Rübensamens in einzelnen Eigenschaften Differenzen, die sich innerhalb der Analysenspielräume bewegen, so sind beide Untersuchungsbefunde als übereinstimmend zu betrachten.

Die Analysenspielräume betragen:

1. Beim Wassergehalt 1 Proz.
2. Bei den Fremdbestandteilen bei einem Resultat bis zu 3 Proz. 1 „
In den übrigen Fällen 2 „
3. Bei den Abfallknäuel bei einem Analysenresultat bis zu 3 Proz. 1 „
Sonst 2 „
4. Bei der Keimfähigkeit und Knäuelzahl:

Gefundene Anzahl der Knäuel pro Gramm	Gestattete Analysenspielräume pro Gramm bei der		
	Knäuelzahl	Anzahl der gekeimten Knäuel	Anzahl der Keime
Weniger als 20. .	1	2	6
20 bis 39. .	2	3	7
40 „ 59. .	2	4	8
60 „ 79. .	3	5	9
80 „ 99. .	3	6	10
100 und mehr	4	7	11

Über die für die nachstehenden Untersuchungen¹⁾ nötige Entnahme²⁾ richtiger Durchschnittsproben aus größeren Mustern ist folgendes zu bemerken: Man läßt den Rübensamen aus einem Becherglase langsam auf einen großen Bogen Papier in der Weise

¹⁾ Da die vorstehend mitgeteilten Normen einige Änderungen der Vereinbarungen hinsichtlich der Analyse bedingen, besonders eine Festsetzung einer Methode für die Bestimmung der Verunreinigungen durch Absieben, so ist nach dem Jahresbericht des Direktoriums des Vereins der deutschen Zuckerindustrie (Zeitschr. 1915, I, S. 245) die Anregung hierzu an den Verband der landwirtschaftlichen Versuchsstationen ergangen. Der Beschluß steht noch aus.

²⁾ Herzfeld, Über die gebräuchlichen Methoden der Auswahl der Rübensamenknäuel für die Bestimmung der Keimfähigkeit. Die deutsche Zuckerindustrie 1911, S. 771.

ausfließen, daß man aus ihm dabei eine fortlaufende Schlange herstellt, der man nach Ziehung einer horizontalen Mittellinie eine Hälfte entnimmt, womit man dies Verfahren wiederholt, bis die Probe die nötige Menge ergeben hat. Oder man entnimmt aus dem aus dem Becherglase langsam ausfließenden Samen mit einem Löffel wiederholt kleinere Mengen. An Stelle der Schlange kann man den Samen auch in der Form eines Ringes verteilen, aus dem man einen Kreisausschnitt entnimmt.

A. Bestimmung der Keimfähigkeit.

Man ermittelt die Keimfähigkeit des Rübensamens, indem man eine gewisse Anzahl von Samenknäueln zum Keimen bringt und die entwickelten Keime zählt. Jeder Keimversuch ist doppelt oder dreifach auszuführen und aus den Ergebnissen das Mittel zu berechnen.

Das sogenannte Keimbett, die den Samen zu gebende Unterlage, muß reinlich und übersichtlich sein, einerseits die erforderliche Feuchtigkeit halten, andererseits einen ungehinderten Luftzutritt und die notwendige Wärmezufuhr ermöglichen lassen.

Man benutzt, wo besondere Vorrichtungen für diesen Zweck fehlen, zweckmäßig als Keimbett viereckige Kästen von starkem Zinkblech von 36 cm Länge und Breite und 6 cm Höhe, welche mittels eines übergreifenden Randes in einen zweiten, etwas größeren und tieferen Kasten eingehängt werden können.

Der Boden des ersteren, des Einsatzkastens, ist sehr fein siebartig durchlöchert und wird mit einer 2,5 cm hohen Schicht ausgeglühten groben Quarzsandes gleichmäßig bedeckt, der untere Kasten dagegen erhält so viel Wasser daß es nach dem Einhängen des oberen Gefäßes den Boden des letzteren eben berührt und dem darin befindlichen Sande also stets Gelegenheit bietet, so viel Wasser aufzusaugen, daß er, ohne „naß“ zu sein, auf allen Punkten eine mäßige Durchfeuchtung zeigt und eine solche sich bewahren kann.

Der Feuchtigkeitsgehalt darf etwa 60 Proz. der wasserhaltenden Kraft des Sandes betragen; eine zu große Feuchtigkeit ist unter allen Umständen zu vermeiden.

In den Sand eingesteckte Glasstreifen von 3 cm Höhe teilen die Sandfläche in sechs gleich große Abteilungen, von denen je zwei zusammengehören und mit I a, I b, II a, II b usw. bezeichnet sind. In der Mitte befindet sich, in den Sand halb eingedrückt, ein kurzes Glasthermometer zur Beobachtung der Temperatur des Keimbettes. Diese ist während der Dauer des Versuches auf 20° C zu halten, doch ist eine täglich sechsstündige Erhöhung der Keimbettwärme auf 30° C erforderlich. Die ganze Vorrichtung wird so aufgestellt, das mittels einer sehr kleinen Flamme eine gleichmäßige Erwärmung des im unteren Kasten befindlichen Wassers und damit des Keimbettes ermöglicht ist.

Von der auf die eine oder andere vorhin beschriebenen Methode erhaltenen Teilprobe werden nun die Samenanäle in folgender Weise entnommen:

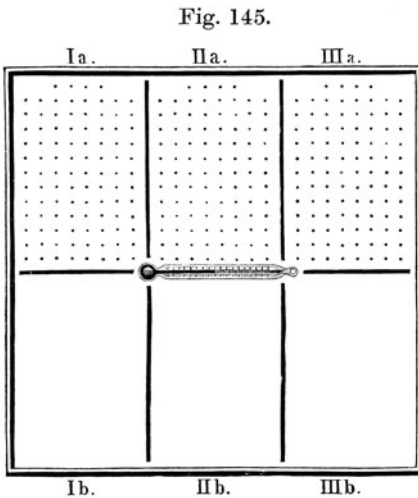
1. Zählmethode. Die engere Mittelprobe wird ausgebreitet und ihr wahllos zwei- oder dreimal die für die Keimung nötigen 100 Stück für jeden Keimversuch abgezählt und das Gewicht jeder einzelnen Partie auf einer guten Wage bestimmt

2. Gewichtsmethode. Man ermittelt durch Wägung das Gesamtgewicht der ganzen Teilprobe und durch Auszählung die Stückzahl, hieraus das Durchschnittsgewicht von 100 Samenkäueln. Hierauf werden je 100 Käuel abgezählt und auf das vorher ermittelte Durchschnittsgewicht gebracht, indem man einige der abgezählten Körner durch leichtere oder schwerere aus dem Resthaufen vertauscht.

3. Zählprozentmethode. 20 bis 50 g der engeren Teilprobe werden durch einen Satz von drei bis fünf Schlitzsieben, z. B. solche von 4, 3 und 2,5 mm Schlitzweite abgeseibt und so in verschiedene größere und kleinere Anteile zerlegt, die sämtlich durchgezählt werden. Entsprechend dem prozentischen Anteil an der

Summe der in den drei bis fünf Größengruppen enthaltenen Käuel ist die zu berechnende Anzahl von Käueln aus den einzelnen Gruppen zu entnehmen. Die Summe aller dieser entnommenen Käuel hat 100 zu betragen, ihr Gewicht wird gleichfalls festgestellt.

Man bringt nun die auf eine oder andere Weise entnommenen Proben in flache Porzellanschälchen, übergießt mit Wasser und läßt 5 Stunden lang anquellen. (Dieser Zeitraum ist in die Dauer der Keimkraftsprüfung einzurechnen.) Mit Hilfe einer Pinzette legt



man den gequellten Samen alsdann, wie die vorstehende Zeichnung angibt, in regelmäßiger Anordnung, welche die Richtigkeit ihrer Anzahl leicht zu prüfen gestattet, unter schwachem Andrücken derart auf das befeuchtete Keimbett, daß die Abteilungen I a, II a und III a (Fig. 145) je 100 Käuel erhalten.

Jede Abteilung wird mit einer gleichmäßig aufliegenden Platte aus dünnem Fensterglas bedeckt. Ohne diese Belastung würden die Käuel durch die sich entwickelnden Keime sehr bald über den Sand emporgehoben werden und dem Vertrocknen einheimfallen.

Man setzt dann den so beschickten Kasten in das dazu gehörige Wassergefäß ein, bedeckt ihn mit einer lose aufliegenden, von zwei starken Glasstäben getragenen, dünnen Filzplatte, so daß die Wärmeausstrahlung erschwert, die Belichtung ausgeschlossen, der Zutritt der Luft aber ungehindert ist, und regelt die Temperatur, wie oben angegeben. Die Gesamtdauer des Keimversuches ist, den „Deutschen Normen“ entsprechend, auf 14 Tage, nach den Wiener Normen auf 12 Tage, vom Einquellen des Samens an gerechnet, bemessen.

Nach einigen Tagen beginnt das Hervortreten der weißen Keimspitzen; sobald die einzelnen Keime eine Länge von 1 bis 1,5 cm erreicht haben, nimmt man die betreffenden Knäuel mittels der Pinzette heraus, entfernt durch vorsichtiges, langsames Ziehen den ganzen, verhältnismäßig lose sitzenden Keim aus der Fruchthöhle und überträgt das Knäuel in die entsprechende, bisher leere Nebenabteilung, also von I a nach I b, von II a nach II b usw., während diejenigen Knäuel, welche noch nicht keimten, oder deren Keime zum Abnehmen noch zu klein, ruhig auf ihren bisherigen Plätzen belassen werden.

Die Anzahl der abgenommenen Keime wird für jede Abteilung gesondert angemerkt, und nach Ablauf von 6 Tagen die Gesamtzahl der in jeder Abteilung, also von 100 Knäueln ausgetriebenen Keime festgestellt.

Man fährt in dieser Weise unter täglicher regelmäßiger Beobachtung der ausgelegten Samen fort, bis die oben angegebene Zeit verstrichen ist und in den mit a bezeichneten Abteilungen endlich nur noch diejenigen Knäuel zurückgeblieben sind, welche sich als keimungsunfähig zeigen.

Ihre Anzahl in jeder Abteilung ist, wie leicht ersichtlich, gleich dem Prozentgehalt des Samens an ungekeimten Knäueln. Man zählt alsdann nach den niedergeschriebenen Beobachtungen die in jeder Abteilung getriebenen Keime zusammen und beendet damit den Versuch.

Eine im Laufe der Zeit etwa auftretende geringe Schimmelbildung an einzelnen Knäueln beeinträchtigt die Keimung nicht. Es pflegen zumeist nur diejenigen Knäuel Schimmelpilze zu zeigen, welche an sich schon verdorben und überhaupt keimungsunfähig waren.

Beispiel 115. Im Mittel von drei gleichzeitig angesetzten Bestimmungen wurde zunächst das Gewicht von je 100 zur Keimung bestimmten Knäueln = 2,053 g gefunden; auf dem Keimbett zählte man dann im Mittel der drei Versuche nach den ersten 6 Tagen = 106 Keime, nach Ablauf von 14 Tagen zusammen 153 Keime.

Es berechnen sich somit für 1000 g (1 kg) nach dem Ansatz:

$$2,053 : 153 = 1000 : x, \quad x = 74525 \text{ Keime,}$$

welche im Zeitraum von 14 Tagen, und nach dem Ansatz:

$$2,053 : 106 = 1000 : x, \quad x = 51632 \text{ Keime,}$$

welche innerhalb der ersten 6 Tage ausgetrieben waren.

In den drei ersten Abteilungen des Keimbettes blieben im Mittel der Versuche 16 Knäuel, also ebensoviel Prozente, ungekeimt zurück, so daß 84 Proz. Knäuel gekeimt hatten.

B. Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes.

In ein Messing- oder Nickelschälchen (Fig. 53 oder 54, S. 132) oder ein Filtertrockenglas (Fig. 106, S. 208) wägt man 10 bis 15 g frischen Rübensamen und trocknet mindestens 12 bis 15 Stunden lang bei 95 bis 100° C im Lufttrockenschranke, bis nach einem der ersten Wägung folgenden nochmaligen zweistündigen Trocknen das Gewicht sich ungeändert zeigte. Den Gewichtsverlust berechnet man als Wasser in üblicher Weise auf Prozente.

C. Bestimmung der fremden Bestandteile.

In einem Becherglase wägt man eine größere Menge Samen, etwa 100 g, ab, schüttet ihn auf einen Bogen Papier und liest die obengedachten Verunreinigungen sorgfältig aus. Sie werden in einem vorher tarierten Porzellanschälchen gesammelt und gewogen; den Gewichtsbeitrag rechnet man ebenfalls auf Prozente um.

Die Abgabe der Untersuchungsergebnisse würde, unter Heranziehung der im obenstehenden Beispiele gegebenen Zahlen, etwa in nachstehender Weise zusammenzustellen sein:

„Zuckerrübensamen:

1 kg Rübensamen lieferte innerhalb 14 Tagen	
im Mittel von drei Versuchen	74525 Keime,
wovon innerhalb der ersten 6 Tage ausge-	
trieben waren	51632 „
von 100 Samenknäueln keimten	84 Knäuel.
Feuchtigkeit	13,8 Proz.,
Fremde Bestandteile.	1,2 „

Der Rübensamen war von gesundem Aussehen, sowie von reinem und frischem Geruch.“

Man verzichtet zuweilen auf einen so eingehenden Bericht und beschränkt sich auf die Ermittlung, wieviel Keime von 100 Knäueln und wieviel Keime von 1 g Samen zu erzielen sind.

Unter Fortfall der anderweitigen Bestimmungen sind dann nur die unter A. aufgeführten Arbeiten erforderlich. Unter Bezugnahme auf die vorstehenden Zahlen würde in solchem Falle das Untersuchungsergebnis lauten:

Es lieferten innerhalb 14 Tagen im Mittel von drei Versuchen:

100 Stück Knäuel	= 153 Keime,
1,0 g Knäuel	= 74 „

XV.

Melassefutter.

Die bei der Rübenzuckerfabrikation abfallende Melasse ist schon wiederholt in früheren Jahren als Futtermittel herangezogen und namentlich zur Zeit niedriger Zuckerpreise teils verdünnt in unvermishtem Zustande, teils mit anderen Stoffen gemischt als solches verwendet worden.

Eine dauernde Benutzung der Melasse zu diesem Zwecke hatte indessen nicht Platz zu greifen vermocht.

Erst nachdem infolge der Wahl geeigneter Zusätze und durch zweckmäßigere Behandlung der Melasse, namentlich durch Erwärmung bei der Bearbeitung und durch geeignete Mischvorrichtungen die Übelstände beseitigt worden sind, welche einer ausgedehnteren Anwendung von Melassefutter früher im Wege standen, hat sich die Herstellung und der Verbrauch von Melassefuttermitteln in großem Maßstabe eingeführt.

Man verwendet als Zusätze, als sogenannte Melasseträger, aufnahmefähige Kraftfuttermittel, Baumwollensaatmehl, Mehl von Palmkern-, Erdnuß- und Kokosnußkuchen, ferner Mais- und Malzkeime, getrocknete Brennerei- und Biertreber, ebenso Kleien, Futtermehle, gemahlenes Stroh u. dgl., sowie getrocknete Rübenschnitzel und bringt diese in geeigneten Mengenverhältnissen mit der auf 60 bis 70° C erwärmten Melasse mittels mechanischer Mischapparate zusammen. Auch Blutmehl, Voll-, Mager- und Buttermilch haben als weitere Zusätze Anwendung gefunden.

Bei Abmessung von 40 bis 60 Proz. Melasse und 60 bis 40 Proz. der genannten Melasseträger wird auf diese Weise in kurzer Zeit ein gleichmäßiges, trockenes und haltbares Gemisch von großem Nährwert hergestellt.

Wagner¹⁾ verwendete und empfahl zuerst an Stelle der erwähnten mehr oder weniger nahrhaften Melasseträger einen Zusatz

¹⁾ Zeitschrift 1895, II, S. 134.

von gemahlenem Fasertorf, welcher ebenfalls mechanisch mit heißer Melasse vermischt wird und infolge seines starken Aufsaugungsvermögens bei richtig gewähltem Mengenverhältnis ein schnell trocknendes, versandfähiges, längere Zeit unverändert sich haltendes und vom Vieh gern angenommenes Futtermittel, das „Melassetorfmehlfutter“, bildet.

Es wird jetzt dieses Melassefuttermittel fabrikmäßig in großem Maßstabe hergestellt. Man mischt gewöhnlich 25 Tle. Torfmehl mit 75 Tln. warmer Melasse zusammen.

Die früher häufig beobachtete schädliche Wirkung der in der Melasse reichlich vorhandenen Kalisalze auf den tierischen Organismus wird nach Wagner durch diesen Zusatz vermieden, indem „die in dem Torf enthaltenen organischen Säuren, besonders die Gerbsäure und die Humussäure, eine Neutralisation jener Kalisalze bewirken und sie in eine für den tierischen Organismus nicht schädliche Form überführen“.

Die erwähnten Pflanzensäuren bewirken bei längerer Berührung mit dem Rohrzucker der Melasse dessen teilweise Inversion, was zwar für die Benutzung des Futters ohne Bedeutung, dagegen bei der Zuckerbestimmung selbstverständlich zu beachten und auch bei der Bestimmung der Feuchtigkeit nicht ohne Einfluß ist. Alkalisch reagierende Melassen widerstehen der Inversion¹⁾.

Man bestimmt in dem Melassefutter die Feuchtigkeit, den Gehalt an Zucker, an Fett — namentlich bei stattgehabter Verwendung ölhaltiger Melasseträger — und an Stickstoff. Der letztere ist in den Kraftfuttermitteln, in Stroh, Kleie und Schnitzeln usw. in Form von Proteinstoffen vorhanden, in der Melasse (bei etwa 1,5 bis 1,9 Proz. Gesamtstickstoff, mit etwa 0,12 Proz. Eiweißstickstoff) zumeist als sogenannte Amidosäuren (Glutamin- und Asparaginsäure), als Betain, Leucin, Tyrosin²⁾, und in kleinerer Menge als Amide und Ammoniaksalze; der im Torf enthaltene Stickstoff, der 0,6 bis 3,0 Proz. der Trockensubstanz betragen kann, dürfte im wesentlichen als Ammoniak vorhanden sein, festgehalten durch die bedeutende Absorptionsfähigkeit des Torfes.

Die vielfach noch übliche Umrechnung des Gesamtstickstoffs des Melassefutters auf Proteinstoffe ist danach nicht berechtigt.

Eine genaue analytische Bestimmung der Menge der zu einem Melassefutter verwendeten Melasse ist nicht möglich, da letztere in ihrer Gesamtheit nicht wieder von dem mit ihr zusammengearbeiteten Aufsaugungsmaterial zu trennen ist. Im allgemeinen wird auch, wenigstens für die Zuckerfabriken, eine derartige Angabe entbehrlich sein. Wo sie gefordert wird, bedient man sich am einfachsten der unter D. beschriebenen Methode von Schmöger.

¹⁾ Herzfeld, Zeitschrift 1902, S. 207.

²⁾ Leucin und Tyrosin vermehren sich nach v. Lippmann im Betriebe der Zuckerfabrikation durch Umsetzung von Eiweißstoffen.

A. Bestimmung der Feuchtigkeit.

Man wägt 10,0 g in ein flaches Porzellanschälchen ab und trocknet bis zur Gewichtsbeständigkeit bei 105° C. Das völlige Austrocknen kann 10 bis 15 Stunden dauern. Der Gewichtsverlust wird als Wasser berechnet¹⁾.

B. Bestimmung des Zuckergehaltes.

Man führt diese Bestimmung bei Abwesenheit oder zu vernachlässigenden Mengen von Invertzucker auf polarimetrischem Wege, bei Anwesenheit größerer Mengen von Invertzucker auf gewichtsanalytischem Wege aus. Nachdem die Restmelassen der mit Strontian arbeitenden Melasseentzuckerungsanstalten fast ganz vom Markte verschwunden sind, ist die Polarisationsmethode wieder zuverlässiger geworden, da eine Beeinflussung der Drehung durch die in jenen Restmelassen reichlich vorhanden gewesenen Raffinose bei der Untersuchung kaum mehr in Betracht zu ziehen ist.

Vorprüfung. Zur Entscheidung, welches Verfahren einzuschlagen ist, übergießt man 26 g Melassefutter in einem 200-ccm-Kolben mit etwa 150 ccm Wasser, bringt die Melasse durch Umschütteln in Lösung, setzt etwas Bleiessig zu, füllt zur Marke auf, mischt und filtriert. 25 ccm des Filtrats werden mit 50 ccm Fehlingscher Lösung aufgeköcht und 2 bis 3 Minuten im Kochen gehalten. Nach Zusatz von 100 ccm kaltem Wasser gießt man die Flüssigkeit auf ein Filter. Bleibt auf dem Filter kein Niederschlag von rotem Kupferoxydul oder zeigen sich nur Spuren davon, so ist die Polarisationsmethode anwendbar, anderenfalls die gewichtsanalytische Bestimmung des Gesamtzuckers geboten.

Mit Rücksicht auf die meist sehr ungleichmäßige Beschaffenheit der Melassefuttermittel vermeidet man die Verwendung kleiner Gewichtsbeträge bei der Untersuchung, und nimmt besser zur Erzielung richtiger Durchschnittswerte größere Mengen, wie sonst üblich, in Arbeit.

a) Polarisationsverfahren.

Man wendet hier am besten die Methode der doppelten Verdünnung an²⁾, wägt auf dem Trierblech zweimal je 32,5 g Melasse-

¹⁾ Nach den Beschlüssen des Verbandes landwirtschaftlicher Versuchsstationen im Deutschen Reich bezieht sich die Forderung, daß der zulässige Höchstgehalt an Wasser bei Melassegemischen 20 Proz. betragen soll, nur auf melassereiche Mischungen. Für melasseärmere Gemische ist eine entsprechend niedrigere Grenzzahl einzusetzen. In allen Fällen ist der Berechnung zugrunde zu legen, daß eine für die Herstellung von Melassegemischen des Handels geeignete Melasse nach den bisherigen Erfahrungen höchstens 23,5 Proz. Wasser enthalten darf. Die durch diese Berechnung gefundene Grenzzahl für den normalen Wassergehalt ist maßgebend bei der Beurteilung des Gemisches in bezug auf seinen Wert und seine Haltbarkeit.

²⁾ Nach Woy, Zeitschrift für öffentliche Chemie 1900, S. 203.

futter ab, spült mit kaltem Wasser und mit Hilfe eines Trichters den einen Betrag in einen 250-ccm-Kolben, den anderen in einen 500-ccm-Kolben und bringt die Melasse durch Umschütteln in Lösung¹⁾. Man fügt dann Bleiessig hinzu, bis nach fernem Zusatz keine Fällung mehr entsteht und einige, am Glase innen herab-rinnende Tropfen keinen weißlichen Niederschlag mehr hervorrufen, füllt zur Marke auf, mischt gut durch, filtriert und polarisiert im 200-mm-Rohr.

Der stattgehabten Verdünnung wegen würden die am Polarisationsapparat abgelesenen Zahlen, im ersten Falle mit 2, im letzteren mit 4 multipliziert, ohne weiteres den Prozentgehalt an Zucker in beiden Lösungen ergeben, wenn nicht deren Volumen durch dasjenige des Melasseträgers erheblich beeinträchtigt wäre. Das letztere läßt sich aber bei dem eingeschlagenen Verfahren mit größter Genauigkeit berechnen und damit auch ebenso genau der wirkliche Zuckergehalt der abgewogenen Substanz.

Das Volumen x der unlöslichen Stoffe (einschließlich des Bleiessigniederschlages) findet man nach der Formel:

$$x = \frac{250 \times (a - 2b)}{a - b},$$

worin a die Polarisation des 250-ccm-Filtrats, b die des 500-ccm-Filtrats bedeutet. Die Polarisation P des Normalgewichts des untersuchten Melassefutters oder dessen Prozentgehalt an Zucker berechnet sich dann nach der weiteren Formel:

$$P = \frac{2a \times (250 - x)}{250}.$$

Beispiel 116. 32,5 g Melasse — Torfmehlfutter mit Bleiessig und Wasser zu 250 ccm Volumen aufgefüllt —, ergeben eine Polarisation (a) = 19,9, dieselbe Menge auf 500 ccm Volumen gebracht, eine solche (b) von 9,8.

$$x = \frac{250 \times (19,9 - 19,6)}{19,9 - 9,8} = \frac{250 \times 0,3}{10,1} = 7,42,$$

$$P = \frac{39,8 \times (250 - 7,42)}{250} = \frac{39,8 \times 242,57}{250} = 38,6.$$

Der Zuckergehalt des Melassefutters ist danach 38,6 Proz.

b) Gewichtsanalytische Bestimmung des Gesamtzuckergehaltes.

In einen mit gut durchlässigem Papierfilter versehenen Glas-trichter bringt man 20,0 g Melassefutter und laugt durch vielfach wiederholtes Auftröpfeln von kaltem Wasser den darin enthaltenen

¹⁾ Das Verhältnis von 32,5 g zu 250 ccm und 500 ccm ist dasselbe wie 13 g (das halbe Normalgewicht) zu 100 ccm und 200 ccm.

Zucker vollständig aus. Die ablaufende Flüssigkeit fängt man in einem 500-ccm-Kolben auf und bringt auf das Filter immer erst neues Wasser, wenn das zuletzt aufgegebene abgetropft ist. Dabei sind die Filterränder sorgfältig auszuwaschen, das Filter selbst ist nicht wesentlich größer zu nehmen, als daß es die abgewogene Menge gerade faßt. Mit 400 ccm Wasser ist auf solche Weise der vorhandene Zucker sicher auszuziehen und in Lösung zu bringen.

Man klärt dann den Auszug mit Bleiessig, füllt bis zur Marke, mischt und filtriert.

200 ccm des Filtrats (= 8,0 g Melassefutter) werden mittels Pipette in einen 250-ccm-Kolben abgemessen und zur Ausfällung des überschüssig zugesetzten Bleisalzes mit Natriumcarbonatlösung bis zur Marke versetzt. Nach gutem Mischen wird filtriert. Man mißt dann 50 ccm des klaren Filtrats (= 1,6 g Melassefutter) in einen 200-ccm-Kolben ab, fügt 25 ccm Wasser und 5 ccm Salzsäure von 1,19 spez. Gew. hinzu und invertiert die Zuckerlösung genau nach der Vorschrift auf S. 100. Nach Abkühlen neutralisiert man mit 10 ccm einer Natronlauge, welche man vorher in einer Stärke herstellte, daß diese Menge die 5 ccm Salzsäure genau absättigt, läßt völlig erkalten, füllt bis zur Marke auf und mischt.

50 ccm dieser Flüssigkeit, die nunmehr noch 0,40 g Melassefutter entsprechen, dienen dann zur gewichtsanalytischen Zuckerbestimmung mittels Fehlingscher Lösung nach S. 106 u. f. Die gewogene Kupfermenge läßt aus der Tafel XXIX, S. 515 die ihr entsprechende Menge Invertzucker finden, deren Betrag, mit 0,95 multipliziert (S. 18), die entsprechende Menge Rohrzucker ergibt.

Beispiel 117. Bei der Schlußwägung sind 0,299 g Kupfer gefunden, welche nach der Tafel XXIX, S. 517, 0,1632 g Invertzucker anzeigen, der aus 0,40 g Melassefutter erhalten war.

Das entspricht nach dem Ansatz:

$$0,40 : 0,1632 \text{ g} = 100 : x,$$

$$x = 40,8 \text{ Proz. Invertzucker}$$

oder $40,8 \times 0,95 = 38,76$ Proz. Gesamtzucker (als Rohrzucker ausgedrückt).

Eine gesonderte Bestimmung von Invertzucker neben Rohrzucker dürfte hier zwecklos sein, da der Futterwert der beiden Zuckerarten sicher der gleiche ist.

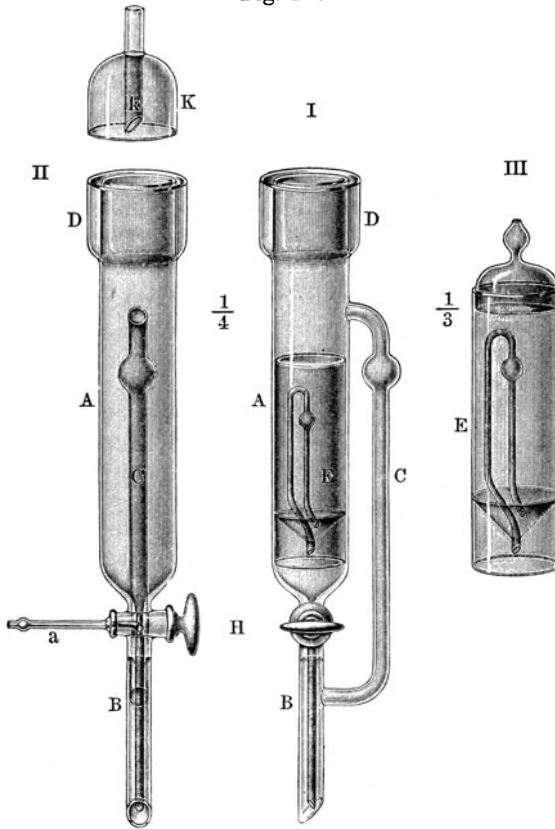
C. Bestimmung des Fettgehaltes.

Zu der Entfettung benutzt man Äther und zweckmäßig den in Fig. 146 abgebildeten Extraktionsapparat von Frühling¹⁾, von welchem I die Seitenansicht mit dem eingesetzten Gefäß *E*, II die Vorderansicht ohne dasselbe und III das letztere allein (in etwas

¹⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, S. 242; 1900. S. 270.

größerem Maßstabe) zeigt. Der Apparat wird beim Gebrauch in gleicher Weise, wie aus Fig. 92, S. 244 ersichtlich, unten mittels eines Korkes mit einem den Äther aufnehmenden Kolben von etwa 200 ccm Fassungsraum, oben mit einem zur Wiederverdichtung der Ätherdämpfe bestimmten Kühler versehen, dessen unterer Teil *K* bei II noch sichtbar ist. Die Verbindung von *A* mit dem in einer Klemme feststehenden Kühler geschieht ohne Anwendung von Kork oder Einschliff — die beide an dieser Stelle ihre Nachteile haben —

Fig. 146.



durch Quecksilberschluß. Zu diesem Zwecke kommt in den Ansatz *D* so viel Quecksilber — es genügt dazu eine geringe Menge —, daß der untere Rand von *K* eben in dasselbe eintaucht, wenn man den Apparat *A* in seinem Halter gegen den Kühler in die Höhe schiebt. *K* geht leicht in *D* hinein und schließt dann vollkommen ätherdicht ab. Der Einsatz *E* ist ein den bekannten Filtertrockengläsern in Form, Größe und geringem Gewicht nachgebildetes Glasgefäß mit trichterförmig vertieftem Boden, in welchen ein Heber-

röhrchen eingeschmolzen ist, dessen kürzerer, aufsteigender Schenkel bis auf die tiefste Stelle des Bodens reicht, während der längere, absteigende Schenkel unterhalb des Bodens heraustritt. Das Heberrohr liegt dicht an der inneren Wandung an, so daß es den Innenraum nicht beengt und auch gegen Abbrechen gesichert ist. Die Wandung des Gefäßes setzt sich, wie ersichtlich, unterhalb des Bodens fort und bildet einen unten offenen Fuß, welcher dem Gefäße einen sicheren Stand — z. B. auf der Wage — vermittelt und gleichzeitig dem hervorstehenden Ende des Hebers als Schutz dient. Eine aus Filtrierpapier gefertigte, oben offene, unten geschlossene, ganz locker in *E* hineingehende (in der Figur nicht gezeichnete) Hülse dient zur Aufnahme des zu entfettenden Stoffes. Der aus dem Kolben verdampfende, durch *C* in den oberen Teil von *A* und in den Kühler gelangende Äther wird in diesem wieder verdichtet und tropft durch *k* in den Einsatz *E* und auf die darin enthaltene, zu entfettende Substanz. Sobald der Stand der Flüssigkeit in *E* die obere Biegung des Heberrohres überschreitet, fließt sie selbsttätig und vollständig vermöge der Wirkung des Hebers ab und durch *B* in den Kolben zurück. *H* ist ein Zweiweghahn. Während der Extraktion steht dieser so, daß die Verbindung zwischen *A* und dem Kolben offen ist. Nach beendeter Extraktion verbindet man *a* mittels eines kurzen Gummischlauches mit einem längeren, dünnen Glasrohr, dreht den Hahn und läßt den gebrauchten Äther seitlich in ein entfernt stehendes Vorratsgefäß abfließen. Man kann den Hahn auch auf diese Weise zur Entnahme kleiner Proben des Äthers benutzen, um sich während der Arbeit, und ohne diese unterbrechen zu müssen, über das Ende der Extraktion zu vergewissern.

Zur Ausführung der Fettbestimmung werden 25 g Melassefutter in einer leichten, dünnwandigen Porzellanschale abgewogen, 3 Stunden lang bei etwa 80° C im Trockenschrank getrocknet und nach dem Erkalten und Wiederwägen auf einer kleinen Mühle, welche ein feines Pulver herzustellen gestattet, gemahlen¹⁾. 5,0 g dieses Pulvers bringt man auf ein kleines Filter und laugt durch allmähliches Auftröpfeln von kaltem Wasser den größten Teil des darin enthaltenen Zuckers aus. Man verwendet nicht mehr als etwa 100 ccm Wasser im ganzen und läßt erst jedesmal vollständig abtropfen, ehe man neues Wasser aufgibt²⁾.

Den Rückstand samt dem Filter läßt man im Trockenschrank oberflächlich abtrocknen, überträgt beides vorsichtig in die oben erwähnte Papierhülse, diese in das Einsatzgefäß *E* (Fig. 146) und

¹⁾ Man benutzt eine eiserne Mühle, Fig. 108, S. 265.

²⁾ Steht eine Saugevorrichtung, eine Wasserluftpumpe (S. 109 u. 110) oder dergleichen zur Verfügung, so läßt sich das Auslaugen sehr beschleunigen, wenn man das Wasser absaugt. Das Filter ist in solchem Falle durch Einsetzen in einen kleinen Platinkonus vor dem Durchreißen zu schützen.

setzt letzteres nun so lange in den auf 95° C zu haltenden Trockenschrank, bis der Rest der Feuchtigkeit vollständig ausgetrieben ist. Ein Bausch Glaswolle, mit welchem man die Öffnung der Papierhülse lose verstopft, sichert die darin befindliche Substanz vor jedem Verlust.

Nach dem Erkalten im Exsikkator läßt man *E* in den Apparat *A* hineingleiten, versieht *D* mittels eines kleinen Trichters mit etwas Quecksilber, stellt die Verbindung mit dem Kühler, wie oben angegeben, und den Wasserzutritt zu diesem her und fügt bei *B* den Kolben an, welcher zuvor erwärmt, nach dem Erkalten im Exsikkator genau gewogen und dann mit etwa 100 ccm wasserfreiem Äther versehen war. Zweckmäßig bringt man vorher einige kleine Stückchen ausgeglühten Bimsstein in den Kolben, welche mitgewogen werden und demnächst ein ruhiges Sieden des Äthers bewirken.

Nachdem man nun den Äther im mäßig erwärmten Wasserbade zur Destillation gebracht hat, vollzieht sich die Extraktion und das Spiel des Apparates genau wie oben und auf S. 246 u. f. beschrieben, er beansprucht keinerlei Aufsicht; man läßt ihn 6 bis 8 Stunden in Tätigkeit und darf dann gewiß sein, daß vollständige Entfettung eingetreten. Durch die Entnahme einer kleinen Probe Äther mittels des Hahnes *H*, welche man auf einem Uhrglase aufhängt und verdunsten läßt, kann man leicht feststellen, ob der Äther fettfrei und die Extraktion somit beendet ist. Man destilliert dann den Äther in der oben beschriebenen Weise ab, läßt die letzten Reste durch Einstellen des Kolbens in heißes Wasser (ohne Flamme) abdunsten, trocknet ihn und das darin befindliche Fett 3 Stunden lang im Trockenschrank bei 100° C, läßt im Exsikkator erkalten und wägt.

Beispiel 118. 25,0 g Melassefutter hinterließen nach dem Trocknen 18,90 g Trockensubstanz (= 24,4 Proz. Wassergehalt), von welcher nach dem Mahlen 5,0 g ausgelaugt wurden. Diese Menge entspricht nach dem Ansatz:

$$18,9 : 25,0 = 5,0 : x,$$

$$x = 6,61 \text{ g ungetrocknetem Futter.}$$

Die doppelt ausgeführte Ätherextraktion ergab folgende Wägungszahlen:

	1.	2.
Kolben mit Fett	41,396 g	46,418 g
Kolben leer	41,081 g	46,101 g
Fett	0,315 g	0,317 g,

6,61 g des ungetrockneten Melassefutters enthielten somit im Mittel 0,316 g Fett.

$$6,61 : 0,316 = 100 : x,$$

$$x = 4,78 \text{ Proz. Fett.}$$

D. Bestimmung des Gesamtstickstoffgehaltes.

Die Bestimmung des Stickstoffs erfolgt nach der Methode von Kjeldahl (S. 435). Man stellt durch andauerndes Verreiben eines größeren Anteils (20 bis 30 g) des Melassefutters in einer geräumigen Reibschale eine ganz gleichmäßige, innig gemischte Masse her und wägt von dieser 5,0 g ab.

Nachdem Stoltzenberg¹⁾ nachgewiesen hat, daß das Betain der Melasse schwerer als andere Stoffe bei der Kjeldahl-Methode zu verbrennen und für die Stickstoffbestimmung in Melasse eine Abänderung der Methode nötig ist, dürfte diese auch hier am Platze sein. Man arbeitet danach folgendermaßen:

2 bis 3 g Melasse bzw. 5 g Melassefutter werden mit 25 ccm konzentrierter Schwefelsäure, die 100 g Phosphorsäureanhydrid im Liter enthält, versetzt und mit 1 g zerriebenem Kupfersulfat und 1 g Quecksilberoxyd versetzt. Man erhitzt in bekannter Weise bis zur Entfärbung und darauf noch 1 Stunde lang. Nach dem Erkalten verdünnt man mit 120 ccm Wasser, setzt hierauf einige Stückchen grobgestoßenen Bimssteins und die nötige Menge stickstofffreier Natronlauge nebst Schwefelkalium hinzu und destilliert nach Vorlegung von 20 ccm Normal-Schwefelsäure. Die Destillation und Titration erfolgt nach den Vorschriften auf S. 437.

Beispiel 119. 5,0 g Rübetrockenschnitzmelassefutter sind zersetzt, bei der Destillation 20,0 ccm Normal-Schwefelsäure vorgelegt und bei der Titration im Mittel zweier Bestimmungen 59,3 ccm $\frac{n}{4}$ -Lauge gebraucht. Nach S. 439 sind demnach $80 - 59,3 = 20,7$ und $20,7 \times 0,0035025 = 0,0725$ g Stickstoff = $0,0725 \times 20 = 1,45$ Proz.

Die gewöhnlich geforderte Umrechnung des Stickstoffgehaltes auf Proteinstoffe bewirkt man durch Multiplikation der gefundenen Stickstoffprocente mit dem Faktor 6,25²⁾. Doch ersetzt man richtiger das Wort „Proteinstoffe“ durch den Ausdruck „stickstoffhaltige Stoffe“ oder „Rohprotein“, da, wie schon oben bemerkt, der Stickstoff der Melasse zumeist in anderer und nicht in Form von Proteinstoffen vorhanden ist.

Es berechnen sich danach im obigen Beispiel die stickstoffhaltigen Stoffe zu $1,45 \times 6,25 = 9,06$ Proz. Die Rechnung hierauf vereinfacht sich, wenn man nicht den Stickstoffwert, sondern gleich den Proteinwert der Normal-Schwefelsäure und der $\frac{n}{4}$ -Natronlauge in Rechnung stellt.

¹⁾ Zeitschrift 1912, II, S. 440.

²⁾ Man geht dabei von der Annahme aus, daß die Eiweiß- oder Proteinstoffe im Durchschnitt 16 Proz. Stickstoff enthalten (16:100 = 1:x, mithin $x = 6,25$).

Beispiel 120. $1 \text{ ccm } \frac{n}{4}$ -Lauge entspricht $0,0035025 \times 6,25 = 0,02189 \text{ g}$ Rohprotein, demnach sind $20,7 \times 0,02189 = 0,4531 \text{ g} = 0,4531 \times 20 = 9,06 \text{ Proz. Rohprotein}$.

E. Bestimmung des Reinproteins.

Nach dem Verfahren von Barnstein¹⁾ kocht man 5 g des Melassefutters mit 50 ccm destillierten Wassers auf, setzt 25 ccm einer Kupfersulfatlösung hinzu, welche in 1 Liter 60 g kristallisiertes Kupfersulfat enthält, und hierauf unter Umrühren 25 ccm einer Natronlauge von der Konzentration 12,5:1000²⁾. Nach dem Absetzen gießt man die Flüssigkeit, welche nicht alkalisch reagieren darf, durch ein Filter, dekantiert den Rückstand mehrmals mit heißem Wasser, bringt ihn schließlich ebenfalls auf das Filter und wäscht ihn mit heißem Wasser so lange, bis das Filtrat mit Ferrocyankalium oder Chlorbaryum keine Reaktion mehr gibt. Dann verbrennt man Filter samt Inhalt nach Kjeldahl in bekannter Weise und berechnet das Ergebnis der Titration wie vorstehend nach D.

F. Bestimmung des Gehaltes an Melasse.

Das Mengenverhältnis zwischen Melasse und Melaseträger in den fertigen Mischfuttern läßt sich, wie schon oben hervorgehoben, analytisch nicht mit Genauigkeit feststellen. Annähernd richtige Werte erhält man am einfachsten durch die Methode von Schmöger³⁾.

Von dem für die Fettbestimmung unter C. getrockneten und feingemahlten Melassefutter oder, wenn die Fettbestimmung nicht ausgeführt wurde, von einer gleichartig vorbereiteten Probe werden in einer Porzellanschale 5,0 g mit 10 bis 20 ccm Wasser angerührt, auf ein kleines Filter gespült und genau in der Weise, wie bei B. b), S. 492 beschrieben, mit kaltem Wasser ausgewaschen. Der wässrige Auszug soll nicht mehr als 100 ccm betragen und kann ohne weiteres entfernt werden. Das nasse Filter wird darauf vorsichtig aus dem Trichter genommen und auf einer Glasplatte ausgebreitet, seinen Inhalt spült man mittels der Spritzflasche in eine kleine flache gewogene Porzellanschale, trocknet ihn, zuerst auf dem Wasserbade, dann im Trockenschrank bis zur Gewichtsbeständigkeit und bestimmt sein Gewicht.

Bei solchem Auswaschen von Melassefuttermitteln mit Wasser geht aber nicht nur die zugemischt gewesene Melasse wieder in Lösung, sondern es werden auch von den Melaseträgern bestimmte

¹⁾ Landwirtschaftliche Versuchsstationen 1900, S. 327.

²⁾ Man verdünne 31 ccm Normal-Natronlauge mit Wasser auf 100 ccm.

³⁾ Landwirtschaftliche Versuchsstationen 1898, S. 108; 1900, S. 33; 1901, S. 21.

Anteile mit fortgeführt, deren Menge naturgemäß nach ihrer Art verschieden ist und um deren Betrag die für die Trockensubstanz gefundene Zahl vermehrt und berichtigt werden muß.

Schmöger hat durch ausgedehnte Versuche die Größe dieses Verlustes für die hier in Betracht kommenden Stoffe festgestellt¹⁾; in der untenstehenden Tafel finden sich die betreffenden Zahlenwerte für die zumeist verwendeten Stoffe aufgeführt. Neben diesen Zahlen ist bei der schließlichen Berechnung dann auch noch der durchschnittliche Wassergehalt des für die Herstellung des untersuchten Mischfutters verwendeten Melasseträgers zu berücksichtigen.

Futtermittel (Melasseträger)	Von 100 g sind in Wasser unlöslich	Durch- schnittlicher Wassergehalt ²⁾ in Prozenten
Baumwollensaatmehl	81,4 g	8,8
Brennereitreber	95,1 g	6,9
Erdnußkuchen	78,6 g	9,8
Getreideschlempe	90,7 g	9,5
Kokosnußkuchenmehl	72,7 g	10,3
Maiskeime	92,8 g	14,3
Malzkeime	62,4 g	11,8
Palmkernkuchenmehl	90,2 g	10,4
Roggenstrohhacksel	95,2 g	14,3
Rübertrockenschnitzel	90,2 g	10,5
Torfmehl	99,5 g	25,0

Beispiel 121. Von 5,0 g eines Melassetrockenschnitzelfutters sind nach dem Auswaschen und Trocknen 2,446 g trockener Rückstand gefunden. Nach dem Ansatz:

$$5,0 : 2,446 = 100 : x$$

läßt die untersuchte Substanz somit zunächst

$$x = 48,92 \text{ Proz. wasserunlöslichen Rückstand finden.}$$

Da von reinen Rübertrockenschnitzeln nach obenstehender Zusammenstellung nur ein Betrag von 90,2 Proz. tatsächlich wasserunlöslich ist, so ist der gefundene Wert von 48,92 mit Hilfe jener Zahl zu berichtigen. Der Ansatz:

$$90,2 : 100 = 48,92 : x$$

ergibt dementsprechend

$$x = 54,24 \text{ Proz. wasserfreier Rübertrockenschnitzel}$$

in dem untersuchten Futtermittel.

¹⁾ Landwirtschaftliche Versuchsstationen 1903, S. 245.

²⁾ Nach „Mittlere Zusammensetzung der Futtermittel“ (Stammers Taschenkalender für Zuckerfabrikanten 1914/15).

Bei einem durchschnittlichen Wassergehalt von 10,5 Proz., also einem Trockensubstanzgehalt von 89,5 Proz., berechnet sich daraus eine bei der Mischung des Futters verwendete Menge von Rüben-trockenschnitzeln der gewöhnlichen lufttrockenen Beschaffenheit nach dem Ansatz:

$$89,5 : 100 = 54,24 : x,$$

$$x = 60,6 \text{ Proz. Schnitzel als Melasseträger,}$$

und somit

39,4	,,	Melassezusatz,
100,0 Proz.		

Das Mischungsverhältnis war also rund 40 : 60¹⁾. Der Zucker-gehalt dieses Melassefutters wurde zu 19,4 Proz. gefunden.

Nimmt man den Durchschnittsgehalt der Melassen an Zucker zu rund 48 Proz. an, so läßt sich der stattgehabte Zusatz an Melasse zu einem unveränderten Futtermittel auch recht wohl annähernd schätzen. Aus dem oben gefundenen Zuckergehalt von 19,4 Proz. würde demgemäß nach dem Ansatz:

$$48 : 100 = 19,4 : x, \quad x = 40,4$$

der Melassegehalt des Futters ebenfalls, wie nach Schmöger ge-funden, zu etwa 40 Proz. anzunehmen sein.

Zusammenstellung. Ein nach den vorstehend beschriebenen Methoden untersuchtes, aus Rüben-trockenschnitzeln und Melasse zusammengesetztes Futter enthielt:

15,3	Proz.	Feuchtigkeit,
19,4	,,	Zucker,
1,45	,,	Stickstoff, entsprechend:
9,06	,,	stickstoffhaltige Stoffe,
0,61	,,	Rohfett (Ätherextrakt).

Das Mischungsverhältnis wurde = 40 Proz. Melasse zu 60 Proz. Rüben-trockenschnitzeln gefunden.

¹⁾ Eine andere Methode „zur Bestimmung des Melassegehaltes in Melassefuttermitteln“, welche die Menge der Melassetrockensubstanz bestimmt und hieraus auf die Menge der verwendeten Melasse schließt, hat Neubauer ausgearbeitet. (Landwirtschaftliche Versuchsstationen 51, 421, s. auch ebenda 54, 27 und 56, 43.) Sie gilt für gleichwertig mit der Schmögerschen Methode.

XVI.

Futterzucker.

In der Versammlung der Handelschemiker am 17. März 1915 zu Berlin wurde behufs Feststellung einheitlicher Untersuchungsvorschriften für die Analyse von vergälltem Rohzucker — Erstprodukt und Nachprodukt¹⁾ — beschlossen, in nachstehender Weise zu verfahren:

„65 g des Futterzuckers werden auf einen Glastrichter gebracht, dessen innere Öffnung von oben her durch einen Bausch von Glaswolle lose verstopft ist. Das Rohr des Trichters ist mit einem durch Quetschhahn verschließbaren kurzen Gummischlauch überzogen.

„Auf den Zucker werden sodann bei verschlossenem Quetschhahn etwa 100 ccm siedend heißes Wasser gegossen und der Zucker durch Rühren mit einem Glasstabe in Lösung gebracht. Nach einigem Stehen wird der Quetschhahn geöffnet und die ablaufende Lösung in einem ½-Literkolben aufgefangen. Ist die Flüssigkeit völlig abgelaufen, so werden nach Schließen des Quetschhahnes weiter etwa 75 ccm siedend heißes Wasser aufgegossen und dies nach jedesmaligem Ablaufenlassen so lange wiederholt, bis der Rückstand ausgewaschen und der Kolben bis auf einen geringen Rest mit der Zuckerlösung angefüllt ist. Der Inhalt des Kolbens wird alsdann auf 20°C abgekühlt, nach Klärung mit Bleiessig und Tonerde zur Marke aufgefüllt, durchgeschüttelt, filtriert und polarisiert. Die Ablesung mit 2 multipliziert, ergibt bei Benutzung des 200-mm-Rohres die Polarisation des Futterzuckers.

„Bestehen, wie z. B. bei mit Strohhäcksel vergälltem Zucker, Zweifel darüber, ob die Auslaugung eine vollständige war, so zerschneidet man den auf dem Filter verbliebenen Rückstand mit einer Schere und digeriert ihn in einem 100-ccm-Kolben mit Wasser längere Zeit im Wasserbade. Zeigt die so erhaltene Lösung noch eine Polarisation, so ist das Resultat der Bestimmung sinngemäß zu berichtigen.“

¹⁾ Zeitschrift 1915, I, S. 93.

A N H A N G.

I.

Untersuchung von Glykose- und Invertzuckerfabrikaten.

I. Glykosefabrikate.

Die Glykose (Stärkezucker) ist ein Umwandlungsprodukt der Stärke (S. 3) und wird je nach der Natur und Beschaffenheit der verwendeten Rohstoffe und Hilfssubstanzen wie auch nach dem Gebrauchszweck der gewünschten Produkte in größerer oder geringerer Reinheit dargestellt. Selten wird ein reiner Stärkezucker zur Untersuchung gelangen; weit häufiger liegen sogenannte technisch reine Stärkezucker in fester Form oder Stärkesirupe (Kapillärsirupe) vor, beides Präparate, welche neben dem eigentlichen Stärkezucker nur verhältnismäßig geringe Mengen von Mineralstoffen, je nach ihrer Konsistenz wechselnde Mengen von Wasser und außerdem sehr schwankende Mengen von organischen Neben- bzw. Zwischenprodukten enthalten, welche für die Untersuchung von großer Bedeutung sind, aber eine genaue Analyse nicht allein sehr erschweren, sondern häufig geradezu unmöglich machen. Es ist bereits erwähnt (S. 3 und 29), daß die Umwandlung der Stärke unter dem Einfluß von Säuren und Fermenten zunächst zu Dextrinen und sodann zur Glykose bzw. Maltose führt. Daß die ersteren in den unreinen Glykosefabrikaten stets vorkommen, ist festgestellt; es ist aber noch nicht mit Bestimmtheit nachgewiesen, daß Maltose in allen Fabrikaten enthalten ist.

Da die Dextrine neben ihrem starken Drehungsvermögen [spezifische Drehung etwa $+ 195^{01}$] auch ein gewisses, wenn auch der Glykose gegenüber geringeres Reduktionsvermögen gegen Fehlingsche Lösung usw. besitzen, so ist ersichtlich, daß bei ihrer Gegenwart weder auf polarimetrischem noch gewöhnlichem gewichtsanalytischen

¹⁾ Daher dreht 1 Proz. Dextrin bei Anwendung von etwa 26 g + 2,93°.

Wege die Menge der Glykose genau bestimmt werden kann. Dazu kommt noch die Ungewißheit der Anwesenheit von Maltose. Einer genauen Trennung durch Lösungs- und Fällungsmittel, z. B. der Dextrine durch Alkohol, stellen sich die genannten Körper durch gegenseitige Beeinflussung entgegen. Ähnliches gilt vorläufig für die von vielen Chemikern erhoffte Trennung durch Vergärung mittels geeigneter Hefearten.

Unter diesen Verhältnissen begnügt man sich in den meisten Fällen mit der Bestimmung des Reduktionsvermögens eines Glykosefabrikates gegen Fehlingsche Lösung unter Berechnung auf Glykose und gegebenenfalls der Dextrine nach vorhergegangener Inversion mittels Salzsäure. Bei Vermischung solcher Fabrikate mit Rohrzucker wird dann auch die Bestimmung dieses letzteren hinzutreten müssen.

Über die Reinheit der Glykosepräparate, d. h. An- oder Abwesenheit von Rohrzucker und Invertzucker bzw. Fruktose (andere reduzierende Zuckerarten sollen hier nicht in Betracht gezogen werden), geben die Polarisierungen vor und nach der Inversion Aufschluß. Sind beide, auf dieselbe Menge Substanz bezogen, gleich, so ist Rohrzucker nicht zugegen, da anderenfalls nach der Inversion eine erheblich verkleinerte Rechtsdrehung oder gar eine Linksdrehung beobachtet werden müßte. Ist der Polarisationsbetrag vor der Inversion positiv, so kann Glykose allein bzw. auch Dextrin zugegen sein; erscheint derselbe Betrag im Vergleich zur Menge der Trockensubstanz nicht hoch genug oder ist die Polarisation bereits negativ, so ist auf Anwesenheit von Invertzucker zu schließen. In letzterem Falle erfolgt die Untersuchung nach III.

A. Bestimmung der Glykose.

1. Bei Abwesenheit optisch aktiver und anderer reduzierender Stoffe.

a) Polarimetrisch. Mit Berücksichtigung des auf S. 5 Ausgeführten hätte man von festen, reinen Glykosepräparaten 32,6 g zu 100 ccm aufzulösen, um, nach Beseitigung der anfänglichen Birotation durch zwei Tropfen Ammoniak, in einem 200-mm-Rohr im Apparat mit Ventzkescher Skala ohne weiteres Prozente Glykoseanhydrid ablesen zu können. Sieht man vom Normalgewicht ab und löst eine beliebige Menge oder verwendet bei verdünnten Lösungen das Maßverfahren (s. S. 208), so ist der Drehungsbetrag mit dem für die jeweilige Konzentration geltenden Faktor zu multiplizieren, nämlich bei 5proz. Lösungen mit 0,3288 usw. (s. S. 6). Eine Klärung mit Bleiessig ist nicht statthaft (s. S. 7 und 11), man wird an dessen Stelle, wenn nötig, neutrales Bleiacetat anwenden oder durch Knochenkohle eine Entfärbung zu erreichen suchen. Man vergleiche hierzu auch das auf S. 11 Erwähnte.

b) Gewichtsanalytisch. Man stellt zuerst eine Lösung des zu untersuchenden Zuckers oder Sirups her, welche nahezu 1 Proz. enthält, löst von trockenem Stärkezucker 5 g, von Sirupen 10 g mit destilliertem Wasser zu 500 ccm und filtriert, wenn nötig. Andererseits mischt man in einem graduierten Zylinder 60 ccm Fehlingsche Kupferlösung (30 ccm „F. I.“ und 30 ccm „F. II.“) und bringt die dunkelblaue Flüssigkeit, welche noch mit 60 ccm Wasser verdünnt wird, in einem Kochkolben mit untergelegtem Asbestring mittels einer mäßigen Flamme zum Kochen. Sobald lebhaftes Aufwallen eingetreten ist, fügt man mittels einer Pipette 25 ccm der oben dargestellten Zuckerlösung hinzu und hält die Flüssigkeit genau zwei Minuten lang im Kochen. Die vorhandene Glykose scheidet eine entsprechende Menge rotes Kupferoxydul aus, welches nach beendetem Kochen sofort abfiltriert und als metallisches Kupfer nach den S. 107 ff. gemachten Angaben bestimmt wird. Aus der nachstehenden Tafel XXVIII ersieht man die dem Kupfer entsprechende Menge Glykose.

Beispiel 122. 5 g weißer „Stärkezucker“ wurden zu 500 ccm mit destilliertem Wasser gelöst und 25 ccm dieser Lösung zur Fällung verwendet. Als Mittel von drei gut übereinstimmenden Zahlen wurden 0,431 g metallisches Kupfer erhalten. Nach nachstehender Tafel entsprechen 431 mg Kupfer = 231,0 mg Traubenzucker oder Glykose, welche in 25 ccm Lösung = 0,25 g Substanz enthalten sind. Daher

$$0,25 : 0,2310 = 100 : x, = 92,4 \text{ Proz. Glykose.}$$

Unter Zuziehung der in dem Untersuchungsmuster gleichzeitig auszuführenden Bestimmungen von Wasser- (nach S. 131) und Aschegehalt (nach S. 139) (aber ohne Anwendung von Schwefelsäure) würde sich die Zusammensetzung dieses Stärkezuckers stellen auf:

92,40	Proz. Glykose,
3,20	„ Wasser,
0,43	„ Asche,
3,97	„ organ. Nichtzucker (Dextrine usw.),
100,00	Proz.

c) Maßanalytisch. Die Bestimmung erfolgt ganz entsprechend dem auf S. 153 Ausgeführten; die Einstellung der Fehlingschen Lösung muß hier natürlich auf reinste Glykose erfolgen.

2. Bei Anwesenheit von Dextrin.

Sie erfolgt gewichtsanalytisch oder maßanalytisch, ergibt aber im ersteren Falle etwas zu hohe Werte infolge des geringen Reduktionsvermögens der Dextrine¹⁾.

¹⁾ Über genauere Bestimmung in normalen Stärkesirupen siehe Rössing, Zeitschr. f. öffentl. Chemie 1903, S. 133; 1904, S. I und 277; Chemiker-Zeitung 1905, S. 867.

3. Bei Anwesenheit von Rohrzucker.

Die Bestimmung erfolgt gewichtsanalytisch nach 1 b, ist jedoch nicht ganz genau, da auch der Rohrzucker sich in gewissem Grade an der Reduktion beteiligt. Genauere Ergebnisse erzielt man durch Titration mit Fehlingscher Lösung, wenn man nach einigen Vorversuchen zum Schluß fast die ganze zur Reduktion der Kupferlösung nötige Menge der Glykoselösung zufließen läßt. Die Fehlingsche Lösung muß auf reinste Glykose eingestellt sein.

Die Ausführung der Titration geschieht nach S. 153 mit einer nötigenfalls mit neutralem Bleiacetat und darauf mit Natriumphosphat oder -sulfat (nicht Natriumcarbonat) geklärten und derart hergestellten Glykoselösung, daß diese nicht mehr als 1 Proz. Glykose enthält.

B. Bestimmung des Dextrins.

1. Bei Abwesenheit von Rohrzucker

Erscheint diese Bestimmung, wie z. B. in Stärkesirupen, wünschenswert, so verwandelt man durch kräftige Inversion mittels starker Salzsäure das Dextrin ebenfalls in Glykose, bestimmt deren Gesamtgehalt nach 1 b, zieht von diesem den gleichfalls ermittelten Betrag der ursprünglich vorhandenen Glykosemenge ab und rechnet den für Dextrin verbleibenden Rest auf Glykose um.

Die bisher übliche Methode der Inversion des Dextrins und die Umrechnung der aus diesem entstandenen und gefundenen Glykose gibt zu niedrige Werte und ist durch eine abgeänderte zu ersetzen¹⁾. Danach löst man 20 g Stärkesirup in Wasser zu 500 ccm, verdünnt 50 ccm hiervon zu 200 ccm und kocht von dieser Lösung 25 ccm (= 0,25 g) mit Fehlingscher Lösung in der unter 1 b angegebenen Weise. Das hier gefundene Kupfer wird mit Hilfe der Tafel XXVIII auf Prozente Glykose berechnet. Andererseits werden weitere 50 ccm der ursprünglichen Lösung (= 2 g) in einem 250-ccm-Kolben mit 50 ccm Wasser und 15 ccm rauchender Salzsäure (vom spez. Gew. 1,19) 2 Stunden lang im lebhaft siedenden Wasserbade erhitzt; die abgekühlte Lösung wird nach Hineinwerfen eines Stückchens Lackmuspapiers mit Natronlauge bis zu schwach saurer Reaktion versetzt und zur Marke aufgefüllt. Hier von werden 25 ccm (= 0,2 g Sirup) in derselben Weise mit Fehlingscher Lösung gekocht. Man berechnet ebenso die der erhaltenen Kupferzahl entsprechende prozentische Menge Glykose, zieht von dieser die zuerst für Glykose gefundene Menge ab und multipliziert den Unterschied mit 0,93.

¹⁾ Rössing, Zeitschr. f. öffentl. Chem. 1904, S. 2.

Tafel XXVIII

zur Ermittlung der Glykose (Traubenzucker) aus den gewichtsanalytisch bestimmten Kupfermengen.

(Nach Allihn.)

Kupfer mg	Glykose mg	Kupfer mg	Glykose mg	Kupfer mg	Glykose mg	Kupfer mg	Glykose mg	Kupfer mg	Glykose mg
10	6,1	40	20,9	70	35,8	100	50,9	130	66,2
11	6,6	41	21,4	71	36,3	101	51,4	131	66,7
12	7,1	42	21,9	72	36,8	102	51,9	132	67,2
13	7,6	43	22,4	73	37,3	103	52,4	133	67,7
14	8,1	44	22,9	74	37,8	104	52,9	134	68,2
15	8,6	45	23,4	75	38,3	105	53,5	135	68,8
16	9,0	46	23,9	76	38,8	106	54,0	136	69,3
17	9,5	47	24,4	77	39,2	107	54,5	137	69,8
18	10,0	48	24,9	78	39,8	108	55,0	138	70,3
19	10,5	49	25,4	79	40,3	109	55,5	139	70,8
20	11,0	50	25,9	80	40,8	110	56,0	140	71,3
21	11,5	51	26,4	81	41,3	111	56,5	141	71,8
22	12,0	52	26,9	82	41,8	112	57,0	142	72,3
23	12,5	53	27,4	83	42,3	113	57,5	143	72,9
24	13,0	54	27,9	84	42,8	114	58,0	144	73,4
25	13,5	55	28,4	85	43,4	115	58,6	145	73,9
26	14,0	56	28,8	86	43,9	116	59,1	146	74,4
27	14,5	57	29,3	87	44,4	117	59,6	147	74,9
28	15,0	58	29,8	88	44,9	118	60,1	148	75,5
29	15,5	59	30,3	89	45,4	119	60,6	149	76,0
30	16,0	60	30,8	90	45,9	120	61,1	150	76,5
31	16,5	61	31,3	91	46,4	121	61,6	151	77,0
32	17,0	62	31,8	92	46,9	122	62,1	152	77,5
33	17,5	63	32,3	93	47,4	123	62,6	153	78,1
34	18,0	64	32,8	94	47,9	124	63,1	154	78,6
35	18,5	65	33,3	95	48,4	125	63,7	155	79,1
36	18,9	66	33,8	96	48,9	126	64,2	156	79,6
37	19,4	67	34,3	97	49,4	127	64,7	157	80,1
38	19,9	68	34,8	98	49,9	128	65,2	158	80,7
39	20,4	69	35,3	99	50,4	129	65,7	159	81,2

Tafel XXVIII. (Fortsetzung.)

Kupfer mg	Glykose mg	Kupfer mg	Glykose mg	Kupfer mg	Glykose mg	Kupfer mg	Glykose mg	Kupfer mg	Glykose mg
160	81,7	200	102,6	240	123,9	280	145,5	320	167,5
161	82,2	201	103,1	241	124,4	281	146,1	321	168,1
162	82,7	202	103,7	242	125,0	282	146,6	322	168,6
163	83,3	203	104,2	243	125,5	283	147,2	323	169,2
164	83,8	204	104,7	244	126,0	284	147,7	324	169,7
165	84,3	205	105,3	245	126,6	285	148,3	325	170,3
166	84,8	206	105,8	246	127,1	286	148,8	326	170,9
167	85,3	207	106,3	247	127,6	287	149,4	327	171,4
168	85,9	208	106,8	248	128,1	288	149,9	328	172,0
169	86,4	209	107,4	249	128,7	289	150,5	329	172,5
170	86,9	210	107,9	250	129,2	290	151,0	330	173,1
171	87,4	211	108,4	251	129,7	291	151,6	331	173,7
172	87,9	212	109,0	252	130,3	292	152,1	332	174,2
173	88,5	213	109,5	253	130,8	293	152,7	333	174,8
174	89,0	214	110,0	254	131,4	294	153,2	334	175,3
175	89,5	215	110,6	255	131,9	295	153,8	335	175,9
176	90,0	216	111,1	256	132,4	296	154,3	336	176,5
177	90,5	217	111,6	257	133,0	297	154,9	337	177,0
178	91,1	218	112,1	258	133,5	298	155,4	338	177,6
179	91,6	219	112,7	259	134,1	299	156,0	339	178,1
180	92,1	220	113,2	260	134,6	300	156,5	340	178,7
181	92,6	221	113,7	261	135,1	301	157,1	341	179,3
182	93,1	222	114,3	262	135,7	302	157,6	342	179,8
183	93,7	223	114,8	263	136,2	303	158,2	343	180,4
184	94,2	224	115,3	264	136,8	304	158,7	344	180,9
185	94,7	225	115,9	265	137,3	305	159,3	345	181,5
186	95,2	226	116,4	266	137,8	306	159,8	346	182,1
187	95,7	227	116,9	267	138,4	307	160,4	347	182,6
188	96,3	228	117,4	268	138,9	308	160,9	348	183,2
189	96,8	229	118,0	269	139,5	309	161,5	349	183,7
190	97,3	230	118,5	270	140,0	310	162,0	350	184,3
191	97,8	231	119,0	271	140,5	311	162,6	351	184,9
192	98,4	232	119,6	272	141,1	312	163,1	352	185,4
193	98,9	233	120,1	273	141,7	313	163,7	353	186,0
194	99,4	234	120,7	274	142,2	314	164,2	354	186,6
195	100,0	235	121,2	275	142,8	315	164,8	355	187,2
196	100,5	236	121,7	276	143,3	316	165,3	356	187,7
197	101,0	237	122,3	277	143,9	317	165,9	357	188,3
198	101,5	238	122,8	278	144,4	318	166,4	358	188,9
199	102,0	239	123,4	279	145,0	319	167,0	359	189,4

Tafel XXVIII. (Fortsetzung.)

Kupfer mg	Glykose mg	Kupfer mg	Glykose mg	Kupfer mg	Glykose mg	Kupfer mg	Glykose mg	Kupfer mg	Glykose mg
360	190,0	380	201,4	400	212,9	420	224,5	440	236,3
361	190,6	381	202,0	401	213,5	421	225,1	441	236,9
362	191,1	382	202,5	402	214,1	422	225,7	442	237,5
363	191,7	383	203,1	403	214,6	423	226,3	443	238,1
364	192,3	384	203,7	404	215,2	424	226,9	444	238,7
365	192,9	385	204,3	405	215,8	425	227,5	445	239,3
366	193,4	386	204,8	406	216,4	426	228,0	446	239,8
367	194,0	387	205,4	407	217,0	427	228,6	447	240,4
368	194,6	388	206,0	408	217,5	428	229,2	448	241,0
369	195,1	389	206,5	409	218,1	429	229,8	449	241,6
370	195,7	390	207,1	410	218,7	430	230,4	450	242,2
371	196,3	391	207,7	411	219,3	431	231,0	451	242,8
372	196,8	392	208,3	412	219,9	432	231,6	452	243,4
373	197,4	393	208,8	413	220,4	433	232,2	453	244,0
374	198,0	394	209,4	414	221,0	434	232,8	454	244,6
375	198,6	395	210,0	415	221,6	435	233,4	455	245,2
376	199,1	396	210,6	416	222,2	436	233,9	456	245,7
377	199,7	397	211,2	417	222,8	437	234,5	457	246,3
378	200,3	398	211,7	418	223,3	438	235,1	458	246,9
379	200,8	399	212,3	419	223,9	439	235,7	459	247,5

Beispiel 123. Bei der Untersuchung eines Stärkesirups wurden aus 0,25 g 198 mg Kupfer = 101,5 mg Glykose = 40,60 Proz. gefunden.

Weiterhin gaben nach der Inversion 0,2 g 330 mg Kupfer = 173,1 mg Glykose = 86,55 Proz. Der Unterschied 86,55 - 40,60 = 45,95 multipliziert mit 0,93 ergibt 42,73 Proz. Dextrin.

Unter Zuziehung der im Untersuchungsmuster gleichzeitig unter Anwendung von Sand auszuführenden Bestimmung des Wassergehaltes (nach S. 166) und ohne Schwefelsäurezusatz auszuführenden Aschegehaltes würde sich die Zusammensetzung dieses Stärkesirups stellen auf

40,60	Proz.	Glykose,
42,73	„	Dextrin,
0,32	„	Asche,
15,22	„	Wasser,
1,13	„	sonstige Nichtzuckerstoffe,
<hr/>		
100,00	Proz.	

Die Polarisation (13 g : 100) im 200-mm-Rohr ergab + 78,8° Drehung, auf 26 g berechnet also 157,6°. Aus den Bestandteilen berechnet sich als theoretische Polarisation

$$\begin{aligned} 40,6 \times 0,8 \text{ }^1) &= 32,5^0 \\ 42,73 \times 2,93 \text{ }^2) &= 125,2^0 \\ \hline &\text{zusammen } 157,7^0. \end{aligned}$$

Die Bestimmung des Dextrins kann bei Abwesenheit anderer polarisierender Stoffe als Glykose auch mit Anwendung von 13 g : 100 ccm polarimetrisch erfolgen nach der Formel:

$$D = \frac{P - 0,8 G}{2,93},$$

worin

D den Prozentgehalt an Dextrin,

P die Polarisation auf 26 g bezogen,

G den gewichtsanalytisch oder maßanalytisch] gefundenen Prozentgehalt an Glykose

bedeutet.

Beispiel 124. Die Polarisation von 13 g eines Stärkesirups zu 100 ccm im 200-mm-Rohr betrug + 78,8°, der Prozentgehalt an Glykose 40,6, dann ist

$$D = \frac{157,6 - 0,8 \times 40,6}{2,93} = 42,7 \text{ Proz. Dextrin.}$$

2. Bei Anwesenheit von Rohrzucker.

Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Rohrzucker oder Invertzucker ist eine Dextrinbestimmung in der vorigen Ausführung nicht anwendbar, da die Fruktose hierbei zerstört, das Dextrin aber unter den auf S. 100 angegebenen Inversionsbedingungen nicht geändert wird.

Zur gewichtsanalytischen Bestimmung bleibt nur das Vergärungsverfahren unter Anwendung einer nur die Zuckerarten, aber nicht die Dextrine vergärenden Reinhefe³⁾.

Man versetzt eine angemessene Menge der Substanz, etwa 10 g, in einem Kolben mit etwa 200 ccm Wasser und etwas einer hierzu geeigneten frischen, gut gewaschenen Bierhefe und überläßt die Mischung bei etwa 30° C mehrere Tage lang der Gärung. Nach deren Beendigung dampft man den Inhalt des Kolbens in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade bis etwa zur Hälfte ein, spült unter sorgftigem Nachwaschen die Flüssigkeit in einen

¹⁾ Siehe S. 7.

²⁾ Siehe S. 502, Anmerkung 1).

³⁾ Die Dextrine des Honigs werden von den meisten Hefen ebenfalls leicht vergärt, wodurch sie sich von den aus Stärke erhaltenen Dextrinen wesentlich unterscheiden. Ob die Annahme richtig ist, daß die Dextrine der Strkezuckerfabrikate wirklich völlig unvergrbar und nicht bei Gegenwart leicht vergärbarer Stoffe doch wenigstens zum Teil der Gärung mit anheimfallen, ist noch unentschieden.

510 Untersuchung von Glykose- u. Invertzuckerfabrikaten.

200-ccm-Kolben, versetzt mit reichlicher Menge von Tonerdehydrat, füllt zur Marke, mischt und filtriert durch ein trockenes Filter. 50 ccm des völlig klaren Filtrats invertiert man wie unter 1. angeben und behandelt in derselben Weise weiter.

Die Menge des Dextrins kann bei Anwesenheit von Rohrzucker auch annähernd nach der Formel

$$D = \frac{P - R - 0,8 G}{2,93}$$

berechnet werden (s. unter 1.), worin R die prozentische Menge Rohrzucker (= Grade Drehung bei Anwendung von 26 g : 100 und im 200-mm-Rohr) bedeutet

C. Bestimmung des Rohrzuckers.

a) Polarimetrisch. Sie ist nach der Inversion unter Benutzung der Formel

$$Z = \frac{100 (P - J)}{C - \frac{1}{2}t}$$

vorzunehmen, in welcher

P die Polarisation vor der Inversion unter Anwendung von 26 g zu 100 ccm (oder 13 : 100 und verdoppelt) und bestimmt im 200-mm-Rohr,

J die Polarisation der vorigen Lösung nach der Inversion im 200-mm-Rohr,

C die Konzentration der invertierten Lösung, d. i. die Menge des in ihr wirklich vorhandenen Zuckers,

t die Temperatur der polarisierten Lösung

darstellt. Ist letztere genau + 20°, so vereinfacht sich die Formel zu

$$Z = \frac{100 (P - J)}{C},$$

worin der Wert für $C^1)$ aus der nachstehenden Tafel zu entnehmen ist.

Für Gramm Zucker in 100 ccm	C	Für Gramm Zucker in 100 ccm	C
1	131,85	8	132,32
2	131,91	9	132,39
3	131,98	10	132,46
4	132,05	11	132,52
5	132,12	12	132,59
6	132,18	13	132,66
7	132,25		

¹⁾ Für andere Temperaturen ist der Wert bei der Konzentration 13 g gleich 142,66 (s. S. 102) und demgemäß in vorstehender Tafel die Zahl 131 in 141 und 132 in 142 umzuwandeln, davon aber die halbe Temperatur abzuziehen. Man sollte jedoch eine andere Beobachtungstemperatur als + 20° C tunlichst vermeiden.

Da die Menge des zur Inversion kommenden Zuckers wohl selten bekannt ist, muß sie aus den Polarisationen vor und nach der Inversion unter Berücksichtigung der Verdünnungsverhältnisse berechnet werden. Zu diesem Zweck¹⁾ multipliziert man die Polarisation vor der Inversion (auf das ganze Normalgewicht bezogen) mit 26 und mit der Menge der angewendeten Kubikzentimeter der Lösung, welche zur Inversion kommen, und dividiert durch 10000. Das gilt jedoch nur für solche Fälle, wo nicht bereits größere Mengen von Glykose (oder Invertzucker) zugegen sind. Dann wird man besser zunächst mit der ungeänderten Formel von Clerget (S. 103) den annähernden Wert für den vorhandenen Rohrzucker berechnen und daraus die zur Inversion gelangende Menge entnehmen.

Beispiel 125. Die Polarisation vor der Inversion (13 : 100) ergab + 52,1⁰ Drehung, nach der Inversion (13 : 100) + 25,7⁰ Drehung. Daraus berechnet sich nach der Formel von Clerget

$$Z = \frac{100 (104,2 - 51,4)}{132,66} = 39,8$$

als annähernd prozentische Menge, und da hiernach in 13 g rund 5 g Rohrzucker waren,

$$Z = \frac{100 (104,2 - 51,4)}{132,12} = 39,96$$

als wirklich vorhandene Menge Rohrzucker.

Von einer rein gewichtsanalytischen Bestimmung des Rohrzuckers neben Glykose nach erfolgter Inversion, darf man sich bei der gegenseitigen Beeinflussung des entstandenen Invertzuckers und der schon vorhandenen Glykose in ihrem Reduktionsvermögen und bei der Ungleichartigkeit der Ausführungsbestimmungen von Invert-

¹⁾ Zuckersteuergesetz nebst Ausführungsbestimmungen, Anlage E, S. 113. Es seien beispielsweise 20,02 g Rohrzucker zu 100 ccm in Wasser gelöst; die wahre Dichte dieser Lösung betrage 1,08095 bei 20⁰ C = 20,0⁰ Balling. Die Lösung enthält also nach dem Ansatz:

$$108,095 : 20,02 = 100 : x; \quad x = 18,52 \text{ Proz. Rohrzucker.}$$

26 g dieser Lösung, zu 100 ccm gelöst, polarisierten + 18,6⁰, und enthalten nach dem Ansatz:

$$108,095 : 20,02 = 26 : x; \quad x = 4,82 \text{ g Zucker.}$$

Von dieser Lösung seien 50 ccm (= 13 g der ersten Lösung = 2,41 g Zucker) invertiert und polarisierten, auf 100 ccm gefüllt, - 2,9⁰ und verdoppelt - 5,8⁰ (J).

Num ist 100 : 26 = 18,6 : M (Menge des invertierten Zuckers)

$$M = \frac{26 \times 18,6}{100}$$

und weiter, da 50 ccm der Lösung invertiert wurden,

$$M = \frac{26 \times 18,6 \times 50}{100 \times 100} = 2,418 \text{ g.}$$

Jetzt ist

$$Z = \frac{100 (18,6 + 5,8)}{131,91} = 18,5 \text{ Proz. Rohrzucker.}$$

zucker und Glykose mit Fehlingscher Lösung [anders mit Ostscher Lösung¹⁾], keine befriedigenden Ergebnisse versprechen. Bessere Erfolge lassen sich erwarten, wenn man die Glykose maßanalytisch mit einer auf Invertzucker eingestellten Fehlingschen Lösung (s. S. 153) als solchen bestimmt und berechnet und das Ergebnis, mit 0,95 multipliziert, von der nach der Inversion maß- oder gewichtsanalytisch (nach S. 106) gefundenen Menge des Gesamtzuckers als Rohrzucker berechnet, abzieht.

Beispiel 126. 10 g eines mit Rohrzucker vermischten Stärkesirups sind zu 1 Liter verdünnt; hiervon wurden 131,8 ccm zur Reduktion von 50 ccm Fehlingscher Lösung verbraucht, welche 0,2430 g Invertzucker (s. S. 118) entsprachen. Die 131,8 ccm enthalten 1,318 g Sirup, so daß sich nach dem Ansatz:

$$1,318 : 0,243 = 100 : x; \quad x = 18,43 \text{ Proz. Invertzucker}$$

berechnen. Ferner wurden nach der Inversion aus 0,1625 g des Sirups (s. S. 107) bei Behandlung mit Fehlingscher Lösung 0,185 g Kupfer erhalten, welche nach der Tafel IX 57,47 Proz. Rohrzucker entsprechen. Es berechnen sich demnach

$$\begin{array}{r} 57,47 \\ - 18,43 \times 0,95 = 17,51 \\ \hline 39,96 \text{ Proz. Rohrzucker.} \end{array}$$

Weiterhin wurden nach A. I. c) zur Reduktion von 50 ccm Fehlingscher Lösung, welche 46,7 ccm einer reinen Glykoselösung (1 ccm = 0,005 Glykose) reduzierten und somit 0,2335 g Glykose entsprechen, 131,8 ccm einer Lösung von 10 g des vorliegenden Sirups in 1 Liter verbraucht. Der Sirup enthielt demnach, da in diesen 131,8 ccm 1,318 g Substanz gelöst waren, nach dem Ansatz:

$$1,318 : 0,2335 = 100 : x; \quad x = 17,72 \text{ Proz. Glykose.}$$

Bei der Dextrinbestimmung nach dem Gärverfahren (B. 2.) wurden aus 0,25 g Substanz 0,090 g Kupfer erhalten, welche nach der Tafel XXVIII 0,0459 g Glykose oder $0,0459 \times 0,93 = 0,0426$ g Dextrin und somit 17,04 Proz. entsprechen.

Die Analyse dieses Sirups stellt sich nach der Bestimmung des Wassers = 24,70 Proz., demnach folgendermaßen

Rohrzucker	= 39,96 Proz.
Glykose	= 17,72 „
Dextrin	= 17,04 „
Wasser	= 24,70 „
Sonstiger Nichtzucker. . .	= 0,58 „
	100,00 Proz.

Polarisation vor der Inversion (13:100) = + 52,1⁰ = + 104,2⁰ (26:100).
 „ nach „ „ (13:100) = + 25,7⁰ = + 51,4⁰ (26:100).

¹⁾ Lippmann, I, 608; Zeitschrift 1890, S. 361; 1891, S. 97.

Man tut gut, aus der so ermittelten Zusammensetzung solcher Glykose- (und auch weiterhin der Invertzucker-) Präparate die theoretische Polarisation vor und nach der Inversion zu berechnen, um sich über die Wahrscheinlichkeit der Analyse (bzw. Anwesenheit anderer Stoffe) Gewißheit zu verschaffen. Die berechneten Polarisationen werden, wenn auch nicht ganz genau, so doch sehr annähernd mit den beobachteten übereinstimmen müssen. Wo sie es nicht tun, wird man, die Genauigkeit der einzelnen Bestimmungen natürlich vorausgesetzt, auf anormale Verhältnisse bzw. Anwesenheit anderer drehender oder reduzierender Substanzen (s. das einleitend Ausgeführte) schließen müssen.

Zum Zweck solcher Berechnungen multipliziert man die ermittelten Prozente der einzelnen Stoffe mit ihren Drehungsfaktoren für 26 g : 100 ccm (s. Allgemeiner Teil); die Summe der erhaltenen Werte ergibt die theoretische Polarisation vor der Inversion. In ähnlicher Weise ist, wenn Rohrzucker zugegen, auch diejenige nach der Inversion zu berechnen.

Beispiel 127. Nach dem Ausfall vorstehender Analyse würde sich

$$\begin{array}{rcl}
 39,96 \text{ Proz. Rohrzucker} & = & + 40,0^0 \text{ Drehung} \\
 17,72 \text{ ,, Glykose} \times 0,8 & = & + 14,2^0 \text{ ,,} \\
 17,04 \text{ ,, Dextrin} \times 2,93 & = & + 49,9^0 \text{ ,,} \\
 \hline
 = \text{Polarisation vor der In-} & & \\
 \text{version zusammen . . .} & = & + 104,1^0 \text{ Drehung}
 \end{array}$$

und

$$\begin{array}{rcl}
 39,96 \text{ Proz. Rohrzucker} & = & - 13,0^{01}) \text{ Drehung} \\
 17,72 \text{ ,, Glykose} \times 0,8 & = & + 14,2^0 \text{ ,,} \\
 17,04 \text{ ,, Dextrin} \times 2,93 & = & + 49,9^0 \text{ ,,} \\
 \hline
 = \text{Polarisation nach der In-} & & \\
 \text{version zusammen . . .} & = & + 51,1^0 \text{ Drehung ergeben.}
 \end{array}$$

II. Invertzuckerfabrikate.

Die Untersuchung von Produkten der Zuckerindustrie auf Invertzucker ist bereits im Hauptteil ausführlich besprochen. Außer diesen kommen häufig andere invertzuckerhaltige Stoffe zur Untersuchung, welche wegen besonderer Eigenschaften, äußere Beschaffenheit, Löslichkeit, Verdünnung, Vermischung mit fremden Stoffen u. a., eine Untersuchung nach den früher gegebenen Vorschriften unmöglich machen oder unzweckmäßig erscheinen lassen. Da die meisten Natur- und Kunstprodukte, welche auf Kupferlösung reduzierend wirken und nicht Stärkezucker- oder Maltosefabrikate sind, Invertzucker enthalten, so wird auch selbst dann, wenn noch

¹⁾ Nach dem Ansatz: $100 : - 32,66 = 40,0 : x$; $x = 13,06$.

andere reduzierende Zucker zugegen sind, die Gesamtmenge aller gewöhnlich als Invertzucker berechnet und angegeben.

Über die Reinheit der Fabrikate geben die Polarisationsbefunde vor und nach der Inversion genügend Aufschluß; man vergleiche das unter I., S. 503, hierüber Ausgeführte.

A. Bestimmung des Invertzuckers.

1. Bei Abwesenheit anderer reduzierender Stoffe.

Die Bestimmung des Invertzuckers erfolgt nach der Vorschrift von Meissl. 50 ccm frisch gemischter Fehlingscher Lösung werden mit der Zuckerlösung, welche nicht mehr als 0,245 g Invertzucker enthalten darf, gemischt, mit Wasser auf 100 ccm gebracht und 2 Minuten im Sieden erhalten. Die weitere Behandlung des abgeschiedenen und filtrierten Kupferoxyduls ist auf S. 107 angegeben. Die gewogene Kupfermenge läßt aus der nachstehenden Tafel XXIX die ihr entsprechende Invertzuckermenge ersehen.

Beispiel 128. 0,25 g einer invertzuckerhaltigen Substanz ergaben 0,202 g Kupfer, entsprechend 0,1074 g Invertzucker = 42,96 Proz.

Auch die maßanalytische Bestimmung ist anwendbar, mit einer auf Invertzucker eingestellten Fehlingschen Lösung und nach S. 153 auszuführen. Eine polarimetrische Bestimmung ist jedoch bei der Unsicherheit des spezifischen Drehungsvermögens des Invertzuckers genau nicht durchführbar.

2. Bei Anwesenheit von Rohrzucker.

Die Bestimmung erfolgt, wenn angängig, nach S. 146, sonst wie vorhin angegeben¹⁾.

B. Bestimmung des Rohrzuckers.

a) Polarimetrisch nach der Methode von Clerget (S. 102). In denjenigen Fällen, wo dem Zucker noch erhebliche Mengen fremder Nichtzuckerstoffe beigemengt sind oder wo aus sonst einem Grunde nicht das halbe Normalgewicht auf 100 ccm bei der Inversion angewendet wurde, ist dem Verdünnungsgrade Rechnung zu tragen und wie bei Glykose angegeben (S. 510) zu verfahren.

¹⁾ Bei verdünnten Lösungen, bei denen eine Wägung der Substanz nicht angängig ist, sondern wo ein abgemessenes Volumen der Lösung zur Anwendung kommen muß, bedient man sich der von Wein berechneten „Tafeln zur quantitativen Bestimmung der Zuckerarten“, S. 17—27. Stuttgart 1888.

Tafel XXIX

zur Ermittlung des Invertzuckers aus den gewichts-
analytisch bestimmten Kupfermengen.

(Nach Meissl und Wein.)

Kupfer	Zucker	Kupfer	Zucker	Kupfer	Zucker	Kupfer	Zucker
g	g	g	g	g	g	g	g
0,010 ¹⁾	0,0061	0,040	0,0209	0,070	0,0358	0,100	0,0521
1	0,0066	1	0,0214	1	0,0363	1	0,0527
2	0,0071	2	0,0219	2	0,0368	2	0,0532
3	0,0076	3	0,0224	3	0,0373	3	0,0537
4	0,0081	4	0,0229	4	0,0378	4	0,0543
5	0,0086	5	0,0234	5	0,0383	5	0,0548
6	0,0090	6	0,0239	6	0,0388	6	0,0553
7	0,0095	7	0,0244	7	0,0393	7	0,0559
8	0,0100	8	0,0249	8	0,0398	8	0,0565
9	0,0105	9	0,0254	9	0,0403	9	0,0569
0,020	0,0110	0,050	0,0259	0,080	0,0408	0,110	0,0575
1	0,0115	1	0,0264	1	0,0413	1	0,0580
2	0,0120	2	0,0269	2	0,0418	2	0,0585
3	0,0125	3	0,0274	3	0,0423	3	0,0591
4	0,0130	4	0,0279	4	0,0428	4	0,0596
5	0,0135	5	0,0284	5	0,0434	5	0,0601
6	0,0140	6	0,0288	6	0,0439	6	0,0607
7	0,0145	7	0,0293	7	0,0444	7	0,0612
8	0,0150	8	0,0298	8	0,0449	8	0,0617
9	0,0155	9	0,0303	9	0,0454	9	0,0623
0,030	0,0160	0,060	0,0308	0,090 ²⁾	0,0469	0,120	0,0628
1	0,0165	1	0,0313	1	0,0474	1	0,0633
2	0,0170	2	0,0318	2	0,0479	2	0,0639
3	0,0175	3	0,0323	3	0,0484	3	0,0644
4	0,0180	4	0,0328	4	0,0489	4	0,0649
5	0,0185	5	0,0333	5	0,0495	5	0,0655
6	0,0189	6	0,0338	6	0,0500	6	0,0660
7	0,0194	7	0,0343	7	0,0505	7	0,0665
8	0,0199	8	0,0348	8	0,0511	8	0,0671
9	0,0204	9	0,0353	9	0,0516	9	0,0676

¹⁾ E. Wein, Tabellen zur quantitativen Bestimmung der Zuckerarten, Tabelle zur Bestimmung des Traubenzuckers.

²⁾ E. Wein, Invertzuckertabelle.

516 Untersuchung von Glykose- u. Invertzuckerfabrikaten.

Tafel XXIX. (Fortsetzung.)

Kupfer	Zucker	Kupfer	Zucker	Kupfer	Zucker	Kupfer	Zucker
g	g	g	g	g	g	g	g
0,130	0,0681	0,170	0,0897	0,210	0,1119	0,250	0,1346
1	0,0687	1	0,0903	1	0,1125	1	0,1352
2	0,0692	2	0,0908	2	0,1130	2	0,1358
3	0,0697	3	0,0914	3	0,1136	3	0,1363
4	0,0703	4	0,0919	4	0,1142	4	0,1369
5	0,0708	5	0,0924	5	0,1147	5	0,1375
6	0,0713	6	0,0930	6	0,1153	6	0,1381
7	0,0719	7	0,0935	7	0,1158	7	0,1386
8	0,0724	8	0,0941	8	0,1164	8	0,1392
9	0,0729	9	0,0946	9	0,1170	9	0,1398
0,140	0,0735	0,180	0,0952	0,220	0,1175	0,260	0,1404
1	0,0740	1	0,0957	1	0,1181	1	0,1409
2	0,0745	2	0,0962	2	0,1187	2	0,1415
3	0,0751	3	0,0968	3	0,1192	3	0,1421
4	0,0756	4	0,0973	4	0,1198	4	0,1427
5	0,0761	5	0,0978	5	0,1204	5	0,1432
6	0,0767	6	0,0984	6	0,1209	6	0,1438
7	0,0772	7	0,0990	7	0,1215	7	0,1444
8	0,0778	8	0,0995	8	0,1221	8	0,1449
9	0,0783	9	0,1001	9	0,1226	9	0,1455
0,150	0,0789	0,190	0,1006	0,230	0,1232	0,270	0,1461
1	0,0794	1	0,1012	1	0,1238	1	0,1467
2	0,0800	2	0,1017	2	0,1243	2	0,1472
3	0,0805	3	0,1023	3	0,1249	3	0,1478
4	0,0810	4	0,1029	4	0,1255	4	0,1484
5	0,0816	5	0,1034	5	0,1260	5	0,1490
6	0,0821	6	0,1040	6	0,1266	6	0,1495
7	0,0827	7	0,1046	7	0,1272	7	0,1501
8	0,0832	8	0,1051	8	0,1278	8	0,1507
9	0,0838	9	0,1057	9	0,1283	9	0,1513
0,160	0,0843	0,200	0,1063	0,240	0,1289	0,280	0,1519
1	0,0848	1	0,1068	1	0,1295	1	0,1525
2	0,0854	2	0,1074	2	0,1300	2	0,1531
3	0,0859	3	0,1079	3	0,1306	3	0,1537
4	0,0865	4	0,1085	4	0,1312	4	0,1543
5	0,0870	5	0,1091	5	0,1318	5	0,1549
6	0,0876	6	0,1096	6	0,1323	6	0,1555
7	0,0881	7	0,1102	7	0,1329	7	0,1561
8	0,0886	8	0,1108	8	0,1335	8	0,1567
9	0,0892	9	0,1113	9	0,1341	9	0,1572

Tafel XXIX. (Fortsetzung.)

Kupfer	Zucker	Kupfer	Zucker	Kupfer	Zucker	Kupfer	Zucker
g	g	g	g	g	g	g	g
0,290	0,1578	0,330	0,1816	0,370	0,2061	0,410	0,2321
1	0,1584	1	0,1822	1	0,2067	1	0,2328
2	0,1590	2	0,1828	2	0,2073	2	0,2335
3	0,1596	3	0,1835	3	0,2080	3	0,2343
4	0,1602	4	0,1841	4	0,2086	4	0,2350
5	0,1608	5	0,1847	5	0,2092	5	0,2357
6	0,1614	6	0,1854	6	0,2099	6	0,2364
7	0,1620	7	0,1860	7	0,2105	7	0,2371
8	0,1626	8	0,1866	8	0,2111	8	0,2378
9	0,1632	9	0,1872	9	0,2117	9	0,2385
0,300	0,1638	0,340	0,1878	0,380	0,2124	0,420	0,2392
1	0,1644	1	1,1884	1	0,2130	1	0,2399
2	0,1650	2	0,1890	2	0,2136	2	0,2406
3	0,1656	3	0,1896	3	0,2143	3	0,2413
4	0,1662	4	0,1902	4	0,2149	4	0,2420
5	0,1668	5	0,1908	5	0,2155	5	0,2427
6	0,1673	6	0,1914	6	0,2161	6	0,2434
7	0,1679	7	0,1920	7	0,2168	7	0,2441
8	0,1684	8	0,1926	8	0,2174	8	0,2449
9	0,1691	9	0,1932	9	0,2180	9	0,2456
0,310	0,1697	0,350	0,1938	0,390	0,2187	0,430	0,2463
1	0,1703	1	0,1944	1	0,2193		
2	0,1709	2	0,1950	2	0,2199		
3	0,1715	3	0,1956	3	0,2205		
4	0,1721	4	0,1962	4	0,2212		
5	0,1727	5	0,1968	5	0,2218		
6	0,1733	6	0,1974	6	0,2224		
7	0,1739	7	0,1980	7	0,2231		
8	0,1745	8	0,1986	8	0,2237		
9	0,1751	9	0,1992	9	0,2243		
0,320	0,1756	0,360	0,1998	0,400	0,2249		
1	0,1762	1	0,2004	1	0,2257		
2	0,1768	2	0,2011	2	0,2264		
3	0,1774	3	0,2017	3	0,2271		
4	0,1780	4	0,2023	4	0,2278		
5	0,1786	5	0,2030	5	0,2286		
6	0,1792	6	0,2036	6	0,2293		
7	0,1798	7	0,2042	7	0,2300		
8	0,1804	8	0,2048	8	0,2307		
9	0,1810	9	0,2055	9	0,2314		

b) Gewichtsanalytisch. Man verfährt nach S. 106 und findet in Tafel IX die der gefundenen Kupfermenge entsprechende Menge Gesamtzucker als Rohrzucker berechnet, von dem die durch Multiplikation mit 0,95 auf Rohrzucker umgerechnete Menge des gewichtsanalytisch gefundenen Invertzuckers abzuziehen ist. In derselben Weise ist zu verfahren, wenn aus irgendeinem Grunde die Bestimmung des Invertzuckers sowohl wie des invertierten Rohrzuckers bzw. Gesamtzuckers nach vorstehender Tafel XXIX ermittelt wurde.

c) Maßanalytisch. Man verfährt nach S. 116; von dem ermittelten Betrag an Invertzucker ist der des schon vorhandenen Invertzuckers abzuziehen.

III. Gemische von Glykose- und Invertzuckerfabrikaten.

Über die allgemeine Zusammensetzung entscheidet der Ausfall der Polarisationsbefunde vor und nach der Inversion wie bereits unter I., S. 503 ausgeführt wurde.

Nach dem deutschen Zuckersteuergesetz ist das Vorhandensein von Stärkezucker anzunehmen, wenn die auf 26 g der Trockensubstanz bezogene Inversionspolarisation — 28° oder weniger beträgt¹⁾.

Nach der österreichisch-ungarischen Anleitung zur Untersuchung von zuckerhaltigen Waren²⁾ soll von stärkezuckerfreien Waren der gewichtsanalytisch gefundene Rohrzuckergehalt mit 1,22³⁾ multipliziert eine Zahl ergeben, welche mit den auf 100 g Substanz berechneten Graden der Inversionspolarisation übereinstimmt.

A. Bestimmung von Glykose und Invertzucker.

In den meisten Fällen, wo es sich um Unterscheidung von Invertzucker handelt, wird sich Stärkezucker in vorstehender Weise nachweisen lassen. Es können jedoch Fälle eintreten, in denen Produkte auch hiernach stärkezuckerhaltig erscheinen, ohne daß sie einen solchen Zusatz erhalten haben. Es hat sich herausgestellt, daß Fabrikate aus Rohrzucker, wenn sie längere Zeit mit Säurezusatz (Zitronensäure u. a.) gekocht sind, sogenannte „verkochte“ Produkte, eine Minderpolarisation aufweisen können.

Ist die Anwesenheit von Glykose neben Invertzucker nach vorstehendem erwiesen, so läßt sich nur der gesamte reduzierende Zucker bestimmen und entweder als Invertzucker oder Glykose berechnen, je nachdem der eine oder andere überwiegt. Muß man

¹⁾ Erlaß des Reichskanzlers vom 29. Juni 1911.

²⁾ Zeitschrift 1914, I, S. 71.

³⁾ Richtiger 1,193, s. S. 19.

aus irgendwelchem Grunde Wert darauf legen, das ungefähre Verhältnis beider zueinander zu ermitteln, so kann man das Verfahren von Soxhlet benutzen, welches ganz allgemein zur annähernden Ermittlung zweier reduzierender Zucker gilt.

Dieses, im folgenden beschriebene Verfahren gründet sich auf das verschiedene Reduktionsvermögen der Zuckerarten gegen Fehlingsche Kupferlösung und Sachsse'sche Quecksilberlösung¹⁾ und wird auf maÑanalytischem Wege ausgeführt.

Nach den Untersuchungen von Soxhlet²⁾ reduziert in einprozentiger Lösung:

	Kupferlösung	Quecksilberlösung
	ccm	ccm
1,0 g Glykose	210,4	302,5
1,0 g Fruktose	194,4	449,5
1,0 g Invertzucker	202,4	376,0
1,0 g Milchzucker	148,0	214,5
1,0 g Maltose	128,4	197,6

Zur Ausführung der Bestimmung stellt man die Zuckerlösung derartig her, daß sie nahezu 1g an reduzierendem Zucker in 100 ccm enthält, und titriert in bekannter Weise einmal mit 50 ccm Fehlingscher Lösung (unter Anwendung einer kalt gesättigten, mit Essigsäure stark angesäuerten Lösung von Ferrocyankalium als Indikator³⁾, S. 154), ein zweites Mal mit 50 ccm Sachsse'scher Lösung [unter Anwendung einer mit Natronlauge bis zur Wiederauflösung des entstandenen Niederschlages versetzten Zinnchlorür-lösung als Indikator⁴⁾].

¹⁾ Siehe Anhang II.

²⁾ Journ. f. prakt. Chemie, N. F. 21, 227.

³⁾ Neuerdings ist von Carletti als Indikator das im Handel erhältliche Phenolphthalin, die Leukoverbindung des bekannten Phenolphthaleins, eingeführt, dessen alkalische Lösung farblos ist, aber durch die geringsten Mengen Kupferoxyd unter Oxydation zu Phenolphthalein sich rot färbt. Man titriert, bis diese Rotfärbung des Indikators auf einem Stück Filtrierpapier gerade verschwindet. Sollte die Färbung des Kupferoxyduls sich störend bemerkbar machen, was aber durch Absitzenlassen allein schon vermieden werden kann, so ist mit Vorteil eine Cyankaliumlösung (1:10) zu gebrauchen, von der einige Tropfen zu der Reduktionsflüssigkeit gegeben, alles Kupferoxydul zu farblosem Kupfercyanür lösen, welches keinen Einfluß auf die Titration ausübt. (Zentralbl. f. d. Zuckerindustrie 1915, S. 892.)

⁴⁾ Man prüft, wie bei Anwendung der Fehlingschen Lösung, indem man zwei Tropfen der beiden Flüssigkeiten nebeneinander auf weißes Filtrierpapier setzt. Anfangs, solange noch unzersetztes Quecksilbersalz vorhanden, entsteht eine schwarze Fällung, dann eine leichte Bräunung, und wenn alles Quecksilber ausgefällt ist, bleibt die Farbe unverändert.

520 Untersuchung von Glykose- u. Invertzuckerfabrikaten.

Die bei der Analyse gewonnenen Zahlenwerte stellt man in nachstehende Rechnungsformeln ein:

$$\begin{aligned} 1. \quad & ax + by = F, \\ 2. \quad & cx + dy = S, \end{aligned}$$

worin:

a die Anzahl der Kubikzentimeter Fehlingscher Lösung, welche durch 1,0 g der einen gesuchten Zuckerart reduziert werden;

b die Anzahl der Kubikzentimeter Fehlingscher Lösung, welche durch 1,0 g der anderen gesuchten Zuckerart reduziert werden;

c die Anzahl der Kubikzentimeter Sachssescher Lösung, welche durch 1,0 g der einen gesuchten Zuckerart reduziert werden;

d die Anzahl der Kubikzentimeter Sachssescher Lösung, welche durch 1,0 g der anderen gesuchten Zuckerart reduziert werden;

F die Anzahl Kubikzentimeter Fehlingscher Lösung, welche für 100 ccm der untersuchten Zuckerlösung sich berechnen;

S die Anzahl Kubikzentimeter Sachssescher Lösung, welche für 100 ccm der untersuchten Zuckerlösung sich berechnen;

x und y endlich die gesuchten Mengen der beiden in 100 ccm der untersuchten Zuckerlösung vorhandenen Zuckerarten.

Aus der Formel 1 berechnen sich:

$$3. \quad x = \frac{F - by}{a},$$

aus der Formel 2:

$$4. \quad x = \frac{S - dy}{c}$$

mithin

$$5. \quad \frac{F - by}{a} = \frac{S - dy}{c}$$

und

$$6. \quad y = \frac{aS - cF}{ad - bc}.$$

Der für y hier gefundene Wert in Formel 3 eingesetzt, ergibt dann den Wert für x .

Beispiel 129. Ein mit Stärkezucker (x) versetzter Invertzuckersirup liegt zur Untersuchung vor. Die Bestimmung der Asche ergab 0,4 Proz., die des Wassers 25,0 Proz., so daß etwa 75 Proz. reduzierender Zucker vorhanden sind. Zur Herstellung einer angemessenen Zuckerlösung durften also 12 bis etwa 16 g Sirup abgewogen werden.

Die Wägung ergab 16,273 g, welche zu 1000 ccm Flüssigkeit aufgelöst wurden.

Zur Reduktion von 50 ccm Fehlingscher Lösung wurden 20,0 ccm, von 50 ccm Sachssescher Lösung 12,0 ccm jener Zuckerlösung verbraucht.

Es würden mithin zu 100 ccm Zuckerlösung

$$20,0 : 50 = 100 : x,$$

$$x = 250,0 \text{ ccm Fehlingsche Lösung (= } F)$$

und

$$12,0 : 50 = 100 : x,$$

$$x = 416,6 \text{ ccm Sachssesche Lösung (= } S)$$

sich berechnen und somit in obige Formeln einzustellen sein für:

$$\left. \begin{array}{l} a = 210,4 \\ b = 202,4 \\ c = 302,5 \\ d = 376,0 \\ F = 250,0 \\ S = 416,6. \end{array} \right\} \text{ s. S. 519.}$$

Demnach berechnet sich für y (Invertzucker) nach Formel 6:

$$y = \frac{(210,4 \times 416,6) - (302,5 \times 250,0)}{(210,4 \times 376,0) - (202,4 \times 302,5)} = \frac{12027,64}{17884,40}'$$

oder

$y = 0,6725$ g Invertzucker in 100 ccm obiger Zuckerlösung.

Setzt man diesen Wert in Formel 3 ein, so ergibt sich für

$$x = \frac{250,0 - (202,4 \times 0,6725)}{210,4} = \frac{113,886}{210,4},$$

oder

$x = 0,541$ g Glykose in 100 ccm obiger Zuckerlösung.

Diese 100 ccm enthielten aber 1,6273 g Sirup, wonach sich in Prozenten desselben berechnet:

$$1,6273 : 0,6725 = 100 : x,$$

$$x = 41,3 \text{ Proz. Invertzucker,}$$

und

$$1,6273 : 0,541 = 100 : x,$$

$$x = 33,3 \text{ Proz. Glykose.}$$

Die Zusammensetzung des Sirups stellt sich mithin wie folgt:

41,3	Proz. Invertzucker,
33,3	„ Glykose,
25,0	„ Wasser,
0,4	„ Asche.
100,0	Proz.

B. Bestimmung des Rohrzuckers.

Sie erfolgt polarimetrisch nach S. 102, weniger genau gewichtsanalytisch nach vorhergegangener Inversion als Gesamtzucker. Von der gefundenen Kupfermenge ist die auf gleiche angewandte Menge Substanz umgerechnete Kupfermenge von der Bestimmung des reduzierenden Zuckers vor der Inversion abzuziehen, der Rest als Invertzucker der Tafel XXIX zu entnehmen

und durch Multiplikation mit 0,95 auf Rohrzucker umzurechnen; oder man verfährt nach S. 107 unter Anwendung von 0,1625 g Substanz, zieht von der erhaltenen Menge Kupfer die für dieselbe Menge Substanz umgerechnete, bei der Bestimmung des reduzierenden Zuckers erhaltene Kupfermenge ab und entnimmt der Tafel IX die für den Rest gültige prozentuale Menge Rohrzucker.

Auch das maßanalytische Verfahren, ähnlich wie unter I. C. S. 512 angegeben, ist anwendbar, wenn man den gesamten reduzierenden Zucker maßanalytisch als Invertzucker nach S. 153 bestimmt, in der invertierten Substanz dann ebenso den Gesamtzucker, von diesem den reduzierenden Zucker abzieht und den Rest mit 0,95 multipliziert.

C. Bestimmung des Dextrins.

Sie erfolgt nach dem Gärverfahren nach S. 509.

Für die gesamten Untersuchungen mag folgendes Beispiel 130 gelten. Von einem Sirup sind

26 g zu 100 ccm gelöst und polarisierten + 68,8°,
13 g „ 100 „ „ , invertiert und polarisierten + 25,8°.

Demnach enthält der Sirup Rohrzucker und Stärkezucker (mit Dextrin). Die annähernde Menge Rohrzucker berechnet sich nach der Formel von Clerget zu

$$Z = \frac{100 (68,8 - 51,6)}{132,66} = 12,97$$

und demgemäß, da in 13 g des invertierten Sirups hiernach nur rund 2 g Rohrzucker enthalten gewesen sind, nach S. 510 die genauere Menge

$$Z = \frac{100 (68,8 - 51,6)}{131,91} = 13,04 \text{ Proz. Rohrzucker.}$$

Ferner wurden 30 g des Sirups zu 1 Liter gelöst; hiervon verbrauchten

50 ccm Fehlingsche Lösung 16,3 ccm.

50 „ Sachssescher Lösung 9,9 „

zur Reduktion, mithin ist nach S. 520 für 100 ccm der Zuckerlösung

$$16,3 : 50 = 100 : F, \quad F = 306,7,$$

$$9,9 : 50 = 100 : S, \quad S = 505,0,$$

und folglich, da

$$a = 210,4, \quad c = 302,5,$$

$$b = 202,4, \quad d = 376,0,$$

$$\begin{aligned} y \text{ (Invertzucker)} &= \frac{(210,4 \times 505,0) - (302,5 \times 306,7)}{(210,4 \times 376) - (202,4 \times 302,5)} \\ &= \frac{13475,25}{17884,4} = 0,7535 \text{ g} \end{aligned}$$

Gemische von Glykose- und Invertzuckerfabrikaten. 523

in 100 ccm obiger Lösung. Dieses in Formel 3 (S. 520) eingesetzt, gibt

$$x \text{ (Glykose)} = \frac{306,7 - (202,4 \times 0,7535)}{210,4} = 0,7329 \text{ g}$$

in 100 ccm obiger Lösung. Diese letzteren enthalten 3 g Sirup, wonach sich

$$\begin{aligned} 3 : 0,7535 &= 100 : x, & x &= 25,12 \text{ Proz. Invertzucker,} \\ 3 : 0,7329 &= 100 : x, & x &= 24,43 \text{ ,, Glykose} \end{aligned}$$

berechnen.

Weiterhin wurden 8 g Sirup mit Bierhefe vergärt, der Gärückstand nach S. 510 zu 200 ccm gelöst; von diesen sind 50 ccm nach S. 505 invertiert, auf 200 ccm gefüllt, hiervon 25 ccm (= 0,25 g) nach S. 504 mit Fehlingscher Lösung behandelt und ergaben 79 mg Kupfer = 40,3 mg Glykose = 16,12 Proz., entsprechend $16,12 \times 0,93 = 15,0$ Proz. Dextrin. Da ferner bei der Wasserbestimmung 21,50 Proz. Wasser sich ergaben, so stellt sich die Zusammensetzung des Sirups zu:

Rohrzucker	= 13,04	Proz.
Glykose	= 24,43	,,
Invertzucker	= 25,12	,,
Dextrin	= 15,00	,,
Wasser	= 21,50	,,
Sonstige Nichtzuckerstoffe	= 0,91	,,
		100,00 Proz.

Die theoretische Polarisation (s. S. 513) berechnet sich folgendermaßen:

Rohrzucker	= 13,04		= + 13,0 ⁰ Drehung,
Glykose	= 24,43	$\times 0,8$	= + 19,5 ⁰ ,,
Invertzucker	= 25,12	$\times -0,31$	= - 7,8 ⁰ ,,
Dextrin	= 15,0	$\times 2,93$	= + 43,9 ⁰ ,,
			vor der Inversion zusammen = + 68,6 ⁰ Drehung

und

Rohrzucker	= - 4,3 ⁰ Drehung ¹⁾ ,	
Glykose	= + 19,5 ⁰ ,,	
Invertzucker	= - 7,8 ⁰ ,,	
Dextrin	= + 43,9 ⁰ ,,	
		nach der Inversion zusammen = + 51,3 ⁰ Drehung.

¹⁾ Nach dem Ansatz: $100 : - 32,66 = 13,04 : x$. $x = - 4,3$.

II.

Reagenzien und titrierte Flüssigkeiten, ihre Bereitung und Prüfung.

1. Reagenzien.

Äther, $C_4H_{10}O$.

Reiner Äther muß bei $17,5^{\circ}C$ ein spezifisches Gewicht von 0,720 und einen Siedepunkt von 34 bis $36^{\circ}C$ besitzen. Beim Schütteln von 10 ccm Äther mit 3 ccm Wasser darf letzteres keine saure Reaktion annehmen; er soll beim Verdunsten keinen Rückstand hinterlassen und frei von Wasser sein (entwässerter Kupfervitriol darf beim Schütteln mit Äther nicht grün oder blau werden).

Ätznatron, $NaOH$.

Man benutzt entweder reines, mit Alkohol gereinigtes, festes Ätznatron oder die im Handel gehende reine Natronlauge von etwa 1,340 bis 1,400 spez. Gew. 30 g festes Ätznatron, mit destilliertem Wasser zu 100 ccm gelöst, sollen eine farblose und klare Lösung geben von 1,340 spez. Gew. — Die mit Salzsäure wenig übersättigte, heiße Lösung, mit Chlorbaryumlösung versetzt, darf nach mehrstündigem Stehen keinen Niederschlag zeigen (Schwefelsäure).

Natronlauge darf, mit Salzsäure versetzt, keine Kohlensäure entwickeln, die mit Salzsäure angesäuerte Lösung auf Zusatz von Ammoniak sich nicht trüben (Tonerde) und durch Schwefelammonium nicht geschwärzt werden (Eisen).

Die mit Salpetersäure angesäuerte Lösung darf auf Zusatz von salpetersaurem Silber nur eine ganz schwache Trübung, aber keinen Niederschlag zeigen (Chlor) und die mit Salzsäure übersättigte und zur Trockne verdampfte Lösung beim Behandeln mit Wasser keinen unlöslichen Rückstand hinterlassen (Kieselsäure).

Auf S. 391 befindet sich eine Tafel über den Gehalt der Natronlauge bei verschiedenen spezifischen Gewichten.

Ätzkali, KOH .

Man verwendet käufliches, mit Alkohol gereinigtes, festes Ätzkali. Kalilauge stellt man durch Auflösen in Wasser her; 30 g zu 100 ccm mit destilliertem Wasser gelöst, geben eine Kalilauge von 1,340 spez. Gew. Die Prüfung auf Verunreinigungen wird in gleicher Weise, wie bei „Ätznatron“, ausgeführt.

Alizarin.

1 g in 200 ccm Alkohol gelöst.

Alkohol, C_2H_6O .

Man benutzt „absoluten“ Alkohol vom spez. Gew. 0,7931 bei $15^{\circ}C$, entsprechend einem Alkoholgehalt von 99,8 Gew.-Tln. in 100 Tln. oder solchen von 80 bis 90 Proz. Die diesbezüglichen Angaben finden sich bei den einzelnen Fällen der Anwendung vorgeschrieben.

Reiner Alkohol darf, zwischen den Händen gerieben, keinen Geruch nach Fuselöl hinterlassen, muß auf Lackmuspapier vollständig neutral reagieren und ohne Rückstand verdunsten. Mit Wasser muß er sich ohne Trübung mischen.

Um Alkohol zu verdünnen von

100 Proz. zu 96 Proz.,	müssen	100 ccm	mit	5,2 ccm	Wasser
100 „ „ 90 „ „	„	100 „	„	13,2 „	„
90 „ „ 60 „ „	„	100 „	„	53,6 „	„
90 „ „ 56 „ „	„	100 „	„	64,8 „	„

versetzt werden.

Ammoniak, NH_3 .

Die reine Ammoniakflüssigkeit des Handels vom spez. Gew. 0,91 enthält 24 Proz. Ammoniak, muß klar und farblos sein, darf beim Verdunsten keinen Rückstand hinterlassen und, mit Schwefelammon versetzt, keine Veränderung zeigen (Eisen, Kupfer). Ammoniak, mit Kalkwasser vermischt, darf sich nicht trüben (Kohlensäure), muß nach dem Übersättigen mit Salpetersäure farblos bleiben (Pyridin) und diese Lösung darf durch salpetersaures Silber nicht getrübt werden (Chlor).

Ammoniumcarbonatlösung, $(NH_4)_2CO_3$.

1 Tl. käufliches, reines Ammoniumcarbonat zu 4 Tln. Wasser, unter Hinzufügung von 1 Tl. Ammoniakflüssigkeit (0,925 spez. Gew.).

Die Lösung muß sich ohne Rückstand verflüchtigen und darf nach dem Übersättigen mit Salpetersäure weder durch Chlorbaryum, noch durch salpetersaures Silber getrübt werden (Schwefelsäure, Chlor).

Ammoniumnitrat, NH_4NO_3 .

Weiß, leicht in Wasser lösliche Kristalle, welche, auf Platinblech erhitzt, ohne Rückstand sich verflüchtigen müssen. Mit Magnesiainmischung und Ammoniak vermischt, ebenso mit Chlorbaryumlösung darf die wässrige Lösung sich nicht trüben (Phosphorsäure, Schwefelsäure).

Ammoniumoxalatlösung, $(NH_4)_2C_2O_4 + H_2O$.

1 Tl. reines kristallisiertes Salz zu 25 Tln. Wasser. Die Lösung muß beim Verdampfen auf Platinblech sich vollständig verflüchtigen, darf, mit Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium versetzt, sich nicht trüben (Metalle) und nach Zusatz von wenig Salzsäure und Chlorbaryumlösung nach längerem Stehenlassen keine Veränderung zeigen (Schwefelsäure).

Ammoniumzitratlösung.

Zur Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure, S. 449. 110 g Zitronensäure werden in Wasser gelöst, langsam und unter guter Kühlung mit 400 g Ammoniak von 0,91 spez. Gew. (= 440 ccm) versetzt, und mit destilliertem Wasser auf 1 Liter aufgefüllt. Von dieser Lösung werden 50 ccm verwendet.

Barytwasser, $Ba(OH)_2$.

1 Tl. reiner kristallisierter Ätzbaryt wird mit 20 Tln. heißem Wasser übergossen. Die Lösung muß schnell filtriert und nach dem Erkalten in gut verschlossener Flasche aufbewahrt werden.

Die mit Salpetersäure übersättigte Lösung soll durch salpetersaures Silber nicht getrübt (Chlor), die verdünnte salzsaure Lösung weder durch Schwefelwasserstoff noch durch Ammoniak oder Schwefelammonium dunkel gefärbt werden (Schwermetalle).

Bleiacetatlösung (neutral), $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$.

Man löst 1 Tl. reines kristallisiertes Bleiacetat in 10 Tln. destillierten Wassers.

Bleieisig, $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 2\text{PbO}$.

600 g Bleizucker und 200 g Bleiglätte verreibt man mit 100 ccm destillierten Wassers, erhitzt auf dem Wasserbade, bis die Mischung weiß oder rötlichweiß geworden, fügt unter Umrühren 1900 ccm Wasser hinzu und läßt in verschlossenem Gefäße sich absetzen. Die Lösung wird hierauf filtriert und in gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt.

Der Bleieisig muß gegen Lackmus eine stark alkalische Reaktion und ein spez. Gew. von 1,235 bis 1,24 (bei 17,5° C) besitzen.

Bleipapier.

Man tränkt Streifen von ungeleimtem Papier mit einer Lösung von essigsäurem Blei (1:10), trocknet sie an einem vor Schwefelwasserstoff geschützten Orte und bewahrt sie in gut verschlossenen Gefäßen auf.

Bleiwasser.

(Für Untersuchung der Rüben.)

Für starkes Bleiwasser werden 100 ccm des Bleieisigs, für schwaches 25 ccm mit destilliertem Wasser zu 1 Liter verdünnt.

Brom, Br.

Eine dunkelrote Flüssigkeit, welche in etwa 30 Tln. Wasser löslich ist und, in einem Porzellanschälchen freiwillig verdunstet, keinen Rückstand hinterlassen soll. Versetzt man verdünntes Ammoniak mit einigen Gramm Brom, verdampft die Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockne, so darf der in Wasser gelöste Salzurückstand nach Hinzufügen von etwas Salzsäure und Chlorbaryum keine Trübung von schwefelsäurem Baryum geben (Abwesenheit von Schwefel).

Bromwasser.

Käufliches Brom wird in einer Flasche mit kaltem, destilliertem Wasser übergossen und kurze Zeit geschüttelt; 1 Tl. Brom ist in ungefähr 30 Tln. Wasser zu einer dunkelgelben Flüssigkeit löslich.

Calciumnitrat, chemisch rein, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

Weißes, wasserfreie, leicht in Wasser und Alkohol klarlösliche Kristallmasse. Das Salz zieht an der Luft Feuchtigkeit an und ist für Herstellung der Normalflüssigkeit (S. 471) vorsichtig bis zu beginnendem Schmelzen zu erhitzen.

Chlorammoniumlösung, NH_4Cl .

1 Tl. reines Chlorammonium (Salmiak) zu 8 Tln. Wasser. Die Lösung muß auf Lackmuspapier neutral reagieren, darf, auf Platinblech erhitzt, keinen Rückstand hinterlassen und, mit Salzsäure und Chlorbaryum versetzt, sich nicht trüben (Schwefelsäure).

Chlorbaryumlösung, $\text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

1 Tl. reines Chlorbaryum zu 10 Tln. Wasser. Die Lösung muß vollständig neutral reagieren; versetzt man sie mit überschüssiger Schwefelsäure, so darf die vom schwefelsauren Baryum abfiltrierte Lösung beim Verdampfen keinen Rückstand hinterlassen.

Cochenilletinktur.

3 g ungepulverter Cochenille werden mit $\frac{1}{4}$ Liter 25proz. Alkohols längere Zeit ausgezogen und filtriert.

Eisenchlorürlösung, FeCl_2 .

(Zur Stickstoffbestimmung nach Schlösing-Grandeau.)

In einen etwa 2 Liter fassenden Kochkolben bringt man vorsichtig 200 g schmiedeeiserne, kleine Nägel und löst sie unter mäßigem Erwärmen in reiner Salzsäure, welche in kleinen Anteilen nach und nach hinzugefügt wird, auf. Man gebraucht 800 bis 900 ccm, filtriert die dunkelgrüne Lösung durch ein Faltenfilter und füllt mit Wasser zu 1000 ccm auf. Die fertige Lösung, welche sich an der Luft leicht oxydiert, wird in kleinen gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt.

Essigsäure, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$.

In den meisten Fällen benutzt man eine Säure von 1,060 spez. Gew. (= 50 Proz. Essigsäure). Sie darf beim Verdunsten keinen Rückstand hinterlassen und mit Chlorbaryum und salpetersaurem Silber keine Trübung geben (Schwefelsäure, Chlor).

Fehlingsche Kupferlösung [„F. I.“ (blau) und „F. II.“ (weiß)].

Wegen der geringen Haltbarkeit der fertig bereiteten Flüssigkeit hält man die Lösungen ihrer Bestandteile, welche für sich unveränderlich sind, getrennt vorrätig. Die eine („F. I.“) ist eine Lösung von schwefelsaurem Kupfer, die andere (F. II.“) enthält Ätznatron und weinsaures Natriumkalium. (Seignette-Salz.)

Die genannten Verbindungen müssen chemisch rein sein.

Die Fehlingsche Lösung erhält man durch Zusammengießen gleicher Teile von Kupfervitriollösung (34,6 g reinen kristallisierten Kupfervitriol zu 500 ccm in Wasser gelöst) und Seignettesalz-Natronlauge. (173 g kristallisiertes Seignettesalz zu 400 ccm in Wasser gelöst, die Lösung vermischt mit 100 ccm reiner Natronlauge, welche 500 g Natronhydrat im Liter enthält.)

Ferrocyankalium (gelbes Blutlaugensalz), $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 3\text{H}_2\text{O}$.

Zitronengelbe Kristalle, welche in Wasser sich leicht zu einer vollkommen klaren Flüssigkeit lösen müssen. Sie darf, mit Chlorbaryum versetzt, keine Trübung geben (Schwefelsäure).

Jodkalium, KJ.

Die wässrige Lösung von reinem Jodkalium darf durch verdünnte Schwefelsäure und Stärkekleister nicht gebläut werden (jodsaures Kalium).

Jodsäurestärkepapier.

Man verreibt 1 g Stärkemehl in einem Mörser mit wenig Wasser, läßt unter stetem Umrühren 250 ccm kochendes Wasser zufließen und kocht die Mischung noch einige Minuten. Nach dem Abkühlen vermischt man die Lösung mit einer solchen von 0,5 g Jodsäure in etwas

Wasser, tränkt mit der Mischung Streifen von Fließpapier und trocknet diese in säurefreiem Raume. Das Papier ist an einem dunkeln Ort aufzubewahren, jedoch nicht lange haltbar und öfter zu erneuern.

Jodzinkstärkelösung.

Man verreibt 4 g Stärkemehl in einem Mörser mit wenig Wasser und fügt die entstandene milchige Flüssigkeit unter Umrühren nach und nach zu einer zum Sieden erhitzten Lösung von 20 g reinem Zinkchlorid in 100 ccm destilliertem Wasser. Man kocht so lange, bis das Stärkemehl möglichst gelöst und die Flüssigkeit fast klar geworden ist. Nach dem Verdünnen mit destilliertem Wasser setzt man 2 g reines, trockenes Zinkjodid hinzu, füllt zu 1 Liter auf und flüthet.

Die klare Flüssigkeit wird in kleinen, gut verschlossenen Flaschen im Dunkeln aufbewahrt.

Die mit dem 50fachen Volumen destillierten Wassers verdünnte Lösung darf beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure sich nicht blau färben.

Kalilauge zum Orsatschen Apparate.

Die zu diesem Zweck benötigte Kalilauge von 1,26 bis 1,28 spez. Gew. erhält man durch Auflösen von 25 g Ätzkali in Wasser zu 100 ccm.

Kaliumchromat (neutrales, gelbes), K_2CrO_4 .

Gelbe, luftbeständige Kristalle. Man löst 10 g davon in 100 ccm Wasser.

Das Salz darf in wässriger und mit Salpetersäure angesauerter Lösung mit Silbernitrat keine Trübung oder Fällung von Chlorsilber geben.

Knochenkohle, extrahierte (Reinigungskohle).

Neue gepulverte Knochenkohle bester Sorte wird in einem großen Gefäße mit Wasser und so viel Salzsäure übergossen, daß reichlich Säure im Überschuß ist. Nach längerem Stehen zieht man die saure Flüssigkeit von dem Bodensatz ab, wäscht diesen gründlich, zuletzt unter Zusatz von etwas Ammoniak aus, trocknet und glüht bei Luftabschluß.

Kongorot.

1 g in 200 ccm Wasser unter Zusatz von 20 ccm Alkohol gelöst.

Kupferchlorürlösung zum Orsatschen Apparate.

53 g Kupferchlorid und etwa 75 g Kupferblechschnitte werden mit 300 ccm konzentrierter Salzsäure übergossen und in einer verschlossenen Flasche unter häufigem Umschütteln etwa einen Tag lang stehen gelassen. Die entstandene Kupferchlorürlösung wird mit 150 ccm Wasser verdünnt und in gut verschlossenem Gefäße aufbewahrt.

Lakmoid (Resorcinblau).

Man löst 1 g in 200 ccm 50proz. Alkohols.

Lackmustinktur.

Käufliches, fein zerriebenes Lackmus wird wiederholt mit 90proz. Alkohol in gelinder Wärme digeriert und abgessen; den Rückstand läßt man mit heißem Wasser unter bisweiligem Umrühren 12 Stunden lang stehen, hebt die über dem Schlamm stehende blaue Flüssigkeit ab, setzt ihr verdünnte Schwefelsäure zu, bis die Lösung völlig rot erscheint, und fügt unter Erhitzen einen Überschuß von in Wasser auf-

geschlammtem kohlen-sauren Baryum hinzu, so daß die ursprünglich blaue Färbung wieder eintritt. Dann läßt man längere Zeit absitzen, filtriert, fügt $\frac{1}{3}$ Volumen Alkohol von 90 Vol.-Proz. hinzu und bewahrt in lose bedeckten Flaschen auf. (Bei völligem Luftabschluß tritt Zersetzung ein.)

Ein Tropfen einer sehr verdünnten Säure muß in der Lackmuskintur eine zwiebelrote, ein Tropfen sehr verdünnter Natronlauge eine blaue Färbung hervorrufen.

Lackmuspapier.

Durch Eintauchen von weißem, ungeleimtem Papier in die völlig neutrale (violette) Lackmuskintur erhält man sogenanntes neutrales Lackmuspapier, welches an einem vor Säure- und Ammoniakdämpfen geschützten Orte getrocknet wird. Zur Herstellung von rotem oder blauem Lackmuspapier versetzt man die neutrale Tinktur mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure bzw. Natronlauge und tränkt damit ungeleimtes Papier.

Magnesia, gebrannte, MgO.

Ein weißes, lockeres, sehr leichtes, in Wasser fast unlösliches Pulver. Es darf, mit Wasser zu einer Milch angerührt, auf Zusatz von Salzsäure nicht aufbrausen (Kohlensäure), die so dargestellte saure Lösung auf Zusatz von Chlorbaryum sich nicht trüben (Schwefelsäure).

Magnesiummischung.

a) Man übergießt 110 g kristallisiertes, reines Chlormagnesium und 210 g Chlorammonium mit 700 ccm Ammoniakflüssigkeit von 0,91 spez. Gew. und bringt das Ganze mit Wasser auf 2 Liter Lösung, welche nach mehrtägigem Stehen filtriert wird.

b) Zur Analyse von Thomasmehl. 100 g Zitronensäure werden in 500 ccm Ammoniak vom spez. Gew. 0,925 (20 Proz.) gelöst und mit 500 ccm Magnesiummischung a) versetzt (Kellner-Böttchersche Lösung).

Manganchlorürlösung, $MnCl_2$.

Man löst 40 g reines kristallisiertes Manganchlorür, $MnCl_2 + 4H_2O$, in Wasser auf 100 ccm. Die Lösung darf nicht mit Eisen verunreinigt sein; aus einer angesäuerten Jodkaliumlösung darf sie kein Jod ausscheiden.

Methylorange.

1 g in 1 Liter Wasser gelöst.

Molybdänlösung.

(Ammoniummolybdatlösung.)

150 g reines molybdänsaures Ammonium werden in einer Literflasche mit destilliertem Wasser übergossen und unter Erwärmen gelöst. Die Lösung wird nach dem Erkalten bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt und in 1 Liter konzentrierte reine Salpetersäure von 1,2 spez. Gew. (nicht umgekehrt die Säure in die Molybdänlösung) schnell eingegossen. In dieser Mischung löse man 400 g Ammoniumnitrat und filtriere nach einigen Tagen. Die Lösung darf beim Erwärmen auf 40 bis 50° C keine Ausscheidung geben. Zur völligen Ausfällung von 0,1 g Phosphorsäure sind 80 bis 100 ccm von ihr erforderlich.

Natriumcarbonat, Soda, Na_2CO_3 .

Ein weißes, trockenes Pulver, klar in Wasser löslich. Seine Lösung darf, mit Salpetersäure übersättigt, weder durch salpetersaures Silber

noch durch Chlorbaryumlösung getrübt werden (Chlor, Schwefelsäure), noch beim Erwärmen mit Molybdänsäurelösung eine gelbe Trübung geben (Phosphorsäure). Mit Salzsäure übersättigt und zur Trockne verdampft, darf es beim Behandeln mit Wasser keinen unlöslichen Rückstand hinterlassen (Kieselsäure).

Natriumcarbonatlösung.

30 Tle. reiner, kristallisierter Soda zu 100 Tln. Wasser gelöst.

Natriumnitrat, NaNO_3 .

Farblose, klare, in Wasser lösliche Kristalle, welche an der Luft Feuchtigkeit anziehen. Die wässrige Lösung darf auf Zusatz von oxalsaurem Ammon, salpetersaurem Silber und Chlorbaryum sich nicht trüben (Kalk, Chlor, Schwefelsäure).

Natriumphosphatlösung, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$.

1 Tl. des reinen käuflichen Salzes zu 10 Tln. Wasser.

Die mit Ammoniak versetzte Lösung darf beim Erwärmen keine Trübung geben, und die in der Lösung durch salpetersaures Silber und Chlorbaryum erzeugten Niederschläge müssen auf Zusatz von Salpetersäure vollständig ohne Aufbrausen verschwinden.

Natronlauge.

(Für Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl.)

500 g reines, salpetersäurefreies Ätznatron werden mit 1 Liter destillierten Wassers übergossen, die Lösung wird in gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt.

Jodkaliumhaltige Natronlauge zur Bestimmung des Sauerstoffs im Wasser.

Man löst 50 g Ätznatron (nitritfrei!) in 100 ccm Wasser und hierin 15 g Jodkalium.

Die Lösung darf nach dem Verdünnen mit Wasser und Ansäuerung mit verdünnter Schwefelsäure mit Stärkekleister keine Blaufärbung geben.

Oxalsäure, $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Die kristallisierte Oxalsäure kann, weil nicht hygroskopisch, leicht und sicher zu Normallösungen abgewogen werden. Man stellt die reine Säure durch Umkristallisieren der käuflichen Oxalsäure dar, indem man diese mit einer zur Lösung nicht ganz ausreichenden Menge heißen Wassers übergießt, die Lösung filtriert und unter Umrühren erkalten läßt. Die ausgeschiedenen Kristalle sammelt man auf einem Trichter, wäscht mit wenig Wasser und wiederholt das Umkristallisieren. Dann filtriert man, wäscht wieder mit wenig Wasser und trocknet zwischen Filtrierpapier 12 Stunden lang.

Die trockenen Kristalle sind in gut geschlossenen Gefäßen aufzubewahren.

Die Oxalsäure soll, auf Platinblech erhitzt, sich verflüchtigen, ohne einen Rückstand zu hinterlassen.

Die mit Natronlauge neutralisierte Lösung darf auf Zusatz von Neßlers Reagens keine gelbe Färbung zeigen (Ammoniak).

Phenacetolin.

Man zieht 1 g mit 100 ccm heißen Alkohols aus und filtriert.

Phenolphthaleinlösung.

1 Tl. chemisch reines Phenolphthalein zu 100 Tln. Alkohol von 90 Proz.

Eine konzentrierte Lösung 1 : 30 wird zur Alkalitätsprüfung bei Rohzucker gebraucht.

Phenolschwefelsäure.

(Zur Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl-Jodlbauer.)

20 g reines Phenol (kristallisierte Karbolsäure) werden in 1 Liter reiner, konzentrierter Schwefelsäure, 1,842 spez. Gew. = 66° Bé, gelöst.

Phosphorsäureanhydrid, P₂O₅.

Schneeweiße, geruchlose Flocken, welche im Reagenzrohr vollständig sublimieren. Löst sich in kaltem Wasser unter Zischen. Gelbliche Färbung deutet auf beigemengten roten Phosphor. Zieht mit großer Begierde Feuchtigkeit an und zerfließt zu Metaphosphorsäure.

Platinchlorid, PtCl₄ + 2HCl + 6H₂O.

Eine dunkelrotgelbe, hygroskopische, kristallinische Masse (eigentlich Wasserstoffplatinchlorid), welche mit Wasser eine tiefgefärbte, rein gelbe Lösung gibt.

Durch Auflösung von 26,6 g zu 100 ccm erhält man eine Flüssigkeit, von welcher 10 ccm = 1 g Platin entsprechen.

Wiedergewinnung von Platinchlorid aus den Rückständen. Aus den alkoholischen Filtraten von den Kalibestimmungen wird durch konzentrierte Chlorammonlösung alles Platin als Platinsalmiak ausgefällt, dieser nach mehrtägigem Absetzen filtriert und mit dem Filter sowie mit den übrigen Rückständen von Kaliumplatinchlorid samt den Filtern in einem geräumigen Porzellantiegel verascht.

Den Veraschungsrückstand durchtränkt man mit einer heiß gesättigten Oxalsäurelösung, trocknet und glüht nun stark und anhaltend. Ist das Kaliumplatinchlorid bei der Kalibestimmung in heißem Wasser wieder aufgelöst worden, so verdampft man diese Lösung nach Zusatz von etwas fester Oxalsäure zur Trockne, bringt den Rückstand in denselben Tiegel und glüht ebenso. Den im Tiegel befindlichen Glührückstand kocht man mehrmals mit Wasser aus, den zurückbleibenden Platinschwamm zunächst mit Salzsäure und mehrmals mit Wasser, filtriert und wäscht ihn bis zum Verschwinden der Chlorreaktion. Dann wird er in einer Porzellanschale mit konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbade erhitzt und so lange von Zeit zu Zeit mit kleinen Anteilen konzentrierter Salpetersäure versetzt, bis sich alles Metall gelöst hat. Nach Zusatz von heißem Wasser wird die Lösung etwas eingedampft und filtriert, das Filtrat dann vollends eingedampft und der Rückstand mit etwas Salzsäure wieder gelöst. Dieses Eindampfen und Aufnehmen in Salzsäure wird so lange wiederholt, bis alle Salpetersäure vertrieben ist. Hierauf dampft man zwei- bis dreimal mit destilliertem Wasser ein, um auch die Salzsäure zu verjagen. Der Rückstand ist reines Platinchlorid.

Prüfung auf Reinheit. 3 g Platinchlorid müssen sich in 10 ccm absoluten Alkohols vollständig und klar lösen. 2 g des Chlorids werden im Porzellantiegel stark geglüht; der zurückbleibende Platinschlamm wird mit verdünnter Salpetersäure (5 : 20) auf dem Wasserbade digeriert, die Lösung filtriert, auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand geglüht; letzterer darf nicht mehr als 5 mg betragen. 10 ccm der Platinchloridlösung dürfen bei mehrstündigem Stehen weder mit Chlorbaryum noch mit Schwefelsäure eine Fällung geben. 2 ccm der

Lösung dürfen nach Zusatz von 2 ccm konzentrierter Schwefelsäure und abgekühlt nach Überschichtung mit etwas Ferrosulfatlösung an der Berührungsstelle keine braunrote Zone entstehen lassen (Salpetersäure).

Pyrogallussäurelösung zum Orsatschen Apparate.

27 g Pyrogallussäure werden in 60 ccm heißem Wasser gelöst; die filtrierte und erkaltete Lösung wird mit 105 ccm Kalilauge von 1,26 bis 1,28 spez. Gew. vermischt.

Quecksilberkaliumjodidlösung oder Neßlersches Reagens, $\text{HgJ}_2, 2\text{KJ} + n\text{KOH}$.

Man löst 4 g Jodkalium in 10 ccm Wasser, zu welchem man unter Erwärmen so viel zerriebenes, rotes Quecksilberjodid hinzufügt, daß zuletzt noch etwas des letzteren ungelöst bleibt. Nach dem Erkalten der Lösung verdünnt man mit 40 ccm Wasser, filtriert und setzt 75 ccm Kalilauge (1 Tl. Ätzkali und 2 Tle. Wasser) hinzu. Die so hergestellte alkalische Lösung bleibt in einem bedeckten Zylinder 24 bis 48 Stunden stehen; die vorsichtig abzugießende Lösung muß in wohl verschlossenen Flaschen aufbewahrt werden.

Rohrzucker, chemisch reiner, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$.

Reinster käuflicher Zucker wird in folgender Weise weiter gereinigt: Man stellt sich eine heiß gesättigte, wässrige Lösung her und fällt den Zucker mit absolutem Äthylalkohol, schleudert ihn in einer kleinen Zentrifuge sorgfältig ab und wäscht in dieser mit etwas Alkohol nach. Der so gewonnene Zucker wird wieder bis zur Sättigung in Wasser gelöst, mit Alkohol gefällt, abgeschleudert und wie oben nachgewaschen. Das Produkt der zweiten Schleuderung wird zwischen Fließpapier getrocknet und in Glasgefäßen für den Gebrauch aufbewahrt. Die im Zucker noch enthaltene Feuchtigkeit wird ermittelt und beim Abwiegen des bei der Benutzung aufzulösenden Zuckers in Anrechnung gebracht¹⁾.

Rosolsäure.

1 Tl. Rosolsäure in 200 Th. Alkohol von 80 Proz.

Salpetersäure, HNO_3 .

Die reine Salpetersäure des Handels hat ein spez. Gew. von 1,18 und enthält etwa 30 Proz. Salpetersäure. Sie muß farblos sein und darf nach dem Verdunsten keinen Rückstand hinterlassen. Die stark mit destilliertem Wasser verdünnte Säure darf auf Zusatz von Silbernitrat- und Chlorbaryumlösung sich nicht trüben (Chlor und Schwefelsäure).

Salzsäure, HCl .

Die chemisch reine Salzsäure für Analysen kommt in Konzentrationen von 1,124 und 1,190 spez. Gew. in den Handel. Sie soll farblos sein und beim Abdampfen nicht gelb werden (Eisen). In der mit destilliertem Wasser verdünnten Säure darf Chlorbaryumlösung keinen Niederschlag erzeugen (Schwefelsäure); sie darf Jodkaliumstärkekleister nicht bläuen (Chlor, auch Eisenchlorid), eine durch Jodstärke schwach blau gefärbte Flüssigkeit nicht entfärben (schweflige Säure), und beim Verdunsten keinen Rückstand hinterlassen. Prüfung auf Arsen s. S. 396.

¹⁾ Protokoll d. III. Vers. der international. Kommission für einheitliche Methoden der Zuckeruntersuchungen. Paris, 24. Juli 1900. (Zeitschrift 1900, S. 360.)

Auf S. 394 befindet sich eine Tafel über den Gehalt der Salzsäure an Chlorwasserstoffgas bei verschiedenen spezifischen Gewichten.

Schwefelkaliumlösung, K_2S .

(Für Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl.)

40 g reines Schwefelkalium und 5 g Ätzkali werden mit destilliertem Wasser zu 1000 ccm gelöst.

Schwefelsäure, konzentrierte, H_2SO_4 .

Reine Schwefelsäure von 1,840 spez. Gew. muß farblos sein und beim Erhitzen ohne Hinterlassung eines Rückstandes sich verflüchtigen. In einem Reagenzröhrchen mit Eisenvitriollösung vorsichtig überschichtet, darf sie an der Berührungsstelle keine braune Schicht zeigen (Salpetersäure). Sie muß mit reinem Zink und Wasser Wasserstoffgas liefern, welches beim Durchleiten durch ein glühendes Glasrohr keinen Anflug von Arsen gibt. Mit 4 bis 5 Tln. Weingeist vermischt, muß sie vollkommen klar bleiben (Bleioxyd, Eisenoxyd, Kalk).

Schwefelsäure, verdünnte.

Man vermischt 1 Raumteil konzentrierte, reine Schwefelsäure mit 3 Raumteilen Wasser in der Weise, daß die Säure in das Wasser — nicht umgekehrt — in einem sehr dünnen Strahle unter Umrühren oder Umschwenken eingegossen wird.

Schwefelwasserstoffwasser, H_2O .

Man übergießt in einem Gasentwicklungsapparate (Fig. 43, S. 111 oder Fig. 81, S. 227) Schwefeleisen mit verdünnter, reiner, arsenfreier Schwefelsäure; das sich entwickelnde Schwefelwasserstoffgas wird durch Wasser gewaschen, um es von mitgerissener Schwefelsäure zu befreien, und in eine zur Hälfte mit kaltem, destilliertem Wasser gefüllte Flasche geleitet. Man schüttelt von Zeit zu Zeit tüchtig, indem man die Flasche mit der Hand verschließt, bis das Wasser vollständig mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt ist. Man erkennt den Punkt des Gesättigtseins, wenn bei kräftigem Schütteln die Hand nicht mehr angesogen wird. Das Schwefelwasserstoffwasser ist wenig haltbar und muß in gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt werden.

Silbernitratlösung, $AgNO_3$.

1 Tl. reines, geschmolzenes, salpetersaures Silber zu 20 Tln. Wasser. Die Lösung soll neutral reagieren, nach dem Versetzen mit überschüssiger Salzsäure darf die von dem Chlorsilber abfiltrierte Flüssigkeit beim Verdampfen keinen Rückstand hinterlassen.

Wiedergewinnung von Silbernitrat aus den Chlorsilberrückständen. Das Chlorsilber wird zunächst mit heißem Wasser ausgewaschen, sodann in einer Porzellanschale mit Wasser angerührt und der Mischung überschüssiges reines Ätznatron zugesetzt. Nachdem die Mischung nahe zum Sieden erhitzt ist, fügt man kleine Stücke festen Stärkezuckers hinzu, wodurch das Chlorsilber zu metallischem Silber reduziert wird. Das Ätznatron muß stets im Überschuß sein, die Flüssigkeit also stark alkalisch reagieren. Nach der Reduktion wäscht man das metallische Silber mehrmals mit heißem Wasser sorgfältig aus und löst es in konzentrierter heißer Salpetersäure. Bleibt hierbei ein unlöslicher Rest von Chlorsilber, so wird dieser nochmals in gleicher Weise behandelt. Die Silbernitratlösung wird auf dem Wasserbade eingedampft und zur Kristallisation gebracht, das ausgeschiedene Silbernitrat nochmals umkristallisiert.

Soldainis Kupferlösung.

(Nach Bodenbender und Scheller, Zeitschrift 1887, S. 147.)

Man löst 40 g Kupfervitriol in Wasser, fällt durch eine Lösung von 40 g kristallisierten Natriumcarbonats das Kupfer als basisches Salz aus, filtriert und wäscht den Niederschlag bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion. Das Kupfercarbonat trägt man in eine konzentrierte heiße Lösung von 416 g Kaliumcarbonat in kleinen Anteilen ein, digeriert 10 Minuten auf dem Dampfbade, bringt die ganze Flüssigkeit in einen passenden Kolben auf 1400 ccm, erhitzt 2 Stunden auf dem Wasserbade und filtriert die Lösung vom ungelöst gebliebenen Carbonat ab. Spez. Gew. etwa 1,18.

Stärkelösung.

1 g reiner Stärke wird mit etwas Wasser verrieben und hierzu unter Umrühren $\frac{1}{4}$ Liter kochendes Wasser gegeben. Man kocht noch einige Minuten, läßt absetzen und gießt die Flüssigkeit vom Bodensatz in eine Flasche ab. Die Lösung ist nicht lange haltbar.

Tonerdehydrat, $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Käufliches Aluminiumchlorid wird mit der 100fachen Menge Wasser verdünnt und mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Das ausgeschiedene Tonerdehydrat wird durch wiederholtes Absetzenlassen mit reinem Wasser ausgewaschen, bis die Flüssigkeit nicht mehr alkalisch reagiert. Nach längerem Absitzen zieht man mittels eines Hebers die obenstehende klare Flüssigkeit tunlichst ab und bewahrt das in Wasser aufgeschwemmte Tonerdehydrat als dickflüssigen Brei auf.

Überchlorsäure, HClO_4 .

Sie wird nur in verdünntem Zustande verwendet, vom spez. Gew. 1,12 = 20 Proz., 1,2 = 30 Proz., 1,41 = 50 Proz., 1,54 = 60 Proz. 10 g dürfen nach dem Verdampfen und Glühen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen. In der mit Salzsäure versetzten Lösung darf Chlorbaryum auch nach längerer Zeit keinen Niederschlag erzeugen; in der mit Salpetersäure versetzten Lösung darf Silbernitratlösung keinen Niederschlag geben, sondern höchstens schwach opalisierend trüben. Auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure darf keine Trübung oder Fällung auftreten. In der mit Ammoniak übersättigten Lösung darf Schwefelammon oder Schwefelnatriumlösung weder Färbung noch Niederschlag erzeugen.

Wasser, destilliertes, H_2O .

Man bereitet es durch Destillation, d. h. durch Wiederverdichtung von Wasserdämpfen mittels einer Kühlvorrichtung. In den Fabriken kann man Kesseldampf benutzen, der in geeigneter Weise mit einem Kühlapparate in Verbindung gebracht wird.

Das destillierte Wasser soll farb-, geruch- und geschmacklos sein, beim Verdampfen nicht den geringsten Rückstand hinterlassen, und weder mit salpetersaurem Silber (Chlor), noch mit Chlorbaryum (Schwefelsäure) eine Trübung geben. Mit Neßlers Reagens vermischt, darf keine Gelbfärbung (Ammoniak), durch Zusatz von Bleiessig oder Kalkwasser keine Trübung entstehen (Kohlensäure).

Zinkstaub.

Ein graues Pulver von höchst fein verteiltem Zink mit 5 bis 10 Proz. Zinkoxyd vermischt. Man wäscht es wiederholt mit destilliertem Wasser aus und trocknet scharf. Es dient für die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl.

Zinnchlorür, $\text{SnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Farblose, in Wasser leicht lösliche Kristalle. Die Lösung dient als Indikator bei der maßanalytischen Bestimmung des Zuckers mittels Quecksilberlösung. Man versetzt zu diesem Zwecke die Lösung (1:10) mit Natronlauge, bis der anfänglich entstandene Niederschlag sich wieder auflöst. Ihre Wirkung beruht auf kräftiger Reduktion.

2. Normalflüssigkeiten und titrierte Lösungen.

Vorbemerkung. Bei der Herstellung und dem Gebrauch titrierter Lösungen ist auf stete Einhaltung einer bestimmten Normaltemperatur zu achten, bei welcher auch die Meßgeräte, Kolben, Pipetten und Büretten ausgemessen sein müssen. Welche Temperatur als normale gelten soll, ist an sich gleichgültig.

Da in diesem Werke als Normaltemperatur $+20^\circ\text{C}$ angenommen ist, wird man zweckmäßig die gleiche auch für Normallösungen festhalten.

Calciumnitratlösung.

(Zur Stickstoffbestimmung nach Schlösing-Grandeau.)

Chemisch reines salpetersaures Calcium wird über einer kleinen Flamme in einer Porzellan- oder Platinschale bis zum beginnenden Schmelzen erhitzt und dadurch wasserfrei erhalten. Nach dem Erkalten im Exsikkator zerreibt man das Salz in einer trockenen Reibschale und löst 35 g zu einem halben Liter in Wasser.

Chlorammoniumlösung.

(Zur kalorimetrischen Bestimmung des Ammoniaks in Wasser.)

Man löst 3,141 g reines, trockenes Chlorammonium mit destilliertem Wasser zu 1 Liter Flüssigkeit. 1 ccm dieser Lösung entspricht 1 mg Ammoniak. 50 ccm derselben zu 1000 ccm verdünnt, geben eine Lösung, von welcher 1 ccm = 0,05 mg oder 0,00005 g Ammoniak.

Chlorbaryumlösung.

1. Zum Einstellen von Seifenlösung für Wasseranalyse. Man löst 0,537 g kristallisiertes, reines, trockenes Chlorbaryum, $\text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, mit destilliertem Wasser zu 1 Liter Flüssigkeit. 100 ccm dieser Lösung entsprechen 22 mg Calciumcarbonat.

2. Zum Einstellen von Seifenlösung für Bestimmung des Kalkgehaltes in Zuckersäften. Man löst 0,436 g kristallisiertes, reines, trockenes Chlorbaryum mit destilliertem Wasser zu 1 Liter Flüssigkeit. 40 ccm dieser Lösung entsprechen 0,004 g Calciumoxyd.

Indigolösung.

Einige Gramm käuflichen, reinen Indigokarmins werden in Wasser unter Zusatz von etwas konzentrierter, reiner Schwefelsäure gelöst.

Einigen Teil dieser konzentrierten Indigolösung verdünnt man mit Wasser so weit, daß für 0,001 g Salpetersäureanhydrid (s. Kaliumnitratlösung weiter unten) etwa 6 bis 8 ccm verbraucht werden.

Die Titerstellung dieser Lösung geschieht nach S. 324.

Kaliumbichromatlösung.

(Zur Titerstellung der $\frac{n}{100}$ -Natriumthiosulfatlösung.)

Man löst 0,3867 g dreimal umkristallisierten Kaliumbichromats, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, in 1 Liter Wasser.

Kaliumnitratlösung.

(Zur Titerstellung der Indigolösung.)

Man löst 0,1872 g reines, getrocknetes, salpetersaures Kalium in 1 Liter destillierten Wassers; 10 ccm dieser Lösung enthalten 0,001 g Salpetersäureanhydrid.

Kaliumpermanganatlösung (Chamäleonlösung).

(Zur Bestimmung der organischen Stoffe im Wasser.)

Man löst 0,32 bis 0,34 g reines, kristallisiertes, übermangansaures Kalium in 1000 ccm Wasser. Die Titerstellung dieser Lösung ist S. 319 angegeben.

Natriumnitratlösung.

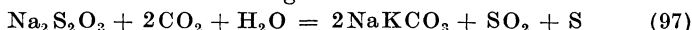
(Zur Stickstoffbestimmung nach Schlösing-Grandeau.)

Chemisch reines, salpetersaures Natrium wird über einer kleinen Flamme in einer Porzellan- oder Platinschale bis zum beginnenden Schmelzen erhitzt und dadurch wasserfrei erhalten. Nach dem Erkalten zerreibt man das Salz in einem trockenen Mörser und löst 66 g zu 1 Liter (33 g zu 500 ccm).

Natriumthiosulfatlösung.

Das Salz, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$, erhält man in reinem Zustande, wenn man das reine Salz des Handels nochmals umkristallisiert und die zerriebenen Kristalle erst mit absolutem Alkohol abwäscht, absaugt und den Alkohol durch Äther verdrängt.

Von dem an der Luft getrockneten Salz wägt man 2,4822 g ab und löst in Wasser zu 1 Liter; diese Lösung ist hundertstelnormal; sie zersetzt sich beim Aufbewahren langsam schon durch die Kohlensäure der Luft nach der Gleichung:



unter Abscheidung von Schwefel. Man muß sie für den Gebrauch stets frisch herstellen oder ihren Wirkungswert bestimmen (s. S. 334).

Natronlauge.

a) n-Lauge. Etwa 50 g reines Ätznatron in Stangen [Natrium caust. (oder hydricum) depur. von 90 bis 95 Proz.] werden in 1 Liter destillierten Wassers gelöst und genau auf eine Normalsäure, z. B. n-Oxalsäure, eingestellt. Man mißt 25 oder 50 ccm der letzteren in eine Porzellanschale oder einen Erlenmeyerschen Kolben ab, setzt einige Tropfen eines Indikators (s. Tafel XXXV, S. 545) zu und läßt von der in einer Bürette befindlichen Natronlauge so lange, schließlich tropfenweise, hinzulaufen, bis der betreffende Farbumschlag eintritt. Sind hierbei z. B. auf 50 ccm der Normalsäure 48 ccm der Lauge gebraucht, so sind von dieser je 48 auf 50 ccm zu verdünnen, also 480 auf 500 ccm, oder 900 ccm mit 37,5 ccm Wasser zu versetzen. Eine nochmalige Prüfung der so erhaltenen Lauge durch Titrieren ist durchaus notwendig.

b) $\frac{n}{4}$ -Lauge. Man verdünnt 250 ccm der obigen Normallauge mit Wasser zu 1 Liter. Zur Prüfung versetze man 25 ccm einer Normalsäure wie oben mit der Lauge bis zum Farbumschlag. Es müssen genau 100 ccm der Lauge dazu verbraucht werden.

c) $\frac{n}{10}$ -Lauge. Man verdünne 100 ccm der obigen Normallauge mit Wasser zu 1 Liter.

Oxalsäurelösung.

a) n-Säure. Von dem reinen Salz (s. S. 530) löst man 63,024 g in Wasser zu 1 Liter. Diese Lösung dient als Urlösung zur Einstellung von Normallaugen und -säuren; sie ist jedoch nicht haltbar und muß zu diesem Zwecke stets frisch hergestellt werden.

b) $\frac{n}{100}$ -Säure. Man löst von dem reinen Salz 0,6302 g in Wasser zu 1 Liter. Für den Zweck der Bestimmung der organischen Stoffe im Wasser kann man diese Lösung haltbarer machen, wenn man vor der Auffüllung zur Marke 2 ccm konzentrierter Schwefelsäure zufügt.

Quecksilberlösung nach Sachsse.

Man löst in einem Halbliterkolben 9 g chemisch reines, trockenes Quecksilberjodid, 12,5 g Jodkalium und 40 g festes Ätzkali in Wasser und füllt bis zur Marke auf. Die Lösung dient zu der Bestimmung von Glykose neben anderen reduzierenden Zuckerarten nach S. 519.

Salzsäure.

Zur Herstellung einer n-Säure verdünnt man etwa 200 ccm reiner Salzsäure (etwa von der Dichte 1,124) mit Wasser auf 1 Liter und stellt diese Lösung auf Normal-Natronlauge so ein, daß zur Neutralisation beider gleiche Raumteile gebraucht werden. Zu dem Zwecke pipettiert man 25 ccm der Normal-Natronlauge in eine Porzellanschale oder einen Erlenmeyerschen Kolben, setzt einige Tropfen einer Indikatorlösung (s. Tafel XXXIV, S. 545) hinzu und läßt aus einer Bürette von der Säure bis zum Farbenumschlag einfließen. Hat man bei mehreren Versuchen festgestellt, daß z. B. 21,6 ccm Salzsäure zur Neutralisation von 25 ccm Normallauge erforderlich waren, so sind diese 21,6 auf 25 ccm, oder 864 ccm auf 1 Liter zu verdünnen. Man prüfe die dann so hergestellte Mischung auf ihre Richtigkeit durch erneute Titration.

Man kann die n-Salzsäure in anderer Weise als Urlösung für die Neutralisationsmethoden wie folgt herstellen:

10 bis 12 g reinstes Natriumcarbonat („zur Analyse“) werden in einem Porzellan- oder besser Platintiegel, den man zur Abhaltung der Verbrennungsgase in den passenden Ausschnitt einer Asbestpappe stellt¹⁾, unter zeitweiligem Umrühren mit einem Platindraht $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Stunden lang auf kleiner Flamme soweit erhitzt, daß eben nur der Tiegelboden zur schwachen Rotglut kommt. Darauf läßt man im Exsikkator erkalten, wägt dann drei- bis viermal genau 2 g in Bechergläsern von alkali- und säurefestem Glase auf das genaueste, aber schnell ab und löst diese Mengen in etwa 100 ccm Wasser. Man kann auch genau 10 g in 500 ccm Wasser lösen und von dieser Lösung je 100 ccm abpipettieren, muß dabei aber sorgfältigst auf Innehaltung der Normaltemperatur (s. Vorbemerkung) achten. Man fügt nun einige Tropfen Methylorangelösung zu, bis die Lösung eben gelb erscheint, und setzt von der in einer Bürette befindlichen Säure unter Umrühren mit einem Glasstabe so lange hinzu, bis eben ein Farbenumschlag von Gelb nach Orange zu sehen ist²⁾.

Hierauf liest man die verbrauchte Säuremenge ab und prüft, ob ein weiterer Zusatz eines Tropfens eine rein bräunlichrote Färbung hervorruft; tritt diese Erscheinung nicht ein, so fahre man mit dem tropfenweisen Zusatz bis zu diesem Punkt fort. In derselben Weise

¹⁾ Eine geeignete Vorrichtung hierfür zeigt Fig. 134, S. 404.

²⁾ Dazu ist etwas Übung nötig. Man verschaffe sich diese durch einige Vorversuche mit beliebigen Mengen von Soda.

verfährt man mit den anderen abgewogenen oder abpipettierten Sodamengen und berechnet aus dem Ergebnis die Stärke der Säure; sind zu 2 g Soda z. B. 28,6 ccm der Säure gebraucht, so ergibt sich nach dem Ansatz:

$$53,0^1): 1000 = 2,0 : x. \quad x = 37,7358,$$

wonach je 28,6 ccm auf 37,7358 zu verdünnen sind, oder 757,9 ccm auf 1000.

Diese Säure prüfe man in der gleichen Weise auf ihre Richtigkeit.

Die Einstellung mit Phenolphthalein läßt sich auch auf andere Weise ausführen:

Zu den wie vorstehend hergestellten Sodalösungen setzt man wenige Tropfen Phenolphthalein und sodann aus der Bürette so lange die Säure, bis die Rotfärbung eben verschwindet. Werden die Lösungen jetzt zum Kochen erhitzt, so tritt wieder Rotfärbung auf²⁾; nachdem man einige Minuten gekocht hat, kühlt man die Lösung ab und wiederholt diese Operationen, das Zusetzen von Säure, Kochen und Abkühlen, so lange, bis die Rotfärbung nicht wieder eintritt. Dann liest man die verbrauchte Menge Säure ab und berechnet ihre Verdünnung wie vorhin angegeben.

Schwefelsäure.

a) n-Säure. Man gießt unter fortwährendem Umrühren etwa 60 g konzentrierte reine Schwefelsäure langsam in 1 Liter Wasser und stellt nach dem Erkalten auf Normaltemperatur die Säure in derselben Weise ein, wie bei Salzsäure angegeben ist, entweder also auf eine bereits vorhandene Normallauge oder als Urlösung auf Natriumcarbonat.

Für den Zweck der Stickstoffbestimmung in Düngemitteln prüft man häufig die Richtigkeit der Säure nochmals, indem man 6,61 g chemisch reines, wasserfreies Ammonsulfat (mit 21,20 Proz. Stickstoff) in 1 Liter Wasser löst und in 100 ccm der Lösung das Ammoniak nach S. 440 durch Destillation mit gebrannter Magnesia nach Vorlegung von 20 ccm der Säure bestimmt. Da 100 ccm der Ammonsulfatlösung 0,661 g Salz = 0,1401 g Stickstoff enthalten, müssen genau 10 ccm der vorgelegten Säure zur Bindung des Ammoniaks gebraucht werden.

b) $\frac{n}{10}$ -Säure. Man pipettiert 100 ccm der n-Säure in einen Literkolben und verdünnt mit Wasser von Normaltemperatur bis zur Marke.

c) $\frac{n}{2,8}$ -Säure. Man versetzt 100 ccm Normalsäure mit 180 ccm Wasser oder verdünnt 357 der ersten auf 1 Liter. 1 ccm dieser Säure = 0,01 g CaO.

d) $\frac{n}{28}$ -Säure. Man verdünnt 35,7 ccm der Normalsäure mit Wasser auf 1 Liter. 1 ccm dieser Säure = 0,001 CaO.

Seifenlösung.

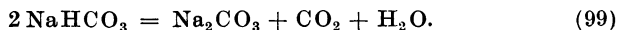
20 g Ätzkali werden in etwa 25 ccm Wasser gelöst und mit 200 ccm starkem Alkohol versetzt. Dann fügt man etwa 100 ccm bestes Olivenöl hinzu, erwärmt das Gemisch im Wasserbade in einem mit

¹⁾ Äquivalentgewicht von Na_2CO_3 s. Tafel XXXIV, S. 544.

²⁾ In der Kälte setzt sich die entwickelte Kohlensäure mit noch unzersetztem Natriumcarbonat zu Bicarbonat um:



das durch Kochen wieder in Monocarbonat verwandelt wird:



Kühlrohr versehenen Kolben, bis völlige Verseifung eingetreten, welche man daran erkennt, daß einige Tropfen der klaren Lösung, mit Wasser vermischt, keine Trübung mehr hervorrufen.

Die erhaltene Lösung gießt man in etwa 3 Liter Wasser, welche sich in einer geräumigen Schale befinden, und setzt so lange unter Umrühren Chlorcalciumlösung zu, als noch ein körniger Niederschlag von Kalkseife entsteht.

Diesen wäscht man durch Aufrühren mit Wasser sorgfältig aus, seigt ihn durch ein Tuch, preßt das anhängende Wasser durch gelinden Druck tunlichst ab, verreibt ihn in einer Reibschale mit etwa 40 Thn. kohlen-saurem Kalium, zieht das Gemisch mit 96proz. Alkohol in einem mit Kühlrohr versehenen Kolben auf heißem Wasserbade wiederholt aus, mischt die Auszüge und filtriert¹⁾.

Die so erhaltene alkoholische Lösung von Kaliseife verdünnt und stellt man nach S. 177 u. f. für die Bestimmung des Gesamtgehaltes an Kalk in Zuckersäften, nach S. 331 u. f. für die Härtebestimmung im Wasser ein.

Silbernitratlösung.

a) $\frac{n}{10}$ -Lösung. Man löst 16,989 g reines, kristallisiertes und trockenes Silbernitrat in 1 Liter destillierten Wassers. 1 ccm dieser Lösung entspricht 0,003546 g Chlor oder 0,005846 g Chlornatrium.

b) $\frac{n}{35,46}$ -Lösung. Man löst 4,791 g reines Silbernitrat in 1 Liter Wasser. 1 ccm dieser Lösung entspricht 0,001 g Chlor.
Beide Lösungen sind im Dunkeln aufzubewahren.

¹⁾ Müller, Deutsche Zuckerindustrie 1894, Nr. 40, 13009.

III.

T a f e l n.

Tafel XXX.

Metrisches Maß- und Gewichtssystem.

A. Längenmaße.

1 Meter (m)	= $\frac{1}{10001869}$ des Erdquadranten.
1 „	= 10 Dezimeter (dm).
1 Dezimeter	= 10 Zentimeter (cm).
1 Zentimeter	= 10 Millimeter (mm).
1000 Meter	= 1 Kilometer (km).
7,42 Kilometer	= 1 neue Meile.
1,855 „	= 1 Seemeile.
3,766 Meter	= 1 Rute.

B. Flächenmaße.

1 Quadratmeter (qm)	= einem Quadrat von 1 m Seitenlänge.
1 „	= 100 Quadratdezimeter (qdm).
1 Quadratdezimeter	= 100 Quadratzentimeter (qcm oder cm^2).
1 Quadratzentimeter	= 100 Quadratmillimeter (qmm oder mm^2).
14,183 Quadratmeter	= 1 Quadratrute.
100 Quadratmeter	= 1 Ar (a).
100 Ar	= 1 Hektar (ha).
1 Morgen	= rund 4 Hektar
	(genau = 25,532 Ar = 2553,2 Quadratmeter).

C. Raummaße.

1 Kubikmeter (cbm oder m^3)	= einem Würfel von 1 Meter Seitenlänge.
1 Kubikdezimeter (cdm oder dm^3)	= einem Würfel von 1 Dezimeter Seitenlänge.
1 Kubikzentimeter (ccm oder cm^3)	= einem Würfel von 1 Zentimeter Seitenlänge.
1 Kubikmeter	= 1000 Liter (l).
1 Kubikdezimeter	= 1 „ = 1000 Kubikzentimeter.
100 Liter	= 1 Hektoliter (hl).

D. Gewichte.

- 1 Kubikzentimeter Wasser von +4,0° C = 1 Gramm (g).
- 1 Gramm Wasser von + 4,0° C = 1 wahren Kubikzentimeter.
- 1 „ „ „ +17,5° C = 1 Mohrschen „
- 1 „ = 10 Dezigramm (dg) = 100 Zentigramm (cg).
= 1000 Milligramm (mg).
- 1 Liter = 1000 Gramm = 1 Kilogramm (Kilo, kg).
- 1/2 „ = 500 „ = 1 Pfund = 1/2 Kilo.
- 1/4 „ = 250 „ = 1/2 „ = 1/4 „
- 50 Kilo = 100 Pfund = 1 Zentner.
- 100 „ = 200 „ = 1 metrischen Zentner (Doppelzentner).
- 1000 „ = 20 Zentner = 1 Tonne.

100 ccm Wasser wiegen		
bezogen auf die Dichte des Wassers = 1,0000		bezogen auf die Dichte der Luft bei 760 mm und die betreffende Temperatur
von der Temperatur	bei der Temperatur	
+ 17,5° C	+ 17,5° C	100 g $\left(\frac{+ 17,5^0}{17,5^0}\right)$
+ 4 ° C	+ 4 ° C	100 g $\left(\frac{+ 4^0}{+ 4^0}\right)$
+ 15 ° C	+ 4 ° C	99,804 g $\left(\frac{+ 15^0}{+ 4^0}\right)$
+ 20 ° C	+ 4 ° C	99,717 g $\left(\frac{+ 20^0}{+ 4^0}\right)$
ccm + 27,5° C	+ 27,5° C	99,536 g $\left(\frac{+ 27,5^0}{+ 4^0}\right)$
1 + 20 ° C	+ 4 ° C	0,99717 g
50 + 20 ° C	+ 4 ° C	49,8585 g
100 + 20 ° C	+ 4 ° C	99,717 g
1000 + 20 ° C	+ 4 ° C	997,17 g

Zur Berechnung des Gewichts G derjenigen Wassermenge V von einer beliebigen Temperatur, welche zur Füllung eines Glaskolbens von bestimmtem Inhalt in diesen einzuwägen ist, dient die Formel:

$$G = V \cdot [1 + 0,000027 (t - \tau)] \cdot \left[Q - \lambda + \frac{Q \cdot \lambda}{8,4} \right],$$

- worin G das Gewicht der einzuwägenden Wassermenge,
- 0,000027 der kubische Ausdehnungskoeffizient des Glases für 1° C,
- t die Temperatur des eingewogenen Wassers,
- τ die Temperatur, für welche der Kolben geeicht werden soll,
- Q die Dichte des Wassers bei der Temperatur t , aus Tafel XXXI zu entnehmen,
- λ die Dichte der Luft bei der Temperatur t in dem herrschenden Luftdruck H , aus der Tafel XXXII zu entnehmen,
- 8,4 die mittlere Dichte des Messings (der Gewichtsstücke).

542 Tafel d. Dichte d. Wassers u. d. atmosphärischen Luft.

Wird $t = \tau$, d. h. wird beim Einwägen das Wasser von derselben Temperatur genommen, bei welcher der Kolben gebraucht werden soll, so wird der Ausdruck $1 + 0,000027(t - \tau) = 1$ und obige Formel vereinfacht sich demnach zu:

$$G = V. \left[Q - \lambda + \frac{Q\lambda}{8,4} \right].$$

Wird t größer als τ , so erhöht sich das Wassergewicht, wird t kleiner als τ , so erniedrigt sich das Wassergewicht.

Tafel XXXI.

Dichte des Wassers (Q) bei verschiedenen Temperaturen (t).
(Masse von 1 ccm in Grammen.)

t	Q	t	Q	t	Q
0	0,999 867	11	0,999 632	21	0,998 017
1	926	12	524	22	0,997 795
2	968	13	404	23	563
3	992	14	271	24	321
4	1,000 000	15	126	25	069
5	0,999 992	16	0,998 969	26	0,996 808
6	968	17	800	27	538
7	929	17,5	713	28	258
8	876	18	628	29	0,995 969
9	808	19	430	30	672
10	727	20	220		

Tafel XXXII.

Dichte der trockenen atmosphärischen Luft auf Wasser von $+ 4^{\circ}\text{C}$ bezogen, abhängig von der Temperatur t und dem Luftdruck H in Millimetern Quecksilber.

(Masse von 1 ccm in Grammen.)

$$\lambda = \frac{0,001293}{1 + 0,00367 t} \cdot \frac{H}{760}.$$

H	$t = ^{\circ}\text{C}$						
	0	5	10	15	20	25	30
700	0,001191	0,001170	0,001149	0,001129	0,001110	0,001091	0,001073
710	1208	1186	1165	1145	1125	1106	1088
720	1225	1203	1181	1161	1141	1122	1103
730	1242	1220	1198	1177	1157	1138	1119
740	1259	1236	1214	1193	1173	1153	1134
750	1276	1253	1231	1209	1189	1169	1149
760	1293	1270	1247	1226	1205	1184	1165
770	1310	1286	1264	1242	1220	1200	1180

Tafel XXXIII.

Internationale Atomgewichte (1915).

O = 16,00 (H = 1,008).

Aluminium	Al	27,1	Neon	Ne	20,2
Antimon	Sb	120,2	Nickel	Ni	58,68
Argon	A	39,88	Niobium	Nb	93,5
Arsen	As	74,96	Niton	Nt	222,4
Baryum	Ba	137,37	Osmium	Os	190,9
Beryllium	Be	9,1	Palladium	Pd	106,7
Blei	Pb	207,10	Phosphor	P	31,04
Bor	B	11,0	Platin	Pt	195,2
Brom	Br	79,92	Praseodym	Pr	140,6
Cäsium	Cs	132,81	Quecksilber	Hg	200,6
Calcium	Ca	40,07	Radium	Rd	226,4
Cerium	Ce	140,25	Rhodium	Rh	102,9
Chlor	Cl	35,46	Rubidium	Rb	85,45
Chrom	Cr	52,0	Ruthenium	Ru	101,7
Dysprosium	Dy	162,5	Samarium	Sa	150,4
Eisen	Fe	55,84	Sauerstoff	O	16,00
Erbium	Er	167,7	Scandium	Sc	44,1
Europium	Eu	152,0	Schwefel	S	32,07
Fluor	F	19,0	Selen	Se	79,2
Gadolinium	Gd	157,3	Silber	Ag	107,88
Gallium	Ga	69,9	Silicium	Si	28,3
Germanium	Ge	72,5	Stickstoff	N	14,01
Gold	Au	197,2	Strontium	Sr	87,63
Helium	He	3,99	Tantal	Ta	181,5
Holmium	Ho	163,5	Terbium	Tb	159,2
Indium	In	114,8	Tellur	Te	127,5
Iridium	Ir	193,1	Thallium	Tl	204,0
Jod	J	126,92	Thorium	Th	232,4
Kadmium	Cd	112,40	Thulium	Tu	168,5
Kalium	K	39,10	Titan	Ti	48,1
Kobalt	Co	58,97	Uran	U	238,5
Kohlenstoff	C	12,00	Vanadin	V	51,0
Krypton	Kr	82,92	Wasserstoff	H	1,008
Kupfer	Cu	63,57	Wismut	Bi	208,0
Lanthan	La	139,0	Wolfram	W	184,0
Lithium	Li	6,94	Xenon	X	130,2
Lutetium	Lu	174,0	Ytterbium	Yb	172,0
Magnesium	Mg	24,32	Yttrium	Y	89,0
Mangan	Mn	54,93	Zink	Zn	65,37
Molybdän	Mo	96,0	Zinn	Sn	119,0
Natrium	Na	23,00	Zirkonium	Zr	90,6
Neodym	Nd	144,3			

Tafel XXXIV.

Äquivalentgewichte.

H = 1,008.

Chlor.	Cl	35,46
Brom	Br	79,92
Jod	J	126,92
Sauerstoff	O	8,0
Stickstoff.	N	14,01
Salzsäure	HCl	36,468
Salpetersäure	HNO ₃	63,018
Salpetersäureanhydrid	N ₂ O ₅	108,02
Essigsäure	C ₂ H ₄ O ₂	60,032
Schwefelsäure	H ₂ SO ₄	49,043
Schwefelsäureanhydrid	SO ₃	40,035
Oxalsäure.	C ₂ H ₂ O ₄ + 2 H ₂ O	63,024
Ammoniak	NH ₃	17,034
Natriumhydroxyd	NaOH	40,008
Natriumoxyd	Na ₂ O	31,0
Natriumcarbonat	Na ₂ CO ₃	53,0
Kaliumhydroxyd	KOH	56,108
Kaliumoxyd	K ₂ O	47,1
Kaliumcarbonat	K ₂ CO ₃	69,1
Baryumhydroxyd	Ba(OH) ₂ + 8 H ₂ O	157,757
Calciumoxyd	CaO	28,035
Calciumcarbonat.	CaCO ₃	50,035
Silbernitrat	AgNO ₃	169,89
Kaliumpermanganat	KMnO ₄	31,606
Natriumthiosulfat	Na ₂ S ₂ O ₃ + 5 H ₂ O	248,22
Natriumchlorid	NaCl	58,46
Chlorbaryum	BaCl ₂ + 2 H ₂ O	122,161

Tafel XXXV.

Indikatoren zur Maßanalyse

(Neutralisationsverfahren).

Indikatoren ¹⁾	Durch Säuren	Durch Alkali- und Erdalkali-hydroxyd	Durch Alkali-carbonat	Bemerkungen
Lackmus . .	rot	blau	blau	Flechtenfarbstoff; bei Anwesenheit von Kohlensäure weniger empfindlich, für schweflige Säure und Phosphorsäure nicht geeignet.
Lakmoid . . .	rot	blau	blau	Farbstoff aus Resorcin, für organische Säuren nicht brauchbar.
Phenolphthalein	farblos	rot	rot	Für schwache Basen und Ammoniak nicht brauchbar, bei Gegenwart von Kohlensäure nicht genau.
Rosolsäure . .	gelb	rot	rot	Bei Gegenwart größerer Mengen von Ammoniaksalzen nicht brauchbar.
Methylorange .	rosenrot	gelb	gelb	Zusatz muß möglichst gering sein. Die Titration von sauer nach alkalisch ist etwas anders als umgekehrt ²⁾ .
Cochinille . .	gelbrot	rotviolett	rotviolett	Farbstoff der getrockneten Schildlaus, <i>Coccus cacti coccinelliflora</i> .
Phenacetolin .	goldgelb	gelb	rotviolett	Farbstoff aus Phenol, Schwefelsäure und Eisessig. Für schwache Säuren und Basen nicht brauchbar; sehr geeignet für Kalkmilch.
Kongorot . . .	blau	rot	rot	Farbenumschlag nicht sehr scharf.
Alizarin . . .	gelb	rot	—	Farbenumschlag bei Siedehitze sehr gut, auch bei künstlichem Licht. Bei der Bestimmung der temporären Härte im Wasser sehr gut.

¹⁾ Da die Indikatoren selbst, wenn auch in sehr geringem Grade, meist saurer oder basischer Natur sind, so darf nur eine sehr geringe Menge von ihnen benutzt werden; auch sollte man, wenn irgend möglich, den für die Einstellung von Normalflüssigkeiten benutzten Indikator beim weiteren Gebrauch der letzteren stets wieder anwenden und nicht beliebig wechseln.

²⁾ Man titriert am besten von alkalisch nach sauer, bis die gelbe Farbe in Orange übergeht, umgekehrt bis die Farbe reingelb wird. Bei $\frac{n}{100}$ -Lösungen sehr unsicher, bei organischen Säuren nicht anwendbar, ebenso nicht in heißen Lösungen.

Gefunden	Gesucht	1.	2.
Ammoniak NH_3	Stickstoff N	0,8225	1,6450
Arsens. Ammon-Magnesium $2 \text{MgNH}_4\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	Arsen 2 As	0,3938	0,7876
Calciumoxyd (Kalk) CaO	Kohlensaures Calcium CaCO ₃	1,7847	3,5694
Chlor Cl	Chlorkalium KCl	2,1026	4,2052
Chlor Cl	Chlornatrium NaCl	1,6486	3,3004
Chlorkalium 2 KCl	Kaliumoxyd K ₂ O	0,6317	1,2634
Chlorkalium 2 KCl	Kohlensaures Kalium K ₂ CO ₃	0,9268	1,8536
Chlornatrium 2 NaCl	Kohlensaures Natrium Na ₂ CO ₃	0,9066	1,8132
Chlorsilber AgCl	Chlor Cl	0,2474	0,4948
Kalium 2 K	Kaliumoxyd K ₂ O	1,2046	2,4092
Kaliumoxyd K ₂ O	Kohlensaures Kalium K ₂ CO ₃	1,4671	2,9342
Kaliumoxyd K ₂ O	Salpetersaures Kalium 2 KNO ₃	2,1467	4,2934
Kaliumperchlorat 2 KClO ₄	Kaliumoxyd K ₂ O	0,3400	0,6800
Kaliumplatinchlorid 2 KCl, PtCl ₄	Chlorkalium 2 KCl	0,3067	0,6134
Kaliumplatinchlorid 2 KCl, PtCl ₄	Kaliumoxyd K ₂ O	0,1938	0,3876
Gefunden	Gesucht	1.	2.

Faktorentafel.

Stoffe aus den gefundenen.

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
2,4675	3,2900	4,1125	4,9350	5,7575	6,5800	7,4025
1,1814	1,5752	1,9690	2,3628	2,7566	3,1504	3,5442
5,3541	7,1388	8,9235	10,7082	12,4929	14,2776	16,0623
6,3078	8,4104	10,5130	12,6156	14,7182	16,8208	18,9234
4,9506	6,6008	8,2510	9,9012	11,5514	13,2016	14,8518
1,8951	2,5268	3,1585	3,7902	4,4219	5,0536	5,6853
2,7804	3,7072	4,6340	5,5608	6,4876	7,4144	8,3412
2,7198	3,6264	4,5330	5,4396	6,3462	7,2528	8,1594
0,7422	0,9876	1,2370	1,4844	1,7318	1,9792	2,2266
3,6138	4,8184	6,0230	7,2276	8,4322	9,6368	10,8414
4,4013	4,8684	7,3355	8,8026	10,2697	11,7368	13,2039
6,4401	8,5868	10,7335	12,8802	15,0269	17,1736	19,3203
1,0200	1,3600	1,7000	2,0400	2,3800	2,7200	3,0600
0,9201	1,2268	1,5335	1,8402	2,1469	2,4536	2,7603
0,5814	0,7752	0,9690	1,1628	1,3566	1,5504	1,7442
3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.

Gefunden	Gesucht	1.	2.
Kaliumplatinchlorid 2 KCl, PtCl ₄	Kohlensaures Kalium K ₂ CO ₃	0,2843	0,5686
Kieselsäure SiO ₂	Kieselsaures Kalium K ₂ SiO ₃	2,5622	5,1244
Kieselsaures Kalium K ₂ SiO ₃	Kohlensaures Kalium K ₂ CO ₃	0,8945	1,7890
Kohlensäure CO ₂	Kohlensaures Calcium CaCO ₃	2,2743	4,5486
Kohlensäure CO ₂	Kohlensaures Natrium Na ₂ CO ₃	2,4091	4,8182
Kohlensaures Calcium CaCO ₃	Kalk (Calciumoxyd) CaO	0,5603	1,1206
Kohlensaures Calcium CaCO ₃	Kohlensäure CO ₂	0,4396	0,8792
Kohlensaures Kalium K ₂ CO ₃	Kaliumoxyd K ₂ O	0,6816	1,3632
Kohlensaures Kalium K ₂ CO ₃	Kohlensäure CO ₂	0,3184	0,6368
Kohlensaures Magnesium MgCO ₃	Magnesiumoxyd MgO	0,4782	0,9564
Kohlensaures Magnesium MgCO ₃	Kohlensäure CO ₂	0,5218	1,0436
Kohlensaures Natrium Na ₂ CO ₃	Kohlensäure CO ₂	0,4151	0,8302
Kupferoxyd CuO	Kupfer Cu	0,7989	1,5978
Magnesiumoxyd MgO	Kohlensaures Magnesium MgCO ₃	2,0913	4,1826
Natriumhydrat 2 NaOH	Kohlensaures Natrium Na ₂ CO ₃	1,3247	2,6494
Gefunden	Gesucht	1.	2.

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
0,8529	1,1372	1,4215	1,7058	1,9901	2,2744	2,5587
7,6866	10,2488	12,8110	15,3732	17,9354	20,4976	23,0598
2,6835	3,5780	4,4725	5,3670	6,2615	7,1560	8,0505
6,8229	9,0972	11,3715	13,6458	15,9201	18,1944	20,4687
7,2273	9,6364	12,0455	14,4546	16,8637	19,2728	21,6819
1,6809	2,2412	2,8015	3,3618	3,9221	4,4824	5,0427
1,3188	1,7584	2,1980	2,6376	3,0772	3,5168	3,9564
2,0448	2,7264	3,4080	4,0896	4,7712	5,4528	6,1344
0,9552	1,2736	1,5920	1,9104	2,2288	2,5472	2,8656
1,4346	1,9128	2,3910	2,8692	3,3474	3,8256	4,3038
1,5654	2,0872	2,6090	3,1308	3,6526	4,1744	4,6962
1,2453	1,6604	2,0755	2,4906	2,9057	3,3208	3,7359
2,3967	3,1956	3,9945	4,7934	5,5923	6,3912	7,1901
6,2739	8,3652	10,4565	12,5478	14,6391	16,7304	18,8217
3,9741	5,2988	6,6235	7,9482	9,2729	10,5976	11,9223
3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.

Gefunden	Gesucht	1.	2.
Oxalsaures Calcium $\text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$	Calciumoxyd CaO	0,3838	0,7676
Oxalsaures Calcium $\text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$	Kohlensaures Calcium CaCO_3	0,6850	1,3700
Phosphorsäure P_2O_5	Phosphorsaures Kalium 2 (K_3PO_4)	2,9890	5,9780
Phosphorsäure P_2O_5	Phosphorsaures Calcium $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$	2,1839	4,3678
Phosphorsaures Kalium 2 (K_3PO_4)	Kohlensaures Kalium 3 (K_2CO_3)	0,9763	1,9526
Pyrophosphors. Magnesium $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	Kohlensaures Magnesium 2 MgCO_3	0,7572	1,5144
Pyrophosphors. Magnesium $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	Magnesiumoxyd 2 MgO	0,3621	0,7242
Pyrophosphors. Magnesium $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	Phosphorsäure P_2O_5	0,6379	1,2758
Pyrophosphors. Magnesium $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	Phosphorsaures Calcium $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$	1,3932	2,7864
Pyrophosphors. Magnesium $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	Phosphorsaures Kalium 2 (K_3PO_4)	1,9068	3,8136
Salpetersäure N_2O_5	Stickstoff 2 N	0,2594	0,5188
Salpetersaures Natrium NaNO_3	Stickstoff N	0,1648	0,3296
Schwefelkalium K_2S	Kohlensaures Kalium K_2CO_3	1,2533	2,5066
Schwefelsäure SO_3	Schwefelsaures Calcium CaSO_4	1,7002	3,4004
Schwefelsäure SO_3	Schwefelsaures Kalium K_2SO_4	2,1765	4,3530
Schwefelsaures Baryum BaSO_4	Schwefel S	0,1374	0,2748
Gefunden	Gesucht	1.	2.

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
1,1514	1,5352	1,9190	2,3028	2,6866	3,0704	3,4542
2,0550	2,7400	3,4250	4,1100	4,7950	5,4800	6,1650
8,9670	11,9560	14,9450	17,9340	20,9230	23,9120	26,9010
6,5517	8,7356	10,9195	13,1034	15,2873	17,4712	19,6551
2,9289	3,9052	4,8815	5,8578	6,8341	7,8104	8,7867
2,2716	3,0288	3,7860	4,5432	5,3004	6,0576	6,8148
1,0863	1,4484	1,8105	2,1726	2,5347	2,8968	3,2589
1,9137	2,5516	3,1895	3,8274	4,4653	5,1032	5,7411
4,1796	5,5728	6,9660	8,3592	9,7524	11,1456	12,5388
5,7204	7,6272	9,5340	11,4408	13,3476	15,2544	17,1612
0,7782	1,0376	1,2970	1,5564	1,8158	2,0752	2,3346
0,4944	0,6592	0,8240	0,9888	1,1536	1,3184	1,4832
3,7599	5,0132	6,2665	7,5198	8,7731	10,0264	11,2797
5,1006	6,8008	8,5010	10,2012	11,9014	13,6016	15,3018
6,5295	8,7060	10,8825	13,0590	15,2355	17,4120	19,5885
0,4122	0,5496	0,6870	0,8244	0,9618	1,0992	1,2366
3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.

Gefunden	Gesucht	1.	2.
Schwefelsaures Baryum $BaSO_4$	Schwefelcalcium CaS	0,3090	0,6180
Schwefelsaures Baryum $BaSO_4$	Schwefelsäure SO_3	0,3430	0,6860
Schwefelsaures Baryum $BaSO_4$	Schwefelsaures Calcium $CaSO_4$	0,5832	1,1664
Schwefelsaures Baryum $BaSO_4$	Schwefelkalium K_2S	0,4724	0,9448
Schwefelsaures Baryum $BaSO_4$	Schwefelsaures Kalium K_2SO_4	0,7465	1,4930
Schwefelsaures Baryum $BaSO_4$	Schwefelsaures Natrium Na_2SO_4	0,6086	1,2172
Schwefelsaures Calcium $CaSO_4$	Calciumoxyd CaO	0,4119	0,8238
Schwefelsaures Calcium $CaSO_4$	Kohlensaures Calcium $CaCO_3$	0,7351	1,4702
Schwefelsaures Calcium $CaSO$	Kohlensaures Natrium Na_2CO_3	0,7786	1,5572
Schwefelsaures Kalium K_2SO_4	Kohlensaures Kalium K_2CO_3	0,7930	1,5860
Schwefelsaures Kalium K_2SO_4	Schwefelkalium K_2S	0,6328	1,2656
Stickstoff N	Ammoniak NH_3	1,2158	2,4316
Stickstoff N	Natronsalpeter NaN_3O_3	6,0678	12,1356
Stickstoff 2 N	Salpetersäureanhydrid N_2O_5	3,8551	7,7102
Stickstoff 2 N	Schwefelsaures Ammon $(NH_4)_2SO_4$	4,7164	9,4328
Gefunden	Gesucht	1.	2.

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
0,9270	1,2360	1,5450	1,8540	2,1630	2,4720	2,7810
1,0290	1,3720	1,7150	2,0580	2,4010	2,7440	3,0870
1,7496	2,3328	2,9160	3,4992	4,0824	4,6656	5,2488
1,4172	1,8896	2,3620	2,8344	3,3068	3,7792	4,2516
2,2395	2,9860	3,7325	4,4790	5,2255	5,9720	6,7185
1,8258	2,4344	3,0430	3,6516	4,2602	4,8688	5,4774
1,2357	1,6476	2,0595	2,4714	2,8833	3,2952	3,7071
2,2053	2,9404	3,6755	4,4106	5,1457	5,8808	6,6159
2,3358	3,1144	3,8930	4,6716	5,4502	6,2288	7,0074
2,3790	3,1720	3,9650	4,7580	5,5510	6,3440	7,1370
1,8984	2,5312	3,1640	3,7968	4,4296	5,0624	5,6952
3,6474	4,8632	6,0790	7,2948	8,5106	9,7264	10,9422
18,2034	24,2712	30,3390	36,4068	42,4746	48,5424	54,6102
11,5653	15,4204	19,2755	23,1306	26,9857	30,8408	34,6959
14,1492	18,8656	23,5820	28,2984	33,0148	37,7312	42,4476
3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.

	Seite		Seite
Bleissig, Heberspritzflasche für	123	Dextrangärung	10
— Bereitung	526	Dextrin	2. 3
Bleiglätte	526	— Bestimmung	505
Bleipapier 160.	526	Dextrine in Honig	509
Bleiwasser	526	Dextringehalt in Glykosefabri-	
Bleizucker	526	katen	505. 522
Blutlaugensalz, gelbes	527	Dextrose	2
Blutmehl	456	Diaphragma	46
Bockstativ für Polarimeter	53	Diastase	29
Bohrmaschine f. Rüben, v. Keil	237	Dichte	68
Bombe, kalorimetrische	414	— der Luft	542
Braunkohlen, s. Brennstoffe.		— des Wassers	542
Brennen des Kalks	357	— scheinbare	70. 81
Brenner . 136. 137. 142. 143.	203	— wahre	70
Brennstoffe	398	Dicksäfte	180
— Aschegehalt	402	— Alkalität	181
— Elementaranalyse	406	— Asche	181
— Heizwertbestimmung	412	— Farbe	181
— Schwefelgehalt	403	— Invertzucker	181
— verbrennliche Stoffe	403	— Kalkgehalt	181
— Wassergehalt	399	— Schweflige Säure	182
Brix	75	— Spezif. Gewicht	180
Brom	526	— Wasser, Trockensubstanz,	
— Wasser	526	Nichtzucker	181
Buttersäure	9	— Zuckergehalt	180
Buttersäuregärung	9	Digestion, alkoholische, warme	248
		— kalte, wässrige, n. Sachs-	
Calciumcarbid	457	Le Docte	254
Calciumcyanamid	457	— — — nach Krüger	251
Calciumnitrat	526	— heiße, wässrige	255
— lösung	535	Digitonin	12
Calciumsaccharate	28	Diosen	2
Carnallit	473	Diphenylamin	10
Cérealose	29	Disaccharide	1. 21
Chilesalpeter	467	Doppelspat, isländischer	41
— Chlornatrium	470	Doppelsuperphosphate	463
— Feuchtigkeit	468	Drahtkörnchen für Rübenbrei.	245
— organische Stoffe	469	Drehung, spezifische	5
— Perchlorat	470	Drehungsvermögen, optisches .	39
— Sand und Ton	469	Drehungswinkel	39
— schwefelsaures Calcium	469	Düngemittel, künstliche	431
— Stickstoff	469	— Durchschnittsgehalt	476
Chlorammoniumlösung	526	Dünnsäfte	207
— für kolorimetrische Ammo-		— Alkalität	223
niakbestimmung	327. 535	— Asche	221
Chlorbaryumlösung	527	— Entlüftung	207
— titrierte	535	— Farbe	223
Chlorwasserstoffsäure, s. Salz-		— Invertzucker	222
säure.		— Kalkgehalt	227
Clergetsche Formel	103. 130	— Nichtzucker	220
Cochénille	527. 545	— Reinheitsquotient	221
Cochénilletinktur	527	— Säuregrad	228
Coniferin	3	— spezif. Gewicht	227
		— Wasser	220
Deckgläser	65	— Zucker	207
Devard's Verfahren der Stick-		Dulcit	13. 31
stoffbestimmung	445	Dulong'sche Formel	413
		Durchflußröhre	67

	Seite		Seite
Eisenchlorürlösung	441	Füllmasse, Zuckergehalt bei Ab-	
— Bereitung	527	wesenheit anderer optisch	
Elementaranalyse	406	wirksamer Stoffe	165
Elemente, Tafel	543	— Zuckergehalt	165
Emulsin	34	— — bei Anwesenheit von	
Entlüftung	207	Raffinose	166
Enzym	3	— — bei Anwesenheit von	
Erythroextrin	3	Stärkezucker oder Invert-	
Essigsäure 7.	527	zucker. Bestimmung nach	
Exsikkator . . . 108. 137. 284.	402	Clerget	166
Extraktionsapparat n. Früh-		Furfuran	7
ling.	493	Furfurol 7. 9. 16.	17
— n. Müller	246	Fuselöle	9
— n. Soxhlet	243	Futterzucker	501
— f. warme Alkoholextraktion	243		
		Gärung	9
Faktoren, s. Rechnungs-		— alkoholische	9
Farbebestimmung 156.	174	— Buttersäure	9
Farbenapparat	40	— Dextran-	10
Farbenmaß, v. Stammer	157	— Milchsäure-	9
Federfahne	109	— schleimige	10
Fehlrigsche Lösung 11. 105.	151	Galaktane	12
— Bereitung	527	Galaktonsäure 13.	31
Fermente	3	Galaktose 2. 12	
Ferrocyankalium 117.	527	Gasglühlicht	60
Fettextraktionsapparat	493	Gebälamelampe	310
Filter, getrocknete	258	Geißlerscher Kaliapparat . . .	409
Filtertrockenglas	258	— Kohlensäureapparat	306
Filterglas	126	Gesamthärte	330
Filzfilter, n. Frühling	257	Gewichte	541
Fischguano	456	Gewichtsbeständigkeit	284
Flächenmaße	540	Glukose	2
Fleischmehl	456	Glutose 2. 8. 16.	20
Formaldehyd	10	Glutose-phenyl-osazon	20
Formalin 10. 229		Glycinsäure	8
Frühlings Kugelmeß-		Glykolsäure	16
pipette 252. 270		Glykonsäure	8
Fruktosamin	14	Glykosan	7
Fruktosate	16	Glykosate	9
Fruktose, Fruchtzucker 2.	13	Glykose	2
— Bestimmung	17	— Bestimmung 11.	503
— Erkennung	17	— Erkennung	10
Fruktose-methylphenyl-osazon	16. 17	Glykosefabrikate	502
Fruktose-phenyl-hydrazon	16	— Dextringehalt	505
Füllmasse	165	— Glykosegehalt	503
— Alkalität	175	— Gemische mit Invertzucker-	
— Asche	173	fabrikaten	518
— Farbe	174	— — — — Bestimmung von	
— Invertzucker	174	Glykose und Invertzucker	518
— Kalkgehalt	176	— — — — d. Rohrzuckers	521
— Nichtzucker	166	— — — — — des Dextrins	522
— Raffinose	166	— Rohrzuckergehalt	510
— Reinheitsquotient	172	Glykose-diphenyl-hydrazon . . .	11
— schweflige Säure	179	Glykose - methyl - phenyl - hydr-	
— spez. Gew.	179	azon	11
— Trockensubstanz	166	Glykose-phenyl-hydrazon	10
— Verdünnungsmethode	179	Glykose-phenyl-osazon 11.	16
— Wasser	166	Glykoside	3

	Seite		Seite
Glykosen	13	Kalidüngesalze	472
Gossypose	32	Kalilauge (Orsatapparat)	527
Härte, permanente, d. Wassers 330		Kalimischdünger	473
— temporäre, des Wassers	330	Kaliseife	539
Härtegrad	330	Kaliumbichromatlös., titrierte	535
Halbrotation	30. 31	Kaliumchromat, gelbes	315. 528
Halbschattenapparat, deutscher	40	Kaliumnitratlösung, titrierte	535
— französischer	40	Kaliumpermanganatlösung, titrierte	536
— Polarisator n. Lippich	50	Kaliumplatinchlorid	452
Hartsalz	473	Kalk, s. Scheidekalk.	
Heberspritzflasche	122	— gebrannter	357
Hefe	9	— gelöschter	357
Heizflüssigkeit für Trockenschränke	139	— ungebrannter, s. Kalkstein.	
Heizstoffe, s. Brennstoffe.		Kalkgehalt in Füllmassen	176
Heizwert	412	Kalkmilch	358
Heptosen	2	— Gehalt an Ätzkalk	362
Hexosen	2	Kalksaccharat	28
Hinksche Lampe	60	Kalksalpeter	471
Hormmehl	456	Kalkspatprismen	41
Hydrolyse	17	Kalkstein	346
Indigolösung, titrierte	324	— Alkalien	353
— Bereitung	535	— Eisenoxyd	348
Indikatoren	382	— Feuchtigkeit	347
— Tafel	545	— kohlensaures Calcium	349
Indikatorprobensäure	226	— Magnesia	352
Inulin	2. 13	— schwefelsaures Calcium	348
Inversion	17. 100	— Tonerde	348
Inversionsgeschwindigkeit	27	— unlöslicher Rückstand	347
Inversionskonstanten	27	Kalkstickstoff	457
Inversionsverfahren	37. 100	Kalkwasser	358
— zur Bestimmung des Rohrzuckers auf optischem Wege	101	Kapillärsyrup	3. 502
— — — — — auf chemischem Wege	105	Karamel	7. 25
Inversionsvorschrift (Herzfeld)	100	Kefir	31
Invertin	28	Keilkompensation	43
Invertzucker	17	— doppelte	47
— Berechnung	131	Keimapparat für Rübensamen	486
— Bestimmung	20. 145. 203. 514	Keimfähigkeit	485
— Bildung	17. 26. 27. 28	Kesselwasserreinigung	343
— Nachweis	20	Ketohexosen	2
Invertzuckerfabrikate	502. 513	Ketopentosen	2
— Gemische mit Glykosefabrikaten	518	Ketosen	2
Isoglykosamin	14	Kjeldahls Verfahren zur Best. des Stickstoffs	433. 435
Isosaccharinsäure	31	Kjeldahl-Jodlbauers Verfahren zur Bestimmung des Stickstoffs	439
Jodkalium	527	Kieserit	473
Jodsäure	527	Kippscher Apparat zur Entwicklung von Kohlensäure	400
Jodsäurestärkepapier	160. 527	Knochenasche	459
Jodzinkstärkekleister	323	Knochenkohle	279. 459
— Bereitung	528	— Allgemeines	279
Kainit	473	— Berechnung der zum Aufschließen nötigen Säure	459
Kali, Bestimmung	452	— Entfärbungskraft	296
		— extrahierte	127. 195. 528
		— kohlensaures Calcium	285

	Seite		Seite
Knochenkohle, Kohlenstoff . . .	283	Lippichscher Polarisator . . .	50
— organische Stoffe	295	Lösungswasser	162
— Phosphorsäure	460	Magnesia, gebrannte	440. 529
— Sand und Ton	283	Magnesiämischung	448. 529
— Schwefelcalcium	293	Magnesiumdraht	159
— schwefelsaures Calcium	290	Maltobiose	29
— Wasser	282	Maltose	2. 29
Knochenkohlenabfall	459	Maltose-phenyl-hydrazon	30
— Schlamm	459	Maltose-phenyl-osazon	30
Knochenmehl	458	Malz	29
— Feuchtigkeit	458	Malzzucker	29
— Phosphorsäure	459	Manganchlorürlösung	529
— Sand und Ton	459	Mannane	12
— Stickstoff	458	Mannit	12. 13. 16. 31
Kohlehydrate	1	Mannose	2. 12
Kohlenoxyd	415	Mannose-phenyl-hydrazon	12
Koks, s. Brennstoffe.		Marke der Maßgefäße	125
Kolonialmelasse	12. 20	Mastéscher Brenner	203
Kongorot	528. 545	Mejillonesguano	460
Koprolithen	460	Melasse	182
Korrektionsspindel von Vol-		— Alkalität	205
quartz	99	— Asche	202
Kreispolarisat ion	38	— Entschäumung	182
Krügersche Methode	243. 251	— Farbe	205
Krugit	473	— Invertzucker	203
Kubikzentimeter, Mohr-		— Kalkgehalt	206
sch er	57. 541	— Nichtzucker	201
— wahrer	57. 541	— Raffinose	204
Kugelmeßpipette von Früh-		— Reinheitsquotient	202
ling	252. 270	— spezif. Gewicht	182
Kupferchlorür zum Orsatappa-		— — Steuermethode	185
rat	417	— Trockensubstanz	201
— Bereitung	528	— Verdünnungsmethode	206
Kupferoxyd, essigsäures	25	— Wasser	201
— für Elementaranalyse	408	— Zucker	194
Lackmus	528. 545	Melassebildung	24
Lackmuspapier	529	Melassefutter	489
Lackmustinktur	528	— Fettgehalt	493
Lakmoid	528. 545	— Feuchtigkeit	491
Längenmaße	540	— Melassegehalt	498
Lävulinsäure	9. 16	— Protein	498
Lävulosan	14. 25	— Stickstoffgehalt	497
Lävulose	13	— Zuckergehalt	491
Lävulosin	16. 25	Melassenschlempekohle	423
Laktobionsäure	31	— Alkalisalze	425
Laktobiose	30	— Chlorkalium	425
Laktose	2. 30	— Feuchtigkeit	424
Laktose-phenyl-hydrazon	31	— kieselsaures Kalium	426
Laktose-phenyl-osazon	31	— kohlen saures Kalium	427
Landoltscher Röhrenverschluß	65	— kohlen saures Natrium	427
— Längenmesser	64	— phosphorsaures Kalium	426
Langensche Absüßspindel	233	— Schwefelkalium	425
Laurentscher Polarisations-		— schwefelsaures Kalium	425
apparat	40	— unlöslicher Rückstand	424
Leblancsoda	378	— Zusammensetzung	428
Ledermehl	456	Melassetorf s. Melassefutter.	
Lichtquellen	59	Melasseträger	488. 499

	Seite		Seite
Melibiose	31	Normalgewicht, Quarzplatte	47
Melibiose-phenyl-hydraxon	32	— Salpeterlösung	536
Melibiose-phenyl-osazon	32	— Salzsäure	537
Melitose	32	— Schwefelsäure	538
Melitriose	32	— Temperatur	57. 69
Meniskus	125	Nullpunkt des Polarisations- apparates	41
Messingschälchen zum Trocknen	132	Orsats Apparat	417
Meßröhre nach Vivien	226	Orthonitrophenylpropionsäure	8. 10
Metasaccharinsäure	31	Ostsche Lösung	20. 512
Methylorange	529. 545	Oxalsäure	8. 530
Milchsäure	8. 9. 16	Oxalsäurelösung, normale	536
Milchsäuregärung	9	Oxydase	10
Milchzucker	11. 30	Oxymethylfurfurol	15
Mineralphosphate	459	Pektinstoffe	32
— Feuchtigkeit	460	Pentosen	2
— Kohlensaures Calcium	461	Phenylhydrazin	10
— Phosphorsäure	460	Permanganatlösung für Wasser- analyse	318. 536
Mohrsche Wage	82	— Titerstellung derselben	319
Molybdänlösung, Bereitung	529	Phenacetolin	530. 545
Molybdänmethode	450	Phenolphthalein	161. 531. 545
Monosaccharide	1. 2	Phenolphthalin	519
Muffel	143	Phenolschwefelsäure	439. 531
Muffelofen	142. 143	Phosphate, präzipitierte	459
Muffelzange	144	— , Roh-	459
Multirotation	7	Phosphorite	460
Mutarotation	7	Phosphorsäureanhydrid	435. 531
Naphtol, α	10. 230	Phosphorsäurebestimmung	440
Natrium, Kohlensaures, s. Soda.		— Molybdänmethode	450
— , unterschwefligsaures, siehe		— Zitratmethode	449
Natriumthiosulfat.		Phosphorsäure, unlösliche	447
Natriumthiosulfat	334	— wasserlösliche	447
Natriumkarbonat	378. 529	— zitronensäurelösliche	448
— lösung	530	Pikraminsäure	8. 10
Natriumnitrat	530	Pikrinsäure	8. 10
Natriumnitratlösung, nor- male	444. 466. 536	Plahnische Substitutionspipette	208
Natriumphosphatlösung	125	Platinchlorid	531
Natron, kaustisches, s. Ätz- natron.		Platinmuffel	143
Natronlauge, Stärke derselben	391	Platinschälchen	112. 141
— für Stickstoffbestimmung	530	Polarimeter	36
— jodkaliumhaltige	530	Polarisation	37
— normale	536	— auf 100° Drehung	129
Natronsalpeter	467. 495	— Berechnung der theore- tischen in Glykosefabri- katen	509. 513
Neßlersches Reagens	326. 532	— Verfahren	37
Neusilberschale für Zucker	165	Polarisationsapparate	36. 40
— Rübenbrei	245	Polarisationsebene	37
Neusilbertrichter	122. 245	— kölbchen	58. 122. 194
Nielsche Prismen	41	Polarisator	41
Nichtzucker	131	Polyhalit	473
Nickelschalen zum Trocknen	132	Polysaccharide	1
Nonius	44	Präzipitat (präzipitiertes Kalk- phosphat)	459
Norgesalpeter	471	Presse, hydraulische	262
Normalgewicht	6. 55. 57. 121		
— Flüssigkeiten	381. 535		
— Natronlauge	536		
— Oxalsäure	536		

	Seite		Seite
Presse von Herles	240	Rotationsvermögen, optisches	39
— „Ohne Gleichen“	239	Rübenapparat	54
Preßlinge	264	Rübenbohrmaschine	237
Preßschlamm, siehe Scheide- schlamm.		Rübenbrei, s. Zuckerrüben. — geschliffener	237
Probelaugé	162	Rübenfräse	236
Probensäure 161. 162. 175. 224.	226	Rübenrohsaft, s. Dünnsaft.	
Ptyalin	29	Rübenschntzél	263
Ptyalose	29	Rührvorrichtung, mechanische	450
Pyknometer 69. 71.	72	Rumannscher Senkkörper	90
Pyrogallussäure zum Orsatappa- rat	419. 532		
Quarz	38	Saccharan	25
Quarzkeile	43	Saccharate	27
Quarzmuffel	143	Saccharide	1
Quarzplatte 39.	42	— Di	1. 2
— Normal-	47	— Mono	1. 2
Quarzsand	166	— Poly-	1. 2
Quarzschalchen	143	— Tetra-	1
Quecksilberchlorid	229	— Tri-	1. 2
— Lösung nach Sachsse	537	Saccharimetrie	36
Quecksilberkaliumjodid	326. 532	Saccharin 8.	16
— Bereitung	532	Saccharinsäure	8
Quotient, Reinheits-	172	Saccharobiose, s. Saccharose.	
		Saccharometer	93
Raffinationswert	164	Saccharomyceten	9
Raffinose 2.	32	Saccharose 2.	20
— Formel 104. 130. 155.	156	Sachssesche Lösung 11. 519.	537
Rauch- und Ofengase	415	Säuregrad	228
— Probenahme	416	Salicin	3
— Untersuchung	417	Salpetersäure	532
Raummaße	540	Salpetersuperphosphate	465
Reagenzien, Prüfung und Be- reitung	524	— Feuchtigkeit	465
Rechnungsfaktoren, Aufstellung von	276	— lösliche Phosphorsäure	465
— Tafel der	546	— Stickstoff	466
Reduktion	112	Salzsäure 393.	532
Reduktionsapparat 111.	112	— Arsengehalt	396
Reflexionsebene, s. Polarisati- tionsebene.		— Chlorwasserstoffgehalt	395
Refraktometer, Abbescher	168	— normale	537
Reimannscher Senkkörper	88	— Schwefelsäuregehalt	395
Reinheitsquotient	172	Salze, im Zucker	139
Reinigungskohle 127. 195.	528	Samenrüben, Untersuchung	256
Rendement, s. Raffinationswert.		Saponin	3
Resorcin	17	Saturationsgas (Kohlensäure)	365
Resorcinblau	528	— Kohlenoxyd	377
Rohphosphate	459	— Kohlensäure	367
Rohrzucker (Saccharose)	20	— Probenahme	366
— chemisch reiner	532	— Sauerstoff	377
— Bildung	21	— schweflige Säure	373
— Löslichkeit	23	— Schwefelwasserstoff	374
Roses Apparat	113	— (schweflige Säure)	374
Rosolsäure 532.	545	Sauerstoffgas, für Elementar- analyse	406
Rotationsdispersion	42	Sauerstoffverbrauch, v. Wasser	321
Rotationskompensator	43	Scheiblers Apparat für Be- stimmung des kohlen. Cal- ciums in der Knochenkohle	286
		— für Sauerstoffgasbestim- mung	389

	Seite		Seite
Scheidekalk	357	Skala der Polarisationsappa-	
— Alkalien	363	rate 44. 53.	57
— Calciumoxyd	360	Skalenaräometer	94
— Eisenoxyd	360	Soda	378
— Hydratwasser	358	— calcinierte	378
— Kieselsäure und Sand	359	— Chlornatrium	384
— Kohlensäure	363	— Feuchtigkeit	379
— Magnesia	363	— kohlen-saures Natrium	379
— schwefelsaures Calcium	360	— kristallisierte	378
— Tonerde	360	— schwefelsaures Natrium	384
Scheideschlamm 269.	474	Solanin	3
— Alkalität	272	Soldainische Lösung 20. 146.	534
— Kali	472	Sorbit 8.	16
— kohlen-saures Calcium	474	Soxhlets Asbestfilter	107
— Phosphorsäure	474	Spezifisches Gewichtsver-	
— Stickstoff	475	fahren 36. 68.	182
— Wasser	474	Spindel	92
— Zucker, freier	269	— mit Korrektionsskala	99
—, Gesamtzucker	271	Spiritusbrenner	137
Schleimsäure 13. 21.	34	Spritzflasche 109. 127.	245
Schlempekohle, siehe Melassen-		Stärke	2
schlempekohle.		Stärkezucker 2. 29.	504
Schlösing-Grandeau, Stick-		— Untersuchung	502
stoffbestimmungsmethode	441	Spiritusglühlicht	61
Schlußscheinbedingungen	147	Stärkelösung	534
Schnitzel, ausgelaugte	264	Stärkesirup 3. 29. 508.	512
Schnitzelquetschmühle	236	Stammers Apparat zur Satu-	
Schönit	473	rationsgasuntersuchung	368
Schüttelflasche, f. Härtebestim-		— Farbenmaß	156
mung	331	Steinkohlen, s. Brennstoffe.	
Schüttelmaschine f. Superphos-		Sterilisieren, von Saftproben	229
phate	462	Stickstoffbestimmung in künst-	
Schwefelgehalt in Brennstoffen	403	lichen Düngemitteln	433
Schwefelkalium 437.	533	— durch Destillation	440
Schwefelsäure, konzentrierte	532	— nach Devarda	445
— Normal- 380.	537	— nach Jodlbauer	439
— verdünnte	532	— nach Kjeldahl	435
— zehntel-normale	538	— n. Schlösing-Grandeau	441
— im Saturationsgas	376	Stickstoffkalk	457
Schwefelsaures Ammonium	472	Stöpselmaschine	239
— Stickstoffgehalt	472	Strahlenfilter	50
Schwefelwasserstoff im Saturati-		Strontiansaccharat	28
onsgas	374	Sublimat	229
Schwefelsaures Kali	473	Substitutionspipette, v. Plahn	208
Schwefelsaure Kali-Magnesia	473	Superphosphate	463
Schwefelwasserstoffwasser	533	— Feuchtigkeit	464
Schweflige Säure 159. 365. 373.	374	— lösliche Phosphorsäure	464
— Nachweis im Zucker	159	— unlösliche Phosphorsäure	465
— — im Saturationsgas	373	Sylvin	473
Seignettesalz 11.	527	Sylvinit	473
Seifenlösung, titrierte, f. Härte-		Tafel I der Löslichkeit des	
bestimmung	331	Rohrzuckers in Wasser	23
— — für Kalkbestimmung	177	— II der Löslichkeit v. Zucker	
— — Bereitung	537	in Gemischen von Wasser	
Silberlösung, zehntel-normale	315	und Alkohol	23
Silbernitratlösung	533	— III des Siedepunkts reiner	
— normale	539	Zuckerlösungen	24
Sirup, s. Füllmasse.			

	Seite		Seite
Tafel IV der Reduktion einer in Luft ausgeführten Wägung auf den luftleeren Raum . . .	71	Tafel XX Polarisations- nach Schmitz, f. d. Apparat mit Ventzkescher Skala . . .	212
— V zur Bestimmung d. wahren Dichte reiner Zuckerlösungen aus dem Prozentgehalt . . .	76	— XXI zur Ermittlung des kohlen sauren Calciums in der Knochenkohle . . .	289
— VI zur Ermittlung der Konzentration von Zuckerlösungen aus dem scheinbaren spez. Gewicht bei 20° C . . .	83	— XXII zur Ermittlung der zur Entkalkung nötigen Salzsäure	291
— VII zur Ermittlung der Konzentration von Zuckerlösungen aus dem Verhältnis $q = \frac{(\text{Zuckerlös.} + \text{Wasser}) - \text{Wasser}}{\text{Zuckerlösung}}$	85	— XXIII über den Gehalt der Kalkmilch an Ätzkalk . . .	362
— VIII zur Umrechnung der bei verschiedenen Temperaturen abgelesene Gewichtsprozente (Grade Balling) auf solche für 20°C (Normaltemperatur)	98	— XXIV über den Gehalt von Natronlaugen	391
— IX zur Berechnung des dem vorhandenen Invertzucker entsprechenden Rohrzucker gehaltes in Prozenten aus der gefundenen Kupfermenge bei 3 Minuten Kochdauer und 0,1625 g Substanz	115	— XXV des spezifischen Gewichtes der Salzsäure	394
— X zur Ermittlung des Invertzuckers (bei 10 g Substanz)	149	— XXVI über Durchschnittsgehalt der Düngemittel . . .	476
— XI desgleichen (Rechnungsfaktoren)	150	— XXVII zur Bestimmung der Anzahl der Keime und keimfähigen Knäuel in Zuckerrübensamen	481
— XII zur Ermittlung des Invertzuckers (bei 5 g Substanz)	152	— XXVIII zur Ermittlung der Glykose	506
— XIII der Temperaturkorrektur für das Normalmodell des Abbeschen Refraktometers	170	— XXIX zur Bestimmung des Invertzuckers nach Wein . . .	515
— XIV der Temperaturkorrektur für das Tropenmodell desselben	172	— XXX des metrischen Maß- und Gewichtssystems	540
— XV zur Ermittlung der Proz. Balling bei verschiedenen Wärmegraden	186	— XXXI der Dichte des Wassers bei verschiedenen Temperaturen	542
— XVI zur Berechnung des dem vorhandenen Invertzucker entsprechenden Rohrzuckers	198	— XXXII der Dichte d. atmosphärischen Luft	542
— XVII zur Berechnung der vorhandenen Raffinose	199	— XXXIII der Elemente und Atomgewichte	543
— XVIII zur Berechnung des Invertzuckergehaltes von Melassen aus der gefundenen Kupfermenge	205	— XXXIV der Äquivalentgewichte	544
— XIX für die Substitutionspipette von Plahn	209	— XXXV der Indikatoren zur Maßanalyse	545
		— XXXVI, Faktorentafel zur Berechnung gesuchter Stoffe aus den gefundenen	547
		Tannin	125
		Tarierblech	121
		Tarierglas	463
		Teclubrenner	143
		Tetrosen	2
		Thomasschlacke, Thomasmehl	447. 461
		— gesamte Phosphorsäure . . .	461
		— — zitronenlösliche	461
		Titrierapparat für Saturation . . .	224
		Tonerdehydrat	125. 534
		Torfmelasse, s. Melassefutter . . .	
		Traubensäure	31
		Traubenzucker	2
		Triosen	2
		Trisaccharide	1
		Trockenschnitzel	265

	Seite		Seite
Trockenschrank 133. 134. 138.	283	Wasser, Schwefelsäure	312
— mit elektrischer Heizung	139	— Tonerde	308
Trockensubstanz	75	— Vorprüfung	302
Tropfbürette	331	— weiches	298
Turbine, zum Ausrühren	450	Wasserluftpumpe	108
Überchlorsäure	455. 534	Wasserstoffentwickelungsappa- rat	111
Umrechnung der Dichten auf Normaltemperatur	96	Wassertrommelgebläse	309
— der Drehungsbeträge ver- schiedener Polarisations- apparate	68	Weinsäure	8
— der Wägungen auf Luftleere	70	Weinsaures Natrium-Kalium	527
Vakuumtrockenschrank	138	Westphalsche Wage, s. Mohr- sche Wage.	
Verbandsformel für Heizwert	413	Wildscher Polaristrobometer	40
Verbrennungsofen	407	Wollstaub	456
Verdünnungsmethode 179. 185.	206	Zellulose	2
— für Steuerstellen	185	Zinkchlorid	528
Vergärungsverfahren	509	Zinkjodid	528
Vergößerungsskala	54	Zinkstaub	440. 534
Viviensche Röhre	226	Zinnchlorür	535
Volquartz' Spindel	99	Zirkularpolarisation	38
Wärmeeinheit	412	Zitratmethode	449
Wärmeregulator	135	Zucker	1. 120
Wasser	298	— Alkalität	160
— Abdampfdruckstand	304	— Allgemeines	1
— Alkalien	312	— Asche und Salze	139
— Allgemeines	298	— Entfärbung	123. 127
— Ammoniak	326	— Farbe	156
— Analyse, Berechnung und Zusammenstellung ders.	338	— Invertzucker	145
— Berechnung für die Reini- gung von Kesselspeisewasser	343	— Raffinationswert oder Ren- dement	164
— Calciumoxyd	308	— Raffinose	155
— Chlor	315	— schweflige Säure	159
— destilliertes	534	— Wasser und Nichtzucker	131
— Dichte	542	— Zuckergehalt	120
— Eisenoxyd	308	Zuckerhirse	21
— Fäulnisprobe	337	Zuckerkouleur	26
— gelöster Sauerstoff	333	Zuckerlösungen, Siedepunkt	24
— Gesamtrückstand	304	Zuckerrohr	21
— Glühverlust	305	Zuckerrüben	233
— Härte	329	— Invertzucker	260
— hartes	298	— Markgehalt	257
— Kieselsäure	308	— Probenahme	233
— Kohlensäure	306	— Raffinosegehalt	260
— Magnesiumoxyd	308	— Saftgehalt	257
— Mangan	337	— Saftuntersuchung	261
— mineralische Stoffe	305	— Wasser	259
— organische Stoffe	318	— Zerkleinerung	235
— organischer Stickstoff	329	— Zucker	243
— Oxydierbarkeit	321	Zuckerrübensamen	478
— Probenahme	300	— Feuchtigkeit	488
— Salpetersäure	323	— fremde Bestandteile	488
— salpetrige Säure	322	— Keimfähigkeit	485
		— Normen, Handels-	479
		Zuckersäure	8. 9. 26. 30. 31
		Zuckerschnitzel	267
		Zymase	9

Die
Schule für Zuckerindustrie zu Braunschweig
vom Staate subventionierte Lehranstalt

(errichtet 1872, erweitert 1876)

eröffnet alljährlich mit Anfang März ihren Unterrichtskursus.

Der Kursus dauert vier Monate und fällt in die Zeit, in welcher die Arbeit der Rohzuckerfabriken ruht. Somit ist die Teilnahme daran auch den Personen ermöglicht, welche während der Kampagne beschäftigt sind.

Lehrplan. (7 Lehrer).

Experimentalchemie	wöchentlich	3	Stunden
Analytische Chemie	„	3	„
Chemie der Zuckerarten	„	1	„
Landwirtschaftliche Chemie	„	1	„
Chemisches Laboratorium	„	15	„
Chemische Technologie der Zuckerfabrikation	„	3	„
Mechanische Technologie der Zuckerfabrikation	„	3	„
Dampferzeugung und Dampfverbrauch	„	1	„
Physik und Elektrotechnik	„	3	„
Praktisches Rechnen	„	2	„
Buchhaltung und Kontorwissenschaft	„	2	„
Maschinenzeichnen	„	4	„

Zusammen 41 Stunden

Fabrikbesichtigungen unter Führung der Lehrer.

Nachweis über den Besuch der Anstalt.

Die Gesamtzahl der Zuhörer betrug seit 1872 = 1511 Personen, davon aus dem Deutschen Reiche 843, aus Holland und Holländisch-Indien (Java) 215, aus Rußland einschl. Polen und Finnland 145, aus Österreich-Ungarn 106, aus Belgien 15, aus Schweden 72, aus England 15, aus Frankreich 19, aus Nordamerika 29, aus Hawai 5, aus Columbien, Guatemala, Norwegen und den Azoren je 2, aus Dänemark 5, aus der Schweiz, Spanien und Australien je 4, aus Italien 9, aus Brasilien 3, aus Serbien, Rumänien, Mexiko, Peru, Costarica, Cuba, St. Mauritius, Portorico, Argentinien und Chile je 1, — denen sämtlich, sofern es in ihren Wünschen lag, geeignete Stellen in Zuckerfabriken des In- und Auslandes zugewiesen und vermittelt werden konnten.

Schulräume und Laboratorium befinden sich in dem für die Anstalt erbauten Gebäude, Frankfurterstr. Nr. 88. Programme und Aufnahmebedingungen werden auf Verlangen postfrei zugesandt.

Anmeldungen sind an die unterzeichnete Direktion zu richten, welche zu jeder weiteren Auskunft bereit ist.

Die Direktion der Schule für Zuckerindustrie zu Braunschweig
Dr. A. Rössing.