

FRÜHLING-SPENGLER

**ANLEITUNG ZU UNTERSUCHUNGEN
IN DER ZUCKERINDUSTRIE**

Anleitung zu Untersuchungen in der Zuckerindustrie

10. Auflage von Frühlings Anleitung
völlig umgearbeitet von

Prof. Dr. Oskar Spengler

o. Prof. an der Landwirtschaftlichen Hochschule Berlin
Direktor des Instituts für Zucker-Industrie, Berlin



Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH

1932

M i t 134 A b b i l d u n g e n

ISBN 978-3-663-00395-3 ISBN 978-3-663-02308-1 (eBook)
DOI 10.1007/978-3-663-02308-1

A l l e R e c h t e v o r b e h a l t e n
Softcover reprint of the hardcover 10th edition 1932

Vorwort

Als der Verlag nach dem Ableben des bisherigen Herausgebers, des Herrn Dr. Rössing, an mich mit der Bitte herantrat, die Neuauflage von „Frühlings Anleitung“ zu bearbeiten, war ich mir von vornherein darüber klar, daß angesichts der inzwischen fortgeschrittenen wissenschaftlichen Erkenntnisse eine grundlegende Umarbeitung notwendig war. Dies galt in besonderem Maße für die unter „Zucker und zuckerhaltige Stoffe“ befindlichen Unterabteilungen „Allgemeines“ und „Die analytischen Bestimmungsverfahren“. Bei den Betriebsuntersuchungen wurde die frühere Anordnung verlassen und der Gang der Untersuchung dem Fabrikationsgang angepaßt. Im Anschluß an die Betriebsuntersuchungen wurde ein neues Kapitel „Sonstige zuckerhaltige Stoffe“ eingefügt. Dafür kam das bisher im Anhang gebrachte Kapitel „Untersuchung von Glucose- und Invertzuckerfabrikaten“ in Fortfall. Auch das Kapitel „Wasser“ erfuhr eine vollständige Umgestaltung. Dem Abschnitt „Entfärbungskohlen“ wurden die Untersuchungsmethoden über die künstlichen Entfärbungskohlen hinzugefügt. Dagegen fielen die Kapitel „Soda“, „Ätznatron“ und „Salzsäure“ fort, da die Untersuchung dieser Materialien zurzeit keine große Bedeutung für die Zuckerindustrie besitzt. Zu erwähnen ist ferner, daß das Kapitel X „Bodenuntersuchung“ neu aufgenommen wurde.

Im übrigen bin ich bestrebt gewesen, dem Wunsch des Verlages Rechnung zu tragen, wonach der Umfang der neuen Auflage den der alten möglichst nicht überschreiten sollte.

Bei der Bearbeitung der einzelnen Kapitel wurde ich von meinem inzwischen verstorbenen Mitarbeiter, Herrn Dr. Brendel, weitgehend unterstützt, ferner von den Herren Dr. Bruhns, Dr. Paar, Professor Dr. Schulz und Privatdozent Dr. Weidenhagen, denen ich auch an dieser Stelle für ihre wertvolle Mitarbeit meinen besten Dank aussprechen möchte.

Berlin, im Juni 1932.

O. Spengler

Inhaltsverzeichnis

	Seite
I. Zucker und zuckerhaltige Stoffe	1
Allgemeines	1
Glucose 8. — Mannose 16. — Galaktose 17. — Fructose 18. — Saccharose 20. — Maltose 29. — Cellobiose 30. — Lactose 31. — Melibiose 31. — Raffinose 32. — Melezitose 34.	
Die analytischen Bestimmungsverfahren	34
1. Refraktometrisches Verfahren	36
A. Allgemeiner Aufbau	37
B. Besondere Formen der Refraktometer.	40
2. Polarisationsverfahren	46
A. Aufbau der Apparate	51
B. Die Lichtquellen	65
C. Die Beobachtungsröhren.	67
D. Die Einteilung der Skala und das Normalgewicht	71
3. Spezifisches Gewichtsverfahren	75
A. Bestimmung mit dem Pyknometer	89
B. Hydrostatische Waage	94
C. Mohr-Westphalsche Waage.	95
D. Bestimmung mit der Spindel (Aräometer).	99
E. Umrechnung der bei verschiedenen Temperaturen gefundenen Dichten auf die Normaltemperatur + 20° C	102
4. Das Inversionsverfahren.	119
A. Bestimmung der Saccharose durch Polarisation vor und nach der Inversion.	120
B. Bestimmung der Saccharose durch Inversion und Kupferreduktion.	123
C. Bestimmung des Kupfers oder des „Kupferrestes“ mit Meßflüssigkeiten	132
D. Benutzung desselben Verfahrens zu genauen Bestimmungen	141
E. Das Reduktionsvermögen der Saccharose	146
F. Bestimmung des Gehaltes an reduzierenden Stoffen („Invertzucker“).	150
G. Bestimmung von Invertzucker neben viel Saccharose	151
Ausführung der Untersuchungen.	173
1. Zuckerrüben und Rübenschnitzel.	173
A. Polarisation.	182
I. Bestimmung der Polarisation durch alkoholische Digestion-Extraktion	183
II. Bestimmung der Polarisation durch Digestion	185

	Seite
B. Bestimmung des Markgehaltes	191
C. „ des Wassergehaltes	194
D. „ des Invertzuckers	195
E. „ des Raffinosegehaltes	195
2. Nasse, ausgelaugte Schnitzel, Preßlinge, Trockenschnitzel, Zuckerschnitzel	196
Ausgelaugte nasse Schnitzel	197
A. Bestimmung des Wassergehaltes	197
B. Polarisation.	197
Trockenschnitzel	198
A. Bestimmung des Wassergehaltes	198
B. Polarisation.	198
Zuckerschnitzel	200
A. Bestimmung des Wassergehaltes	200
B. Polarisation.	201
3. Rübenrohsaft, Scheidesaft, Dünnsaft	201
A. Bestimmung der scheinbaren Trockensubstanz	202
B. Polarisation.	203
C. Bestimmung des Wasser- und Nichtzuckergehaltes	205
D. „ des Aschegehaltes	215
E. „ des Invertzuckergehaltes	217
F. „ der Farbe	218
G. „ des Säuregrades und der Koagulierbarkeit (Rohsaft).	219
H. „ der Alkalität und Messung der Wasserstoffionenkonzentration	219
I. „ der natürlichen Alkalität. Theoretische und praktische natürliche Restalkalität	225
K. „ der optimalen Alkalität	227
L. „ des Kalkgehaltes	229
M. Effekt der Reinigung	231
N. Aufbewahrung von Saftproben	232
4. Absüß-, Ablauf-, Fall- und Kondenswässer	233
A. Polarisation.	233
B. Bestimmung des Wasser- und Nichtzuckergehaltes	235
C. „ des Aschegehaltes	235
D. Absüßspindeln	235
5. Scheideschlamm (Preßschlamm)	237
A. Bestimmung des Gehaltes an freiem Zucker	238
B. „ des Gesamtzuckergehaltes	239
C. „ der Alkalität	240
D. „ des Wassergehaltes	241
6. Dicksäfte	241
A. Bestimmung der scheinbaren Trockensubstanz	241
B. Polarisation.	241
C. Bestimmung des Gehaltes an Wasser, Trockensubstanz und Nichtzucker.	241

	Seite
D. Bestimmung des Aschegehaltes	241
E. „ des Invertzuckers	242
F. „ der Farbe	242
G. „ der Alkalität	242
H. „ des Kalkgehaltes	242
I. „ der schwefligen Säure	242
7. Füllmassen	242
A. Polarisation.	242
B. Bestimmung des Gehaltes an Wasser, Trockensubstanz und Nichtzucker	243
C. „ des Aschegehaltes	245
D. „ des Invertzuckers	246
E. „ der Farbe	247
F. „ der Alkalität	247
G. „ des Kalkgehaltes	248
H. „ der schwefligen Säure	248
I. Verdünnungsmethode	248
8. Zucker (Rohzucker).	249
A. Bestimmung der Polarisation.	250
B. „ des Wasser- und Nichtzuckergehaltes	259
C. „ des Asche- und Salzgehaltes	266
D. „ des Invertzuckergehaltes	271
E. „ des Raffinosegehaltes	271
F. „ der Farbe	271
G. Prüfung auf schweflige Säure	274
H. Bestimmung der Alkalität	275
I. Berechnung des Rendements oder des Ausbeutegrades	278
K. Untersuchung auf Affinierbarkeit	280
9. Muttersirupe, Abläufe, Melassen	283
A. Bestimmung der scheinbaren Trockensubstanz	284
B. „ der Polarisation	286
C. „ des Gehaltes an Wasser, Trockensubstanz und Nichtzucker	299
D. „ des Aschegehaltes	299
E. „ des Invertzuckergehaltes	300
F. „ des Raffinosegehaltes	305
G. „ der Farbe	305
H. „ der Alkalität	305
I. „ des Kalkgehaltes	306
10. Die Untersuchung der Asche von Zuckern, Füllmassen, Säften und Abläufen	307
11. Sonstige zuckerhaltige Stoffe	313
Speisesirupe und „flüssige Raffinaden“	313
Stärkesirup und Stärkezucker	315
A. Bestimmung der Dextrose	315
B. „ des Dextrins	320
C. „ der Saccharose	322

	Seite
Dextrin	324
Stärke	325
Honig, Kunsthonig, Rübensirup, Lävulosesirup usw.	326
A. Bestimmung der Dichte	327
B. „ der „Saccharose“ (und des Gesamtzuckers)	328
C. „ des Verhältnisses von Dextrose zu Lävulose	332
Fruchtsirupe, Liköre, Weine, Marmeladen, Konfitüren, Fondants usw.	333
Zuckerhaltige Futtermittel	337
1. Melassehaltige Futtermittel	337
A. Bestimmung der Feuchtigkeit	338
B. „ des Zuckergehaltes	339
C. „ des Fettgehaltes	340
D. „ der stickstoffhaltigen Stoffe	340
E. „ des Reinproteins	341
F. „ des Gehaltes an Melasse	341
2. Steffenschnitzel und vollwertige Zuckerschnitzel	342
A. Bestimmung des Wassergehaltes	342
B. Gesamtzuckerbestimmung	342
II. Saturationsgas	344
1. Kohlensäure	346
A. Bestimmung des Kohlensäuregehaltes	346
B. Prüfung auf schweflige Säure	352
C. „ auf Schwefelwasserstoffgas	352
2. Schweflige Säure	353
A. Bestimmung des Schwefligsäuregehaltes	353
B. Prüfung auf Schwefelsäure	354
III. Rauch- und Ofengase	356
Allgemeines	356
Ausführung der Untersuchung	358
IV. Wasser	365
Allgemeines	365
Gang der Untersuchung	367
A. Sogenannte Vorprüfung	368
B. Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffs	370
C. Sauerstoffzehrung	375
D. Fäulnisprobe	375
E. Bestimmung der Kohlensäure	376
F. „ der Härte	380
G. „ der Kalkhärte	385
H. „ der Magnesiahärte	386
I. „ der Zusätze für die Weichmachung des Kessel-	387
speisewassers	387
K. „ der Schwefelsäure	389
L. „ des „gebundenen Chlors“ (der Chloride)	390
M. „ der salpetrigen Säure	392
N. „ der Salpetersäure	392
O. „ des Ammoniaks	395
P. „ des „organischen Stickstoffs“	396

	Seite
Q. Bestimmung der Kieselsäure	397
R. „ des Eisens	398
S. „ des Mangans	399
T. „ der organischen Stoffe.	399
U. Zusammenstellung der Ergebnisse von Wasseruntersuchungen	404
V. Berechnung der für Kesselspeisewasser erforderlichen Ent- härtemittel	406
W. Reihenfolge der einzelnen Bestimmungen bei Wasserunter- suchungen	407
V. Entfärbungskohlen	409
1. Knochenkohle. Allgemeines.	409
Ausführung der Untersuchungen.	411
A. Bestimmung des Wassergehaltes	411
B. „ von Kohlenstoff, Sand und Ton	412
C. „ von kohlen saurem Calcium	414
D. „ von schwefelsaurem Calcium (Gips)	419
E. „ des Schwefelcalciums	421
F. „ der organischen Stoffe	423
G. „ der Phosphorsäure.	423
2. Künstliche Entfärbungskohlen (Aktiv. Kohlen)	425
Allgemeines	425
Prüfung der Aktivkohlen	427
VI. Kalkstein	429
A. Bestimmung der Feuchtigkeit	430
B. „ des in Salzsäure unlöslichen Rückstandes (Sand und Ton)	430
C. „ des schwefelsauren Calciums	430
D. „ von Eisenoxyd und Tonerde	431
E. „ des kohlen sauren Calciums	431
F. „ der Magnesia	436
G. „ der Alkalien	437
H. „ der schädlichen Kieselsäure	439
VII. Scheidekalk	441
A. Bestimmung des Hydratwassers	442
B. „ von Kieselsäure und Sand	442
C. „ des schwefelsauren Calciums	444
D. „ von Eisenoxyd und Tonerde	444
E. „ des Calciumoxyds	444
F. „ der Magnesia	446
G. „ der Alkalien	447
H. „ der Kohlensäure	447
VIII. Brenn- und Heizstoffe	449
A. Bestimmung des Wassergehaltes	450
B. „ des Aschegehaltes	453
C. „ des Schwefelgehaltes.	453
D. „ des Heizwertes	456

	Seite
IX. Künstliche Düngemittel	460
1. Bestimmung des Stickstoffs	461
A. Bestimmung des Stickstoffs in Form organischer Stoffe.	463
B. „ des Gesamtstickstoffs (organischer Stickstoff, Ammon- und Salpeterstickstoff)	467
C. „ des Stickstoffs in Ammoniaksalzen	468
D. „ des Stickstoffs in Salpetersäuresalzen	468
2. Bestimmung der Phosphorsäure	475
A. Citratverfahren	477
B. Molybdänverfahren	478
3. Bestimmung des Kalis	480
A. Fällung mit Platinchlorid	481
B. „ mit Überchlorsäure	482
Ausführung der Untersuchungen	483
1. Blut-, Fleisch-, Horn- und Ledermehl. Fischguano, Wollstaub	483
A. Bestimmung des Wassergehaltes	483
B. „ des Stickstoffs	483
C. „ der Phosphorsäure.	484
D. „ von Sand und Ton	484
2. Kalkstickstoff. Stickstoffkalk	484
3. Knochenmehl	485
A. Bestimmung der Feuchtigkeit	485
B. „ des Stickstoffs	485
C. „ der Phosphorsäure, sowie des Sand- und Tongehaltes	485
4. Knochenkohle und deren Abfall, Knochenasche, präzipitierte Phosphate (Präzipitate), Rohphosphate	486
A. Bestimmung der Feuchtigkeit	487
B. „ der Phosphorsäure.	487
C. „ des kohlensauren Calciums	487
5. Thomasschlacke (Thomasmehl)	488
6. Superphosphate	490
I. Reine Superphosphate	490
A. Bestimmung des Wassergehaltes	490
B. „ der wasserlöslichen Phosphorsäure	490
C. „ der unlöslichen Phosphorsäure	491
II. Ammoniak-Superphosphate	492
A. Bestimmung des Wassergehaltes	492
B. „ der wasserlöslichen Phosphorsäure	492
C. „ des Stickstoffs	492
III. Salpeter-Superphosphate	492
A. Bestimmung des Wassergehaltes.	492
B. „ der wasserlöslichen Phosphorsäure	492
C. „ des Stickstoffs	492

	Seite
IV. Ammoniak-Salpeter-Superphosphate	493
A. Bestimmung des Wassergehaltes	493
B. „ der wasserlöslichen Phosphorsäure	493
C. „ des Ammoniakstickstoffs	493
D. „ des Salpeterstickstoffs	493
V. Superphosphate mit organischem Stickstoff	493
7. Salpeter	494
I. Chilesalpeter	494
A. Bestimmung der Feuchtigkeit	495
B. „ des Stickstoffgehaltes	495
C. „ des Gehaltes an organischen Verunreinigungen, sowie an Sand und Ton	495
D. „ des schwefelsauren Calciums	496
E. „ des Chlornatriums	496
F. „ des Perchlorats	496
II. Kalksalpeter (Norge-Salpeter)	497
A. Bestimmung des Wassergehaltes	497
B. „ des Stickstoffgehaltes	497
8. Nitrophoska	498
9. Schwefelsaures Ammonium	498
10. Kalisalze	498
I. Kalirohsalze und konzentrierte Kalisalze	499
II. Kalimischdünger	499
11. Scheideschlamm (Preßschlamm)	500
A. Bestimmung des Wassergehaltes	500
B. „ des kohlen-sauren Calciums	500
C. „ des Phosphorsäuregehaltes	500
D. „ des Kaligehaltes	501
E. „ des Stickstoffgehaltes	501
X. Bodenuntersuchung	503
Bestimmung der wurzellöslichen Phosphorsäure und des wurzellöslichen Kalis nach der Methode von Neubauer	503
XI. Zuckerrübensamen	509
A. Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes	517
B. „ der Reinheit und des Knäuelgewichtes	517
C. „ der Keimfähigkeit	518
Anhang:	
I. Reagenzien und titrierte Flüssigkeiten, ihre Bereitung und Prüfung	521
1. Reagenzien	521
2. Normflüssigkeiten und titrierte Lösungen	525
II. Praktische Atomgewichte	531
III. Indikatoren zur Maßanalyse und für p_H-Bestimmungen	532
IV. Faktorentafel zur Berechnung gesuchter Stoffe aus den gefundenen	533
Alphabetisches Sachregister	538

Tabellenverzeichnis

	Seite
Tab. 1. Löslichkeit der Saccharose in Wasser	21
Tab. 2. Löslichkeit der Saccharose in Gemischen von Wasser und Alkohol	22
Tab. 3. Siedepunkte reiner Zuckerlösungen	22
Tab. 4. Temperaturkorrektur für das Normalrefraktometer	41—42
Tab. 5. Temperaturkorrektur für das Tropenrefraktometer	42
Tab. 6. Umrechnung einer mit Messinggewichten in Luft ausgeführten Wägung auf den luftleeren Raum	77
Tab. 7. Werte für die mittlere Dichte der Luft in verschiedener Meereshöhe	78
Tab. 8. Dichte der trockenen atmosphärischen Luft	78
Tab. 9. Wahre Dichte des Wassers bei verschiedenen Temperaturen	81
Tab. 10. Gewicht des Wassers	81
Tab. 11. Zur Bestimmung der wahren Dichte reiner Rohrzuckerlösungen aus dem Prozentgehalt	110—113
Tab. 12. Zur Ermittlung der Gewichtsprocente reiner Saccharoselösungen aus der scheinbaren Dichte (Domkesche Tabelle)	114—115
Tab. 13. Zur Umrechnung der bei verschiedenen Temperaturen abgelesenen Gewichtsprocente auf solche für 20° C	116
Tab. 14. Vergleich zwischen Graden Balling, scheinbarer Dichte 20/20° C und alten Baumégraden	117—118
Tab. 15. Kupferausscheidung aus Fehlingscher Lösung durch Saccharose bei verschiedenen Kochdauern	147
Tab. 16. Kupferausscheidung durch reine Saccharose. Kochdauer 2 Minuten	147
Tab. 17. Umrechnungszahlen für die Bestimmung von Invertzucker im Zucker	154
Tab. 18. Zur Bestimmung des Invertzuckers, wenn annähernd 10 g Saccharose in der Kochmischung enthalten sind	157—158
Tab. 19. Zur Bestimmung des Invertzuckers, wenn annähernd 5 g Saccharose in der Kochmischung enthalten sind	160
Tab. 20. Bestimmung von Invertzucker allein oder neben Saccharose nach dem Rhodan-Jodkalium-Verfahren	164—168
Tab. 21. Zur Bestimmung von Invertzucker für sich allein oder neben Saccharose	170—171
Tab. 22. Zur Bestimmung von Invertzucker für sich allein oder neben Saccharose (Lane und Eynon)	172
Tab. 23. Von M. Schmitz. Mit $\frac{1}{10}$ Volumen Bleiessigzusatz	207—213
Tab. 24. Tabelle für Seifenlösung (10 ccm = 0,01 g CaO).	231
Tab. 25. Zur Bestimmung der wasserfreien Raffinose aus der Kupferreduktion, nach dem Clerget-Verfahren	290
Tab. 26. Zur Bestimmung des Invertzuckers aus der Kupferreduktion (nach Meissl und Wein).	291—295
Tab. 27. Korrektortabelle für Tabelle 26	295
Tab. 28. Zur Berechnung des Saccharosegehalts bei Anwesenheit von Invertzucker und Raffinose	297
Tab. 29. Zur Bestimmung von Invertzucker, wenn annähernd 2,5 g Saccharose in der Kochmischung enthalten sind	302

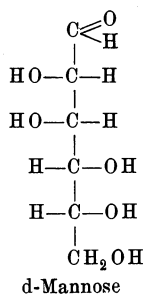
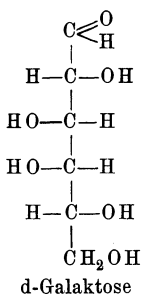
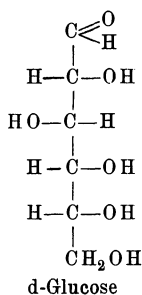
	Seite
Tab. 30. „Clerget-Zahlen“ bei verschiedenen Verdünnungen der Zuckerlösungen.	313
Tab. 31. Zur Bestimmung von Dextrose mit Fehlingscher Lösung (Allihn)	316—317
Tab. 32. Bestimmung von Dextrose nach dem Rhodan-Jodkalium-Verfahren (Bruhns)	319
Tab. 33. Zur Berechnung des Stärkegehaltes aus der Polarisation.	326
Tab. 34. Zur Clerget-Formel für 20 vol.-%ige Zuckerlösungen.	329
Tab. 35. Bestimmung von Dextrose, Invertzucker oder Lävulose nach dem Rhodan-Jodkalium-Verfahren (Bruhns)	330—332
Tab. 36. Zur Bestimmung von Stärkesirup in Fruchtsäften usw. aus der spezifischen Drehung der invertierten Trockenstoffe	335—336
Tab. 37. Zur Berechnung des Rohrzuckers aus der gefundenen Kupfermenge bei Anwendung von 0,3125 g Substanz.	339
Tab. 38. Zur Ermittlung der zugehörigen und der angreifenden Kohlensäure aus der Carbonathärte und der freien Kohlensäure	378
Tab. 39. Für den Sodaverbrauch bei der Enthärtung von Wasser.	388
Tab. 40. Über die prozentische Bestimmung des kohlensauren Calciums in der Knochenkohle aus dem Volumen der Kohlensäure (Scheibler)	416
Tab. 41. Für die Ermittlung der Salzsäuremenge zur Entkalkung der Knochenkohle	418
Tab. 42. Vergleich für den Prozentgehalt der Kalkmilch an Calciumoxyd und -hydroxyd mit den älteren Baumégraden, Ballinggraden und dem spezifischen Gewicht bei 20° C.	446
Tab. 43. Anzahl der Keime und keimfähigen Knäuel pro 1 g für jede dazugehörige Knäuelgröße (Knäuelzahl pro Gramm).	514
Tab. 44. Faktorentafel zur Berechnung gesuchter Stoffe aus den gefundenen	533

I.

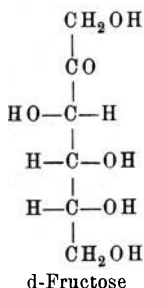
Zucker und zuckerhaltige Stoffe

Allgemeines

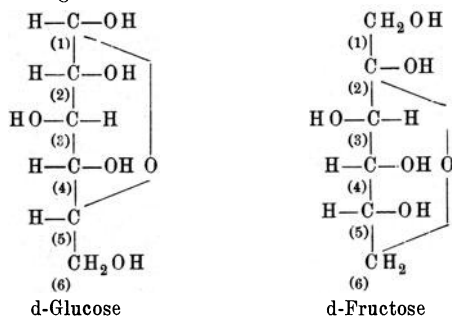
Die Zuckerarten verdanken ihre überragende Bedeutung der großen Verbreitung im Pflanzenreich als Reserve- und Gerüstsubstanzen und der wichtigen Rolle, die sie neben Eiweiß und Fetten in der Ernährung von Mensch und Tier spielen. Die einfachen Zucker sind chemisch als die höheren Glieder der Reihe der aliphatischen Oxyaldehyde und -ketone aufzufassen, aus denen die zusammengesetzten Zucker durch Kondensationsreaktionen entstehen. Die Bezeichnung Kohlenhydrate geht auf die Tatsache zurück, daß die meisten Vertreter der Zucker als Hydrate des Kohlenstoffs angesehen werden können. Ihre Elementarzusammensetzung entspricht der Formel $C_n(H_2O)_m$. Je nach der Länge der Kohlenstoffkette unterscheidet man Triosen, Tetrosen, Pentosen und Hexosen, die mit dem gemeinsamen Namen Monosaccharide bezeichnet werden. Die Tatsache, daß es sowohl Zucker mit endständiger Carbonylgruppe als auch mit sekundärer Carbonylgruppe gibt, führt zur Einteilung in Aldosen und Ketosen. Für die Aldosen ergibt sich die allgemeine Formel $CH_2OH \cdot (CHOH)_n \cdot CHO$, während sich die Ketosen durch den Ausdruck $CH_2OH \cdot (CHOH)_n \cdot CO \cdot CH_2OH$ darstellen lassen. Die Zucker zeichnen sich vor den niederen Homologen ihrer Reihe durch die große Zahl asymmetrischer Kohlenstoffatome aus, was in der Reihe der Aldohexosen bereits zu acht optischen Antipodenpaaren der gleichen Zusammensetzung $C_6H_{12}O_6$ führt. Allerdings besitzen nur drei Vertreter, und zwar nur ihre d-Formen, praktische Bedeutung: d-Glucose, d-Galaktose und d-Mannose. Unter Berücksichtigung der sterischen Verhältnisse besitzen diese Zucker folgende Formeln:



Von den Ketosen ist in diesem Zusammenhang nur die d-Fructose von Bedeutung, die durch das folgende Formelbild wiedergegeben wird:



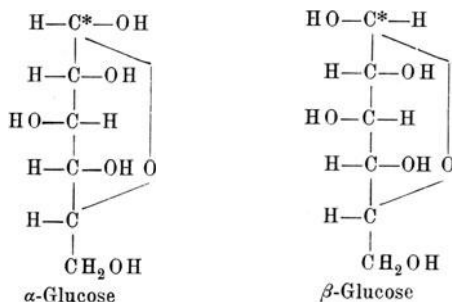
Schon frühzeitig entdeckte man bei den Zuckern Eigenschaften, die sich mit Hilfe der reinen Aldehyd- und Ketonatur nicht erklären ließen. So reduzieren sie zwar Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silbernitratlösung, färben aber fuchsin-schweflige Säure erst sehr langsam und zeigen andere typische Reaktionen der freien Carbonylgruppe überhaupt nicht. Tollens hat bereits im Jahre 1883 für die Zucker Formelbilder vorgeschlagen, die diesem eigenartigen Verhalten Rechnung tragen. Man muß dabei annehmen, daß sich das Carbonylsauerstoffatom aufrichtet, das Wasserstoffatom einer Hydroxylgruppe an dieses Sauerstoffatom wandert, und daß sich die frei werdenden Valenzen unter Ringbildung absättigen. Welche CH.OH-Gruppe mit der Carbonylgruppe in dieser Weise reagiert, ist zunächst nicht ohne weiteres zu sagen. Es kann heute als feststehend gelten, daß bei den normalen Hexosen (n-Hexosen) die Sauerstoffbrücke vom ersten zum fünften bzw. bei den n-Ketohexosen vom zweiten zum sechsten Kohlenstoffatom gespannt ist. Für die beiden wichtigsten Monosaccharide, Glucose und Fructose, ergeben sich damit folgende Formelbilder:



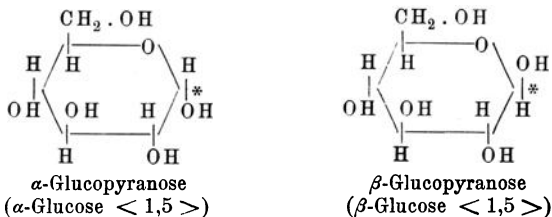
Die Zahlen an den einzelnen Kohlenstoffatomen deuten ein Bezifferungsschema an, das zur vereinfachten Kennzeichnung der vorliegenden Ring-systeme dient. Man redet also bei der Glucose von 1, 5-Ring und bei der Fructose von 2, 6-Ring. Aus dem Reaktionsverhalten der Zucker ist klar, daß sie nicht ausschließlich in der zyklischen Form reagieren. Sie können

sich anscheinend bei verschiedenen Reaktionen ziemlich leicht in die Form mit freier Carbonylgruppe, in die Oxoform, umwandeln. Für diese Art von Tautomerieerscheinung hat sich die Bezeichnung *Oxo-cyclo-desmotropie* eingebürgert.

Bei Übergang der Zucker in die zyklische Form tritt nun eine weitere Komplizierung der Isomerieverhältnisse ein, da jetzt auch das Carbonylkohlenstoffatom im Sinne van't Hoff's asymmetrisch wird. Damit ist die Bildung zweier Stereoisomeren gegeben. Es sind bei allen Zuckern, die das Phänomen der Oxocyclodesmotropie zeigen, zwei Formen, eine α - und eine β -Form, zu erwarten, je nachdem, welche Stellung die neugebildete Hydroxylgruppe einnimmt. Man bezeichnet diese Hydroxylgruppe infolge ihrer Neigung zur Derivatbildung als glykosidisch¹⁾ und das dazugehörige Kohlenstoffatom wohl auch als glykosidisches C-Atom (in den folgenden Formeln mit einem Stern bezeichnet).



Für die anderen Zucker ergeben sich entsprechende Projektionsformeln. In Wirklichkeit muß man sich die α , β -Isomerie wohl als *Cis-transisomerie* mit der Ringebene als Bezugsbasis vorstellen. Die Form, in der die glykosidische Hydroxylgruppe mit der Hydroxylgruppe des zweiten Kohlenstoffatoms auf derselben Seite der Ringebene liegt, stellt die α -Glucose dar (*Cis-Form*), während diejenige Form, bei der die erwähnten Hydroxylgruppen sich in räumlich divergenter Stellung befinden, die β -Glucose verkörpert (*Trans-Form*). Diese Verhältnisse kommen in besonders anschaulicher Weise in den Formelbildern zum Ausdruck, die neuerdings *Ha worth* für die Zucker vorschlägt. Da die normalen Ringsysteme der Zucker Pyranringe sind, so spricht dieser Forscher von *Glucopyranose* bzw. *Fructopyranose*.



¹⁾ Wir folgen hier dem Nomenklaturvorschlag von *C. Oppenheimer* (*Zeitschr. f. angew. Chem.* **37**, 831) und sprechen allgemein von glykosidisch und Glykosiden. Als Untergruppe gibt es dann glucosidisch, fructosidisch bzw. Glucoside, Fructoside usw.

Die beiden stereoisomeren Formen haben sich in den meisten Fällen isolieren lassen. So kristallisiert aus einer gesättigten wässerigen oder alkoholischen Lösung von Traubenzucker reine α -Glucose, aus einer heiß gesättigten Pyridinlösung dagegen die reine β -Modifikation aus. Die beiden Körper unterscheiden sich lediglich durch ihr spezifisches Drehungsvermögen¹⁾. α -Glucose $[\alpha]_D = 111,2^0$, β -Glucose $[\alpha]_D = 17,5^0$.

Wird eine der beiden Formen in Wasser gelöst, so tritt eine teilweise Umwandlung in die stereomere Form bis zu einem Gleichgewicht ein, was bei einer Enddrehung von $[\alpha]_D = 52,5^0$ erreicht ist. Beim Auflösen von α -Glucose ist demnach eine Drehungsverminderung, beim Auflösen von β -Glucose aber eine Drehungserhöhung zu beobachten. Diese Erscheinung,

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

Löst man in einem bei 20° C 100 wahre Kubikzentimeter fassenden Maßkolben c Gramm der aktiven Substanz in Wasser zur Marke auf, und beobachtet man in einem Rohr von 1 dm 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

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{100 \times \alpha}{l \times c}.$$

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

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

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

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{100 \times \alpha}{l \times p \times d}.$$

Sind also 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°, so ist, da

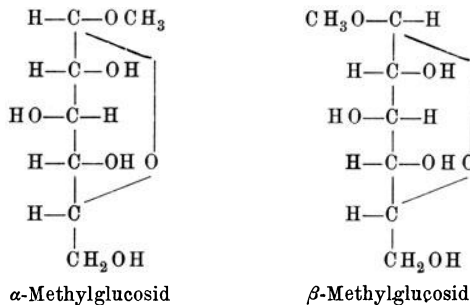
$$p = \frac{10}{1,0380} = 9,634,$$

die spezifische Drehung

$$\frac{100 \times 30,4}{2 \times 9,634 \times 1,0380} \times 0,347 = 52,74.$$

die allen Zuckern, welche Oxocyclodesmotropie zeigen, eigen ist, wird als Mutarotation bezeichnet. Die Einstellung der Gleichgewichtsdrehung erfolgt im allgemeinen recht langsam, sie kann jedoch durch Zusatz von Säuren oder Alkali so weit beschleunigt werden, daß sie augenblicklich eintritt, eine Tatsache, die für die Polarisierung von reduzierenden Zuckern praktische Bedeutung erlangt hat.

Die Betrachtungen über die glykosidische Hydroxylgruppe leiten über zu der in der Natur weit verbreiteten Gruppe von Zuckerderivaten, die als Glykoside bezeichnet werden. Diese Körper stellen halbacetalartige Anhydride dar, wobei der Wasseraustritt zwischen der glykosidischen Hydroxylgruppe eines Zuckers und der aliphatischen oder aromatischen Hydroxylgruppe eines Paarlings stattgefunden hat. Von der Gruppe der Puringlykoside soll dabei abgesehen werden. Selbstverständlich sind beide sterischen Formen der Zucker zur Glykosidbildung befähigt. Es entstehen analog den freien Zuckern Glykoside der α - und β -Reihe. Als Beispiel seien hier die beiden stereoisomeren Glykoside aus Glucose und Methylalkohol angeführt, die allerdings in der Natur nicht vorkommen, aber für das wissenschaftliche Studium der ganzen Körperklasse in der Meisterhand Emil Fischers bedeutungsvoll geworden sind.



Es mag hier darauf hingewiesen werden, daß die natürlichen Glykoside der Glucose sich ausnahmslos von ihrer β -Modifikation ableiten, wie denn überhaupt die Glucose und ihre Derivate die Neigung zeigen, in die β -Form mit Transstellung der beiden ersten Hydroxylgruppen überzugehen. Durch den Eintritt des Substituenten in die glykosidische Hydroxylgruppe verliert der betreffende Zucker die Eigenschaft der Umlagerung in sein Stereoisomeres, welche die freien Zucker auszeichnet. Dieser Vorgang verläuft über die Oxoform, deren intermediäre Bildung durch den Substitutionsvorgang aufgehoben ist. Durch die Glykosidbildung ist also eine gewisse Stabilisierung des Moleküls eingetreten, was sich rein äußerlich in dem Fehlen der Mutarotation anzeigt.

Die eingangs gegebene Definition für Glykoside schließt nun nicht aus, daß der glykosidische Paarling wiederum ein Zucker ist. Dieser Fall führt

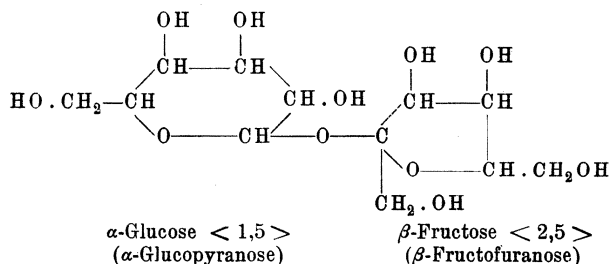
zur Gruppe der Disaccharide. Disaccharide sind demnach halbacetalartige Anhydride der Monosaccharide, wobei der Wasseraustritt zwischen der glykosidischen Hydroxylgruppe des einen Zuckers und einer anderen des zweiten Zuckers stattgefunden hat.

Es sind zwei Gruppen von Disacchariden zu unterscheiden. Einmal kann in beiden Teilen das glykosidische Hydroxyl an der Verkettung teilgenommen haben. Das entstandene Disaccharid ist konfiguratativ festgelegt, ein Übergang in die Oxoform ist in beiden Komponenten nicht mehr möglich. Alle Eigenschaften der Monosaccharide, die an das Vorhandensein der freien glykosidischen Hydroxylgruppe geknüpft sind, wie Mutarotation, Reduktion Fehlingscher Lösung und Glykosidbildungsvermögen, sind aufgehoben. Den Typus dieser Klasse von Disacchariden stellt die Trehalose dar, weshalb man nach einem Vorschlag von Pringsheim ganz allgemein von Trehalosetyp spricht. Strukturechemisch bietet der Trehalosetyp infolge der feststehenden Verknüpfung der Hydroxyle keine Schwierigkeiten. Selbstverständlich können auch an der Disaccharidbildung beide sterischen Formen der Monosaccharide teilnehmen. Es wären also zunächst vier Isomere: α, α ; α, β ; β, α und β, β denkbar, wobei bei Gleichartigkeit der Komponenten α, β und β, α identisch wären. Bei der zweiten Gruppe von Disacchariden hat eine nicht glykosidische Hydroxylgruppe an der Anhydrisierung teilgenommen. In der zweiten Komponente sind damit sämtliche Eigenschaften eines reduzierenden Zuckers erhalten geblieben. Diese Disaccharide reduzieren Fehlingsche Lösung, zeigen Mutarotation und können schließlich nochmals glykosidische Bindung eingehen. Strukturechemisch liegen die Verhältnisse hier schwieriger als beim Trehalosetyp, da der Paarling vier verschiedene Hydroxyle für die Disaccharidbildung zur Verfügung stellt. Die Zahl der möglichen Isomeren ist also wesentlich größer. Als Typus dieser Gruppe fungiert die Maltose. In diesem Zucker ist ein Glucosemolekül in seiner 4-Hydroxylgruppe mit einer Glucose glykosidisch zusammengetreten. (α -Glucosido-4-glucose.)

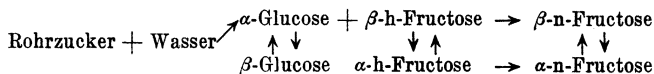
Auf Grund seiner Eigenschaften (keine Reduktionswirkung, keine Mutarotation, keine Glykosidbildung) ist der Rohrzucker, die Saccharose, dem Trehalosetyp zuzuordnen.

Allerdings sind hier zwei verschiedene Monosaccharide, eine α -Glucose und eine β -Fructose, glykosidisch zusammengetreten. Bei Vergleich mit den anderen Disacchariden zeigt sich, daß Rohrzucker gegenüber Säuren etwa 1000mal empfindlicher ist als Maltose, und daß die dem Rohrzucker am nächsten stehende Trehalose sogar zu den säurebeständigsten Disacchariden zählt. Diese herausfallende Eigenschaft der Saccharose ist darauf zurückzuführen, daß die Fructosekomponente nicht dieselbe Sauerstoffbrücke vom zweiten zum sechsten Kohlenstoffatom besitzt wie die freie stabile Fructose, sondern eine labile Brückenbildung vom zweiten zum fünften Kohlenstoffatom trägt (hetero-Fructose, h-Fructose, Fructofuranose). Die Saccharose

ist also ein α -Glucosido- β -h-fructosid, dem die folgende Strukturformel entspricht:



Sobald bei der Hydrolyse des Rohrzuckers unter dem Einfluß von Säuren oder Enzymen die labile Fructose in Freiheit gesetzt wird, geht sie außerordentlich schnell in die Form mit normaler Sauerstoffbrücke (n-Fructose) über. Der Verlauf des Inversionsprozesses wird also durch das folgende Schema dargestellt:



Die Kette der zusammengesetzten Zucker könnte man sich zunächst beliebig lang fortgesetzt denken, jedoch finden sich in der Natur nur wenige Trisaccharide und ein Tetrasaccharid. Chemisches Interesse bieten lediglich die beiden sich vom Rohrzucker ableitenden Trisaccharide, Raffinose und Melezitose. Auf die Gruppe der Polysaccharide (Cellulose, Stärke, Glykogen, Inulin usw.), deren Konstitutionsprobleme zurzeit heftig umstritten sind, kann im Rahmen dieses Buches nicht näher eingegangen werden. Es sei auf die ausgezeichneten Monographien von Pringsheim¹⁾ und Karrer²⁾ verwiesen. Die hier gestreiften Fragen der einfachen Zucker finden sich in eingehender Darstellung in Pringsheims „Zuckerchemie“³⁾.

Übersicht über die wichtigsten Kohlenhydrate

Monosaccharide	Disaccharide C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	Trisaccharide C ₁₈ H ₃₂ O ₁₆	Polysaccharide (C ₆ H ₁₀ O ₅) _n
Pentosen: C ₅ H ₁₀ O ₅ Arabinose Xylose	Saccharose Maltose Cellobiose Lactose Melibiose Trehalose	Raffinose Melezitose Gentianose	Stärke Glykogen Inulin Cellulose
Hexosen: C ₆ H ₁₂ O ₆ Aldohexosen: Glucose Galaktose Mannose Ketohexosen: Fructose			

¹⁾ Die Polysaccharide. Berlin 1932.

²⁾ Polymere Kohlenhydrate. Leipzig 1925.

³⁾ Zuckerchemie. Leipzig 1925.

Glucose

(Glykose, Dextrose, Traubenzucker, Stärkezucker)

Die in der Natur vorkommende Form der Glucose ist ausschließlich die d-Form von der Gleichgewichtsdrehung $[\alpha]_D = +52,5^{\circ}$. Sie ist im Pflanzenreich außerordentlich weit verbreitet und findet sich, meist vergesellschaftet mit d-Fructose oder Rohrzucker, in fast allen Pflanzenteilen. Auch die Blütenfarbstoffe, Riechstoffe und viele andere pflanzliche Substanzen finden sich in glykosidischer Bindung an Glucose. Im Tierreich findet sich Glucose im Blute sowie im Muskelsaft; doch scheint es sich hier um eine Glucose mit veränderter Sauerstoffbrücke zu handeln. Bei Zuckerkrankheit tritt d-Glucose im Harn auf.

Durch Einwirkung von Säuren läßt sich Glucose aus den zusammengesetzten Zuckern, wie Cellulose und Stärke, leicht gewinnen. Aus Stärke wird auf diese Weise Glucose (Stärkezucker) in großen Mengen technisch dargestellt. Man erhitzt Stärke mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure in Druckgefäßen, bis Jodlösung in der Masse keine Färbung und Alkohol keine Fällung (Dextrine) mehr ergibt. 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 Stärkesirup (Bonbonsirup, Kapillärsirup) zu erhalten, unterbricht man die Einwirkung der Säure, wenn Jodlösung nicht mehr Bläuung (Jodstärke), sondern nur noch rote Färbung hervorruft, und verdampft den neutralisierten und durch Knochenkohle gereinigten Saft auf etwa 82 bis 84° Balling. Zur Darstellung kleinerer Mengen chemisch reiner Glucose im Laboratorium geht man am besten vom Rohrzucker aus.

500 g Rohrzucker werden in $1\frac{1}{2}$ Liter Alkohol + 60 ccm rauchender Salzsäure bei 45 bis 50° gelöst. Hierauf wird auf Zimmertemperatur abgekühlt und mit kristallisiertem Traubenzucker geimpft. Die nach mehrtägigem Stehen ausgeschiedene Glucose wird aus wenig heißem Wasser unter Zusatz von absolutem Alkohol umkristallisiert. Ausbeute 20%.

Wird die Säurehydrolyse durch Fermentspaltung ersetzt, so kann die Ausbeute auf 36% gesteigert werden.

2000 g Rohrzucker werden in 6 Liter Wasser gelöst und mit Invertase (aus Hefe) und 2 ccm Eisessig versetzt; bei 20 bis 30° ist die Inversion nach 48 Stunden meistens quantitativ. Man dampft im Vakuum bei möglichst niedriger Temperatur zum Sirup vom Trockengehalt 91 bis 95% ein und digeriert heiß mit dem doppelten Volumen Eisessig; dann läßt man abkühlen und impft mit Glucosekristallen.

Aus einer heiß gesättigten Lösung in absolutem Äthylalkohol kristallisiert die Glucose 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 sechseitigen Tafeln. Einen konstanten Schmelzpunkt besitzt das Hydrat nicht; es verliert beim Anwärmen auf etwa 80° langsam sein Wasser und geht in das 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 sehr leicht löslich in Wasser. 100 Teile Wasser von 15° C lösen 81,68 Teile Glucoseanhydrid. Reiner Methylalkohol löst bei 20° 1,6%, 80%iger Äthylalkohol 4,5%, absoluter jedoch nur 0,3%, in der Siedehitze 1,4%. Pyridin löst bei 26° 7,6%.

Die Süßkraft der Glucose beträgt etwa die Hälfte derjenigen des Rohrzuckers.

Der Traubenzucker scheidet sich aus den wässrigen und alkoholischen Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur als hochdrehende α -Modifikation ab ($[\alpha]_D = +111,2^\circ$). Die niedrigdrehende β -Form kann man durch Kristallisation bei Temperaturen von über 110° aus Wasser gewinnen, doch eignet sich besser die Kristallisation aus heiß gesättigter Pyridinlösung. Frisch hergestellte Lösungen von Glucose zeigen also Mutarotation. Durch Zusatz von 0,1% Ammoniak kann die sofortige Einstellung der Enddrehung erreicht werden. Ist p die Gewichtsmenge Glucose in 100 Gewichtsteilen der Lösung, so ist nach Tollens das spezifische Drehungsvermögen nach Aufhebung der Mutarotation bei 17° C:

$$\text{des Glucoseanhydrids } [\alpha]_D = 52,50 + 0,018796 p + 0,0005168 p^2,$$

$$\text{des Glucosehydrats } [\alpha]_D = 47,73 + 0,015534 p + 0,0003883 p^2,$$

also beim Hydrat für

$$p = 5 \quad [\alpha]_D = 52,61$$

$$p = 10 \quad [\alpha]_D = 52,74$$

$$p = 15 \quad [\alpha]_D = 52,90$$

$$p = 20 \quad [\alpha]_D = 53,08$$

$$p = 25 \quad [\alpha]_D = 53,29$$

$$p = 30 \quad [\alpha]_D = 53,53$$

$$p = 35 \quad [\alpha]_D = 53,79$$

$$p = 40 \quad [\alpha]_D = 54,08$$

$$p = 45 \quad [\alpha]_D = 54,39$$

$$p = 50 \quad [\alpha]_D = 54,73$$

$$p = 55 \quad [\alpha]_D = 55,10$$

$$p = 60 \quad [\alpha]_D = 55,49$$

Das spezifische Drehungsvermögen des Traubenzuckers ist also abhängig von der Konzentration des Zuckers und steigt mit zunehmender Zuckermenge.

Für Drehungsmessungen bei technischen Verfahren benutzt man nicht Apparate mit Kreisteilung, auf die sich die spezifische Drehung bezieht, sondern

das sogenannte Zuckerpolarimeter mit Ventzke-Skala. Diese ist so eingerichtet, daß 26,00 g Rohrzucker, bei 20° C zu 100 wahren cem gelöst, im 2-dm-Rohr die Drehung 100 ergeben. Die Zahl 26 g wird als das „Normalgewicht“ des Rohrzuckers bezeichnet. Durch Multiplizierung der Zahl 26 mit dem Verhältnis der spezifischen Drehungen des Rohrzuckers (s. dort) und eines anderen Zuckers erhält man das Normalgewicht für den letzteren. Für wasserfreie Glucose ergeben sich unter Berücksichtigung der angegebenen Formel von Tollens folgende Normalgewichte:

$$\begin{aligned} \text{bei 5\%igen Lösungen zu } 26 \times \frac{66,53}{52,61} &= 32,88 \text{ g,} \\ \text{„ 10 „ „ „ } 26 \times \frac{66,53}{52,74} &= 32,79 \text{ g,} \\ \text{„ 20 „ „ „ } 26 \times \frac{66,49}{53,08} &= 32,57 \text{ g,} \\ \text{„ 30 „ „ „ } 26 \times \frac{66,39}{53,53} &= 32,24 \text{ g.} \end{aligned}$$

Im allgemeinen kann man für technische Untersuchungen bei Lösungen bis etwa 15% Glucose 32,8 g, für solche bis 20% 32,6 g als Normalgewicht gelten lassen.

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

$$\begin{aligned} \text{von 0,3288 g Glucose bei Lösung bis 5\%,} \\ \text{„ 0,3279 g „ „ „ „ 10\% usw.} \end{aligned}$$

und ein Teil Glucose einer Drehung von

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

In Mischungen von Glucoseanhydrid mit Rohrzucker, bei denen das Normalgewicht für den letzteren = 26 g zur Anwendung kommt, dreht ein Teil Glucose in Lösungen bis 5% $\frac{26,0}{32,88} = 0,791^\circ$, von 5 bis 10% 0,793°, bei 20% 0,798°, so daß man mit 0,8° rechnen kann. Das Drehungsvermögen der Glucose wird durch Alkalien und alkalisch reagierende Stoffe, wie basisches Bleiacetat (Bleieisig), stark vermindert. Einige neutrale Salze und Säuren wirken erhöhend, 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 Wasser, und es entsteht Glucose

anhydrid ($C_6H_{10}O_5$), das beim Kochen mit Wasser und verdünnten Säuren wieder in Glucose übergehen kann. Bei höherer Temperatur entweicht mehr 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.

Durch naszierenden Wasserstoff aus Natriumamalgam und verdünnter Säure wird d-Glucose in den Alkohol d-Sorbit, $CH_2OH(CHOH)_4CH_2OH$, verwandelt. Oxydationsmittel greifen Glucose energisch an, es entstehen je nach den Reaktionsbedingungen d-Gluconsäure, $CH_2OH \cdot (CHOH)_4 \cdot COOH$,

d-Zuckersäure, $COOH \cdot (CHOH)_4 \cdot COOH$, Oxalsäure, $\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix}$, d-Weinsäure, $\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix}$

$CH(OH) \cdot COOH$

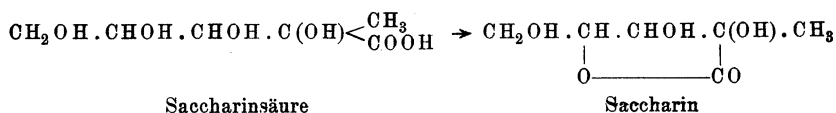
$\begin{matrix} | \\ CH(OH) \cdot COOH \end{matrix}$, und andere. Sind die Oxydationsmittel Salze der Schwer-

metalle, so erfolgt dabei eine mehr oder minder energische Reduktion der Metallsalze, die häufig bis zur Metallstufe führt. 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 ausgeschieden. Die Glucose wird hierbei zu Gluconsäure, Ameisensäure, Kohlensäure, Oxalsäure und anderen oxydiert.

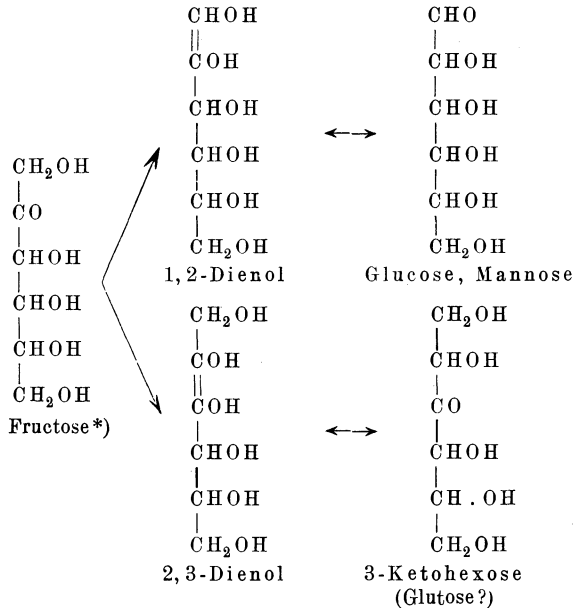
Wie auf anorganische, wirkt Glucose auch auf verschiedene organische Stoffe in alkalischer Lösung reduzierend ein; so entsteht aus Indigblau unter Entfärbung Indigweiß, aus der gelben Pikrinsäure blutrote Pikraminsäure, aus o-Nitrophenylpropionsäure Indigblau, aus rotem Ferricyankalium gelbes Ferrocyanalkalium.

Der komplizierte Verlauf der alkalischen Oxydation der Zucker erklärt sich daraus, daß Alkali allein schon erhebliche Zersetzungen und Umwandlungen hervorruft. Bei der Destillation von Traubenzuckerlösungen unter dem Einfluß von sehr verdünntem Alkali ließen sich neuerdings nicht unerhebliche Mengen Methylglyoxal fassen, die vielleicht über die Glycerinaldehyd- oder die Dioxyacetonstufe entstanden sind.

Unter dem Einfluß von starkem Alkali, besonders von Kalk, entstehen unter Bildung einer verzweigten Kette Saccharinsäuren von der gleichen prozentischen Zusammensetzung $C_6H_{12}O_6$. Unter Wasserabspaltung gehen die Saccharinsäuren in ihre Lactone oder Saccharine über.

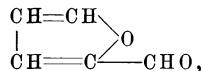


Eine weitere interessante Erscheinung unter dem Einfluß von verdünntem Alkali ist der Übergang von d-Glucose in d-Mannose und d-Fructose. Daneben ist die Bildung einer Ketose (Glucose) beobachtet, die wahrscheinlich die Carbonylgruppe in 3-Stellung besitzt. Zur Erklärung dieser Umwandlungen hat man eine Enolisierung der Zucker anzunehmen.



*) Ohne Berücksichtigung der sterischen Verhältnisse.

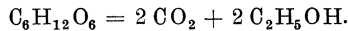
In eiskalter konzentrierter Schwefelsäure löst sich Glucose ohne Schwärzung auf; es entstehen hierbei unter Wasserabspaltung dextrinartige Kondensationsprodukte und leicht lösliche Sulfosäuren. Bei höherer Temperatur tritt Bräunung, Schwärzung und Zersetzung ein. Salzsäure wirkt bei höherer Temperatur zersetzend und liefert dabei Furfurol (Brenzschleimsäurealdehyd),



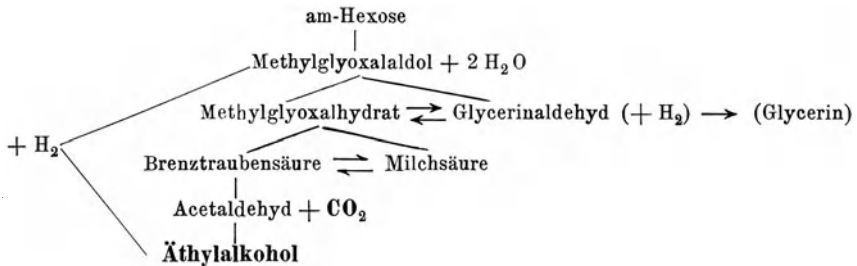
Lävulinsäure, $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (β -Acetylpropionsäure), Ameisensäure, Humusstoffe; Salpetersäure oxydiert neben Oxalsäure und Weinsäure hauptsächlich zu d-Zuckersäure; letztere erhält man auch aus Stärke und Salpetersäure. Mit KOH, NaOH, Kalk, Baryt und Metalloxyden liefert Glucose in alkoholischer Lösung meist amorphe, in Wasser lösliche Verbindungen, Glucosate, 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 Glucosat, was bei der Klärung glucosehaltiger Substanzen behufs Polarisation zu berücksichtigen

ist. Mit einigen Salzen liefert Glucose Doppelverbindungen, so mit Chlor-
kalium, $C_6H_{12}O_6$, KCl, mit Chlornatrium, $C_6H_{12}O_6$, NaCl, usw.

In Gegenwart einer Reihe von Pilzen zerfällt der Traubenzucker in Kohlen-
säure und Alkohol, ein Vorgang, den wir im allgemeinen mit alkoholischer
Gärung bezeichnen. Die wichtigsten Vertreter der Gärungserreger sind die
echten Hefen oder Saccharomyceten, die in der Gärungsindustrie ausgedehnte
Verwendung finden. Sieht man von der geringen Menge Glucose, die während
der Stoffwechseltätigkeit der Hefe verbraucht wird, ab, so entspricht der
Zuckerzerfall stöchiometrisch folgender Gleichung:

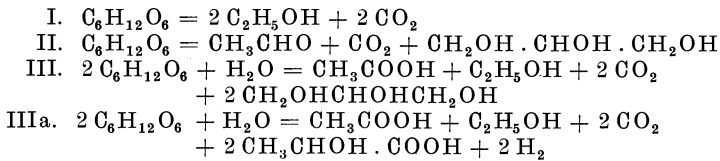


In Wirklichkeit verläuft dieser Vorgang natürlich nicht in so einfacher
Weise, sondern stellt einen verwickelten Prozeß dar, der über eine Reihe von
Zwischenstufen führt. Das wirksame Agens in den Gärungserregern ist die
Zymase, ein Komplex von mehreren Enzymen, die die einzelnen Zwischen-
reaktionen katalysieren. Die normale Form der Glucose scheint überhaupt
nicht gärfähig zu sein. Sie muß erst in eine aktive, alloiomorphe Glucose
umgewandelt werden, in der sich wahrscheinlich eine von der normalen ab-
weichende Sauerstoffbrücke befindet. Diese Umwandlung verläuft über eine
Phosphorylierungsphase, d. h. es bildet sich zunächst eine Zucker-Phosphor-
säureverbindung, aus der bei der Phosphorsäureabspaltung die aktive Zucker-
form entsteht, die nunmehr dem sofortigen weiteren Zerfall unterliegt. Die
weiteren Zwischenstufen zeigt das Neubergsche Gärungsschema, das fast
alle bei der Gärung auftretenden Erscheinungen in zwangloser Weise zu er-
klären gestattet.



Methylglyoxal und Acetaldehyd sind neuerdings in solchen Ausbeuten
aus den Gärgemischen isoliert worden, daß an ihrem Auftreten als Zwischen-
produkte nicht mehr gezweifelt werden kann. Das bei der normalen Gärung
nur in einer Menge von 3% entstehende Glycerin kann zum Hauptprodukt
der Gärung gemacht werden, wenn der Acetaldehyd durch Zugabe eines
„Abfangmittels“ als Wasserstoffakzeptor ausgeschaltet wird. Eine dritte
Möglichkeit ergibt sich, wenn bei alkalischer Reaktion unter dem Einfluß
eines Enzyms Mutase der Acetaldehyd der Dismutation in Essigsäure und
Äthylalkohol anheimfällt. Auch hier verliert der Acetaldehyd seine Rolle als

Wasserstoffakzeptor, und die Gärung wird in Richtung der Glycerinbildung gedrängt. Eine besondere, häufig bei Bakteriengärung zu beobachtende Erscheinung tritt auf, wenn bei gleichzeitiger Wirkung der Mutase auch das zweite Molekül Methylglyoxal für die Wasserstoffaufnahme wegfällt, weil es sich im alkalischen Medium zu Milchsäure stabilisiert. Hier entweicht der keinen Akzeptor findende Wasserstoff in freier Form aus der gärenden Flüssigkeit. Die drei erwähnten Vergärungsformen finden ihren Ausdruck in folgenden „Gärungsgleichungen“:



Eine Reihe von echten Milchsäurebakterien vermag fast nur Milchsäure zu bilden (Milchsäuregärung). Die meisten streng anaeroben Bakterien sind zur Bildung von Buttersäure aus Kohlenhydraten befähigt (Buttersäuregärung). Daneben entstehen außer anderen flüchtigen Säuren, wie Ameisen-, Essig- und Propionsäure, sowie höheren Fettsäuren, vor allem Kohlensäure und Wasserstoff; auch fixe Säuren, wie Milchsäure, und Alkohole, wie n-Butylalkohol, sind mitunter anzutreffen.

Unter der sogenannten schleimigen Gärung versteht man eine nicht genau charakterisierte Gärung durch eine Reihe von Mikroorganismen, bei welcher Zuckerlösungen durch Verwandlung in einen gallertartigen Schleim osmotisch unwirksam gemacht werden.

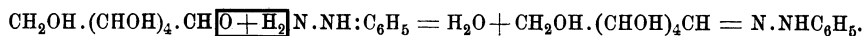
Zum qualitativen Nachweis der Glucose kann man sich einer Reihe von Reaktionen bedienen, welche im allgemeinen aber für alle Monosaccharide charakteristisch sind, so daß es sich nicht um einen spezifischen Glucose-nachweis handelt.

Hierher gehören die bereits erwähnten Reaktionen gegen Indigolösung, Pikrinsäure, o-Nitrophenylpropionsäure. Mit Pikrinsäure sollen sich noch 0,004% Glucose 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 (Pikraminsäure).

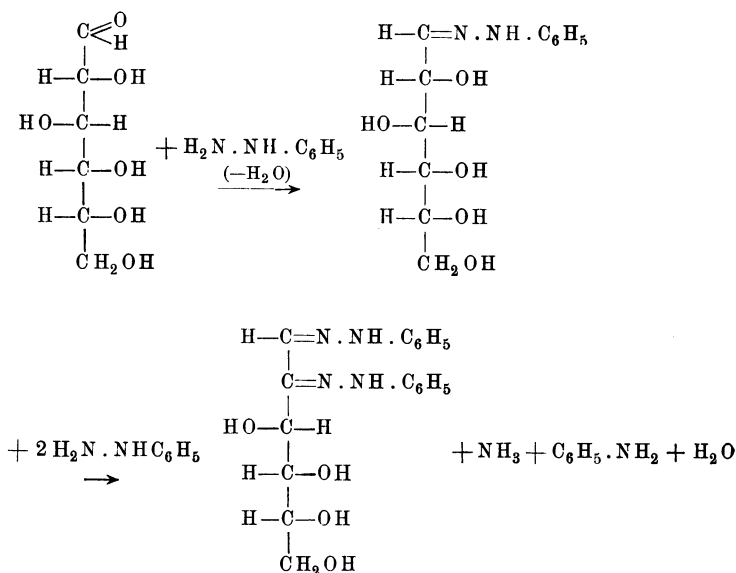
Diphenylamin in eisessig-salzsaurer Lösung gibt schon beim Erhitzen in kochendem Wasserbad tiefblaue Färbung.

Außerordentlich empfindlich ist die Reaktion mit α -Naphthol, welches in frisch bereiteter alkoholischer Lösung mit wenig Glucoselösung 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 Glucose enthaltender Lösung und Natronlauge geschüttelt, einen flockigen Niederschlag von Tetrabenzoylglucose liefert.

Das bei weitem wichtigste Reagens auf Zucker ist das im Jahre 1884 von Emil Fischer entdeckte Phenylhydrazin. Bei Einwirkung von beispielsweise 1 Mol Phenylhydrazin auf Glucose entsteht das Glucosephenylhydrazone nach folgender Gleichung:



Die Hydrazone bilden sich in der Kälte und sind im allgemeinen leicht wasserlöslich (Ausnahme siehe bei Mannose). Sie eignen sich daher wenig zur Abscheidung der Zucker. In der Wärme gehen jedoch die Phenylhydrazone bei Einwirkung eines Überschusses von Phenylhydrazin von mindestens 3 Mol auf 1 Mol Zucker, am besten bei ein- bis zweistündigem Erhitzen im siedenden Wasserbad, in die schwer löslichen und gut kristallisierenden Osazone über. Bei dieser Reaktion oxydiert das Phenylhydrazin unter Bildung von Ammoniak und Anilin, die der Aldehydgruppe benachbarte sekundäre Alkoholgruppe zur Carbonylgruppe, welche nun mit einem weiteren Molekül Phenylhydrazin reagieren kann.



Diese sehr wichtige Verbindung der Glucose scheidet sich nach E. Fischer beim Erhitzen von 1 Teil Glucose, 2 Teilen salzsaurem Phenylhydrazin, 3 Teilen essigsaurem Natrium und 20 Teilen Wasser im Wasserbad allmählich ab und wird durch Umkristallisieren aus schwachem Alkohol gereinigt. Das Osazon kristallisiert in gelben Nadeln, welche in Wasser schwer, in siedendem Alkohol leichter löslich sind, nicht von verdünnten oder schwachen Säuren, wohl aber von konzentrierten Säuren zersetzt werden. Während aus den Phenylhydrazone die freien Zucker nach der Methode von Herzfeld mit

Benzaldehyd regeneriert werden können, entstehen bei Einwirkung von konzentrierten Säuren auf die Osazone die entsprechenden Ketoaldosen, die als Osone bezeichnet werden.

Zur quantitativen Bestimmung verwendet man in erster Linie die alkalische Kupferlösung nach Fehling, die aus einer Kupfersulfat- und einer alkalischen Seignettesalzlösung gemischt wird. Das Nähere über die gewichtsanalytische Bestimmung des durch die Glucose ausgeschiedenen Kupferoxyduls findet sich im Hauptteil. Eine wesentlich wichtigere Methode zur Bestimmung von Glucose besitzen wir in dem maßanalytischen Verfahren von Willstätter und Schudel. Es ist vor allem in solchen Fällen angezeigt, wo es sich um die Bestimmung von Glucose neben Fructose handelt¹⁾.

Die direkte polarimetrische Bestimmung der Glucose ist nur in den wenigen Fällen ausführbar, wo andere optisch aktive Substanzen nicht vorhanden sind, und beansprucht einige Vorsichtsmaßregeln. Es sei daran erinnert, daß Bleiessig in alkalischer oder größere Mengen von Salzen enthaltender Lösung Glucose als unlösliches Glucosat auszufällen vermag. An seiner Stelle ist neutrales Bleiacetat in nötigenfalls vorher mit Essigsäure neutralisierter Lösung anzuwenden. Für Lösungen, welche wie der Harn Albuminate und Peptone enthalten, welche durch neutrales Bleiacetat nicht völlig gefällt werden, ist Quecksilbernitrat vorgeschlagen, dessen Überschuß durch Zinkstaub abgeschieden wird. Als hervorragend wirkendes Klärmittel für Lösungen, welche Glucose (und auch alle anderen Zuckerarten) enthalten, läßt sich Mercuriacetat verwenden. Man setzt eine bei 40° C bereitete 50%ige Mercuriacetatlösung zu der schwach sodaalkalisch gemachten Lösung in gerade hinreichender Menge (nicht im Überschuß), filtriert nach 5 Minuten und behandelt das Filtrat mit reiner Phosphorwolframsäure in 25%iger wässriger Lösung.

Mannose

Das Vorkommen des freien Zuckers in der Natur ist ein sehr beschränktes. Dagegen finden sich in vielen Hemicellulosen Mannoseanhydride, die sogenannten Mannane, welche beim Kochen mit verdünnten Säuren Mannose liefern. Zur Darstellung eignen sich am besten die stark mannanhaltigen Steinnußspäne; doch kann man die Mannose auch durch Oxydation ihres Alkohols, Mannit, erhalten. Dieser ist in einer Reihe von Pilzen leicht zugänglich.

Die gewöhnliche d-Mannose stellt die linksdrehende β -Form ($[\alpha]_D = -17^\circ$) dar. Beim Auflösen zeigt sie Mutarotation, die zu einer Gleichgewichtsdrehung von $[\alpha]_D = +14,6^\circ$ führt. Die Mannose kristallisiert in kleinen Kristallen, schmeckt angenehm süß und ist in Wasser und verdünntem Alkohol leicht löslich. Das weitaus wichtigste Derivat der Mannose ist ihr Phenylhydrazon,

¹⁾ Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 51, 780.

durch dessen Schwerlöslichkeit sie sich vor allen anderen Monosacchariden auszeichnet. Das Hydrazon bildet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in einigen Minuten und kristallisiert in reinem Zustande in weißen Blättchen oder rhombischen Prismen (Fp. = 199 bis 204°). Mit überschüssigem Phenylhydrazin entsteht in der Wärme das Osazon, das infolge Aufhebung der Asymmetrie am zweiten Kohlenstoffatom mit Glucosazon identisch ist. Im übrigen zeigt die Mannose die für Monosaccharide charakteristischen Reaktionen.

Galaktose

Auch die d-Galaktose kommt in der Natur im freien Zustande äußerst selten vor. Sie findet sich als Konstituent im Milchzucker, in der Raffinose, in der Stachyose und in einer Reihe von Glykosiden. Schließlich kommen ihre Anhydride, die Galaktane, in gewissen Hemicellulosen vor.

Zur Darstellung der Galaktose eignet sich am besten die Hydrolyse des Milchzuckers. 1500 g Milchzucker werden 2 Stunden lang mit 3750 ccm Wasser und 75 ccm Schwefelsäure gelinde gekocht. Man neutralisiert heiß mit Bariumcarbonat, saugt nach längerem Stehen durch eine Schicht aktiver Tierkohle und dampft im Vakuum auf 1650 ccm ein. Dann wird noch warm (bei 60 bis 70°) mit 250 ccm Alkohol versetzt, noch 500 ccm Methylalkohol zugegeben und mit einigen Galaktosekristallen geimpft, worauf sich der Zucker in 4 Tagen in einer Ausbeute von etwa 27% des Ausgangsmaterials ausscheidet. Zum Umkristallisieren wird eine 25%ige Lösung der Rohgalaktose mit einigen Kubikzentimetern Eisessig versetzt, im Vakuum auf 75% Gehalt eingedampft und bei 60 bis 70° Alkohol zugefügt.

Die gewöhnlich in der Natur vorkommende Galaktose ist die d-Galaktose, welche in beiden sterischen Formen bekannt ist. Aus konzentrierter wässriger Lösung scheidet sich in der Kälte die hochdrehende α -Form ab ($[\alpha]_D = +144^\circ$). Zur Darstellung der niedrigdrehenden β -Form ($[\alpha]_D = +52^\circ$) eignet sich das Pyridinverfahren. Die sich nach Mutarotation einstellende Gleichgewichtsdrehung der d-Galaktose beträgt $[\alpha]_D = +80,5^\circ$. Eigenartigerweise kommt auch die l-Form der Galaktose im racemischen Gemisch mit d-Galaktose in der Natur vor, und zwar im Chagnalgummi und in der japanischen Droge Nori.

Die Löslichkeit der Galaktose ist in allen Lösungsmitteln etwas geringer als die der Glucose. Ihre Süßkraft beträgt nur 27% von der des Rohrzuckers. Die wichtigste Reaktion der Galaktose, welche sich zur qualitativen und auch zur quantitativen Bestimmung des Zuckers eignet, ist die Schleimsäurebildung bei der Oxydation mit Salpetersäure. Bei der Reduktion mit naszierendem Wasserstoff entsteht der Alkohol Dulcitol. Die d-Galaktose bildet mit Phenylhydrazin ein Osazon vom Schmelzpunkt 186° (201°?). Sie ist im allgemeinen durch Hefen schwerer vergärbar als die beiden anderen Zymohexosen Glucose und Mannose, jedoch kann durch Gewöhnung der betreffenden Mikroorganismen die Gärgeschwindigkeit sehr gesteigert werden.

Fructose

(Fruchtzucker, Lävulose)

Die Fructose ist die wichtigste Keto-hexose. Ihr natürliches Vorkommen ist auf die linksdrehende Form beschränkt, die infolge ihrer genetischen Beziehung zur d-Glucose als d-Fructose zu bezeichnen ist. Sie ist im Pflanzenreich sehr weit verbreitet, findet sich aber selten allein, sondern meist mit Glucose oder Rohrzucker zusammen. Ferner kommt sie als Konstituent von Rohrzucker, Raffinose und Stachyose vor. Das Polysaccharid Inulin stellt ein polymeres Fructoseanhydrid dar und bildet in den Wurzeln bzw. Knollen der Dahlien, Helianthusarten und der Cichorie den einzigen Reservezucker.

Zur Darstellung der freien Fructose werden zerschnittene Dahlienknollen oder Cichorienwurzeln unter Zusatz von Kalkmilch gedämpft und in hydraulischen Pressen abgepreßt, worauf der geklärte Saft in Kühlmaschinen 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 gespalten. Die erhaltene Lösung der Fructose wird im Vakuum eingedickt und zur Kristallisation gebracht. Auch Rohrzucker eignet sich zur laboratoriumsmäßigen Darstellung von Fructose. Obwohl die Fructose im Inulin und Rohrzucker ursprünglich in einer labilen Form mit veränderter Sauerstoffbrücke vorliegt, wird immer nur normale Fructose gewonnen, da sich die labile Form beim Freiwerden sofort in die stabile umlagert.

Fructose kristallisiert aus Alkohol wasserfrei in kugeligen Massen, oder glänzenden Nadeln, oder in dichten Krusten durchsichtiger Prismen. Aus Wasser bildet sich meistens das Halbhydrat $2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$ in langen Nadeln, seltener das Hydrat $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$. Fructose ist sehr angenehm süß, sogar noch einige Prozente süßer als Rohrzucker. Sie ist leicht löslich in Wasser und verdünntem Alkohol und reichlich löslich in heißem Methyl- und Äthylalkohol, dagegen fast unlöslich in kaltem absolutem Äthylalkohol. Auch siedendes Aceton, welches Glucose nur wenig löst, nimmt reichlich Fructose auf. Pyridin löst Fructose ebenfalls in erheblicher Menge (18,5% bei 26°).

Das Drehungsvermögen der d-Fructose ist sehr von Temperatur und Konzentration abhängig und wird von den einzelnen Beobachtern sehr verschieden angegeben. Nach Hönig und Jesser ist $[\alpha]_D = -113,9635 + 0,25831(100 - p)$, was für Fructoseanhydrid ($p = 100$) $[\alpha]_D = -113,96^0$ ergibt.

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 $t = 20^\circ$:

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

Rimbach und Weber für $c = 7$:

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

Als mittleren Wert für $[\alpha]_D^{20}$ kann man nach Einstellung des Gleichgewichts demnach etwa -98° annehmen. Durch längeres Erhitzen unter dem Einfluß von Säuren und einer Reihe von anderen Stoffen erleidet die Drehung beträchtliche Veränderungen; Alkohol und Kalk wirken vermindern, alkalisches Bleiacetat sowie Bleinitrat stark erhöhend.

Völlig trockene Fructose kann ohne Zersetzung bis zum Schmelzpunkt erhitzt werden, feuchte zersetzt sich schon gegen 60° unter Abspaltung von Wasser und Kohlensäure. Lösungen von Fructose sind gegen Alkali außerordentlich empfindlich, selbst beim längeren Erhitzen in reinem Wasser tritt Zersetzung ein. Auch bei allen übrigen Reaktionen zeigt sich die Fructose gegenüber den Aldohexosen wesentlich empfindlicher. Auch ihre Kristallisationslust ist recht gering, so daß die Fructosesirupe häufig nur unter besonderen Kautelen zur Kristallisation gebracht werden können.

Durch naszierenden Wasserstoff wird Fructose zu d-Mannit und d-Sorbit reduziert, da mit der Reduktion das Carbonyl-Kohlenstoffatom wieder asymmetrisch wird. Bei der Oxydation durch verdünnte Salpetersäure treten Ameisensäure, Oxalsäure, Glykolsäure und andere, aber nicht Zuckersäure auf. Chlor und Silberoxyd liefern im wesentlichen Glykolsäure. Unter dem Einfluß kleiner Alkalimengen tritt eine teilweise Umwandlung von Fructose in d-Glucose und d-Mannose ein, welche über die schon erwähnte Enolform führt. Durch Bleioxydhydrat oder Bleiessig erfolgt Umwandlung in Glucose, wahrscheinlich eine 3-Ketohexose. Mineralsäuren führen in schwachen Konzentrationen zur Bildung von Kondensationsprodukten, in stärkeren Konzentrationen wirken sie vollständig zerstörend.

Von Derivaten der Fructose ist besonders die kristallinische Additionsverbindung mit Kalk, das Calciumfructosat, bemerkenswert, das in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich ist. Das Osazon der Fructose ist wiederum identisch mit Glucose- und Mannosephenylosazon. Für Fructose charakteristisch ist jedoch die Bildung des von Neuberg¹⁾ gefundenen Methylphenylosazons, das aus heißem Alkohol in gelbroten Nadeln von Fp. = 160 bis 162° kristallisiert. Mit Glucose und den anderen Aldohexosen tritt die Bildung des Methylphenylosazons erst nach sehr langer Zeit ein.

Fructose ist leicht und schnell mit den gewöhnlichen Hefen vergärbar.

Für die quantitative Bestimmung von Fructose kommt in erster Linie die Kupferausscheidung mit Fehlingscher Lösung in Betracht. Dabei ist

¹⁾ Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1902, Techn. Teil, S. 237.

jedoch zu berücksichtigen, daß man es meist nicht mit reinen Fructoselösungen zu tun hat. Man wird die Reduktionsbestimmungen daher häufig mit dem polarimetrischen Verfahren kombinieren müssen.

Saccharose (Rohrzucker)

Der Rohrzucker ist der wichtigste Vertreter der Disaccharide und infolge seiner weiten Verbreitung im Pflanzenreich wohl überhaupt der wichtigste Zucker. Er besteht aus den beiden Monosacchariden α -d-Glucose und β -d-Fructose, die in ihren glykosidischen Gruppen unter Wasseraustritt zusammengetreten sind. Seine Konstitution, die durch die Synthese neuerdings bestätigt werden konnte, ist bereits in der Einleitung zu diesem Abschnitt näher erläutert worden.

Der Rohrzucker findet sich in fast allen Pflanzen und hier wieder in fast allen Teilen in mehr oder weniger großer Menge. So enthält das Zuckerrohr etwa 11 bis 16%, die Zuckerhirse etwa 10 bis 18%, und die Zuckerrübe sogar

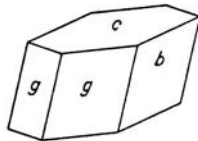


Abb. 1

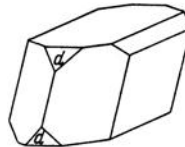


Abb. 2

Rohrzuckerkristalle

14 bis 20 und mehr Prozent, aber auch Ahorn, Birke, Mais, manche Palmarten und die verschiedenartigsten Früchte enthalten teilweise erhebliche Mengen dieses Kohlenhydrats. Seine Entstehung in der Pflanze ist durchaus noch nicht eindeutig geklärt. So können Stärke und Rohrzucker die primären Assimilationsprodukte sein, andererseits aber kann auch Glucose das unmittelbare Assimilationsprodukt darstellen, aus dem alle anderen Kohlenhydrate sich erst umwandeln. In den Blättern der Zuckerrübe ist der Rohrzucker immer mit seinen beiden Monosaccharidkomponenten vergesellschaftet. Die Abwanderung zur Wurzel scheint in Form von Monosacchariden zu erfolgen, wobei Glucose vorherrschend zu sein scheint.

Der Rohrzucker ist ein Produkt der Großindustrie. Als Ausgangsmaterial kommen in erster Linie Zuckerrübe und Zuckerrohr in Frage. Dem am längsten bekannten Vorkommen der Saccharose im Zuckerrohr verdankt der Zucker auch seinen Namen Rohrzucker.

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

Ein Vorhandensein mancher Nichtzuckerstoffe vermag die Form der sich bildenden Zuckerkrystalle 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 Krystalle 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 anzuheufen pflegt.

Die Krystalle des Rohrzuckers sind luftbeständig, enthalten kein Krystallwasser 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 sein Lösungsvermögen wächst mit steigender Temperatur (vgl. hierzu die nachfolgende Tabelle 1).

Bei der Auflösung findet, wie bei fast allen Substanzen, eine regelmäßige, wenn auch geringe Zusammenziehung des Volumens statt, deren Höchstbetrag nach Plato auf 1 kg bezogen bei 57,3%, auf 1 Liter bezogen bei 62,0% 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.

Tabelle 1. Löslichkeit der Saccharose in Wasser (Herzfeld)
(Gesättigte Lösungen)

Temperatur- grade	100 Teile Lösung enthalten Zucker	100 Teile Wasser lösen Zucker	1 Teil Zucker bedarf zur Lösung Wasser	Spezifisches Gewicht der Zuckerlösung
C	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	bei 17,5° C
0	64,18	179,2	0,5580	1,31490
5	64,87	184,7	0,5414	1,31920
10	65,58	190,5	0,5249	1,32353
15	66,33	197,0	0,5076	1,32804
20	67,09	203,9	0,4904	1,33272
25	67,89	211,4	0,4730	1,33768
30	68,70	219,5	0,4556	1,34273
35	69,55	228,4	0,4378	1,34803
40	70,42	238,1	0,4200	1,35353
45	71,32	248,7	0,4021	1,35923
50	72,25	260,4	0,3840	1,36515
55	73,20	273,1	0,3662	1,37124
60	74,18	287,3	0,3481	1,37755
65	75,18	302,9	0,3301	1,38404
70	76,22	320,5	0,3120	1,39083
75	77,27	339,9	0,2942	1,39772
80	78,36	362,1	0,2762	1,40493
85	79,46	386,8	0,2585	1,41225
90	80,61	415,7	0,2406	1,41996
95	81,77	448,0	0,2229	1,46778
100	82,97	487,2	0,2050	1,43594

Tabelle 2
Löslichkeit der Saccharose in Gemischen von Wasser und Alkohol
(Schrefeld)

A. = Gew.-% Alkohol, Z. = Prozent Zucker, M. = Gramm Zucker, welche je 100 g des Wasser-Alkoholgemisches lösen. Temperatur 14° C

A.	Z.	M.	A.	Z.	M.
0	66,20	195,8	55	32,80	48,80
5	64,25	179,7	60	26,70	36,40
10	62,20	164,5	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 rohrzuckerhaltigen Flüssigkeit scheidet sich der Rohrzucker in Kristallen aus. Je reiner die Lösung, um so leichter erfolgt die Kristallisation; die Gegenwart von 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 Tabelle 1 bei 17,5° C und in der Tabelle 5 bei 20° C im analytischen Teil angegeben.

Tabelle 3
Siedepunkte reiner Zuckerlösungen (Claassen)

Eine reine Lösung von

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

Der Rohrzucker dreht in Lösungen 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:

$$[\alpha]_D^{20} = + 66,51 + 0,004508 p - 0,00028052 p^2.$$

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 0,000008) zur Polarisierung, so ist, wenn t die beobachtete Temperatur, nach Schönrock

$$[\alpha]_D^{20} = \alpha'_D + \alpha'_D 0,000461 (t - 20).$$

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 verursacht keine Veränderung der Drehung. 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 essigsäurem Blei, der sogenannte Bleiessig, beeinflusst selbst bei Zusatz des gleichen Volumens die Drehung wässriger Zuckerlösungen nicht; alkoholische Lösungen zeigen, infolge der Bildung in Alkohol löslicher Bleisaccharate, 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.

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

Erhält man den geschmolzenen Zucker eine Zeitlang auf der Schmelztemperatur von 160° , so zerfällt er ohne Gewichtsverlust in d-Glucose und Lävulosan. 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% der angewendeten Zuckermenge beträgt und Fehlingsche Lösung stark reduziert. Vermutlich wird hierbei vom Rohrzucker 1 Mol Wasser aufgenommen, so daß also Invertzucker entstände; die Fructose gibt dann bei der hohen Temperatur Lävulosin, einen dextrinartigen Stoff, der beim Erhitzen mit verdünnten Säuren Fructose 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 durch Abspaltung von 2 Mol Wasser aus 1 Mol Rohrzucker entsteht.

Durch längeres Erhitzen mit verdünnten Säuren wird das Wasser wieder aufgenommen, es entsteht dabei aber natürlich nicht Rohrzucker, sondern Invertzucker, dessen Bestandteil Fructose durch die Einwirkung der Säure aber zum größten Teil zerstört wird, so daß wesentlich nur Glucose 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, karamelisierten 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 kohlen-sauren 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

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

praktisch keine Reduktion der letzteren, also keine Ausscheidung von rotem Kupferoxydul statt¹⁾.

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.

Verdünte Säuren, auch organische, selbst Kohlensäure invertieren in der Wärme den Rohrzucker rasch²⁾. Die verschiedenen Säuren besitzen aber verschiedene Inversionskraft, sie invertieren bei gleichen Verhältnissen in derselben 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	Citronensäure	= 1,72
Salpetersäure	= 100,00	Ameisensäure	= 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. Maßgebend für die Inversion durch Säuren ist in jedem Falle die Wasserstoffionenaktivität, welche mit dem gemessenen p_H -Wert identisch ist. Eine positive oder negative „katalytische“ Salzwirkung auf die Inversion gibt es nicht. Auf Grund dieser Tatsache haben Spengler und Tödt³⁾ Kurven aufgestellt, welche die in einer gewissen Zeit bewirkte Inversion unter bestimmten Temperatur- und p_H -Bedingungen abzulesen gestatten (s. Abb. 3). Auf der Ordinate sind die invertierten Zuckermengen bei 10 Minuten Einwirkungsdauer in Prozenten

¹⁾ Bei quantitativer Bestimmung von reduzierenden Zuckern in Gegenwart von Saccharose müssen die von letzterer ausgeschiedenen geringen Mengen Kupferoxydul berücksichtigt werden (s. d.).

²⁾ Vgl. hierzu Schenck, Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1911, II, S. 483.

³⁾ Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1928, Techn. Teil, S. 393.

des angewandten Zuckers angegeben. Auf der Abszisse sind die p_H -Werte aufgetragen. Jede Kurve gilt für die verzeichnete Temperatur. Im alkalischen Bereich (etwa von 6,5 an) verlieren die Werte an Genauigkeit, da sich bereits Zuckerzerstörungen bemerkbar machen.

Auch unter dem Einfluß von biologischen Katalysatoren, von Enzymen, erleidet der Rohrzucker Spaltung in Glucose und Fructose. Infolge der doppelten glykosidischen Verknüpfung sind zwei Glykosidasen, die α -Glucosidase und die β -h-Fructosidase, zu dieser Spaltung befähigt¹⁾. Es ist anzunehmen, daß auch der alkoholischen Gärung der Saccharose die enzymatische Spaltung

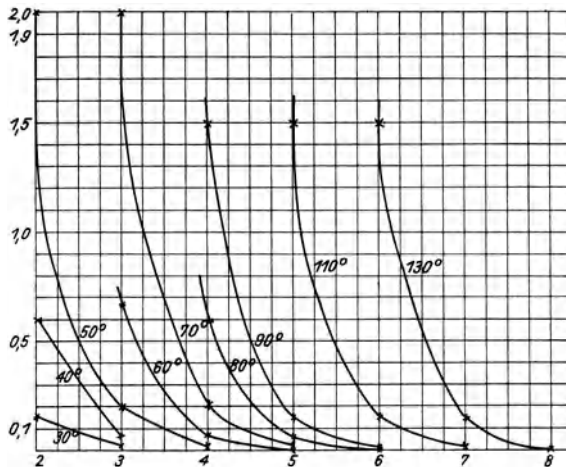


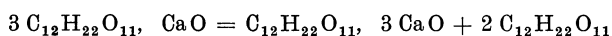
Abb. 3. Abhängigkeit der Rohrzuckerinversion von Temperatur und p_H

in die beiden Monosaccharidkomponenten vorausgeht. Die für die direkte Vergärbarkeit des Rohrzuckers sprechenden Versuche haben inzwischen wieder an Beweiskraft verloren.

Mit den Halogenalkalien bildet der Rohrzucker leicht lösliche Doppelverbindungen, z. B. $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot NaCl + 2 H_2O$; $2 C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 3 NaCl + 4 H_2O$; $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot KCl + 2 H_2O$; 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 Bariumsaccharat, $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot BaO$. Läßt man eine mit siedend heiß gesättigter Strontianhydratlösung versetzte Zuckerlösung unter zeitweiligem Rühren langsam erkalten, so scheidet sich ein Monostrontiumsaccharat, $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot SrO + 5 H_2O$, ab; ein Distrontiumsaccharat, $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 2 SrO$,

¹⁾ Weidenhagen, Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1928, Techn. Teil, S. 539 und 781.

entsteht, wenn in kochende 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 Zwecke 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.

Ein anderes Tricalciumsaccharat erhält man beim Einrühren von so viel gebranntem Kalk in kalt gehaltene Zuckerlösung von mittlerer Konzentration (6 bis 12%), 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 Teilen 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 Eisenoxyd, Kupferoxyd, Bleioxyd u. a. m.

Der Nachweis von Rohrzucker gelingt am einfachsten durch Inversion mit ganz schwachen Säuren. Die jetzt auftretenden Monosaccharide lassen sich in der bei diesen Zuckerarten angegebenen Weise bestimmen. Die quantitative Bestimmung ist durch Polarisation und Inversionspolarisation in den meisten Fällen möglich. Die Vorschriften hierfür sind Hauptaufgabe der vorliegenden Anleitung und werden in den späteren Kapiteln ausführlich erörtert.

Anhang: Invertzucker

Wie bereits des öfteren ausgeführt wurde, zerfällt der Rohrzucker unter dem Einfluß von Säuren oder Enzymen unter Wasseraufnahme in ein Gemisch aus gleichen Teilen Glucose und Fructose. Gleichzeitig tritt dabei eine Umwandlung der ursprünglichen, im Rohrzucker vorliegenden Fructoseform in die linksdrehende normale Fructose ein. Da die Linksdrehung der Fructose-

komponente die Rechtsdrehung des Glucoseanteils überwiegt, so wandelt sich bei der Hydrolyse des Rohrzuckers die Rechtsdrehung in eine Linksdrehung um, weshalb man von Inversion spricht und das auftretende Zuckergemisch als Invertzucker bezeichnet. Der Invertzucker bleibt auch in reinem Zustande lange sirupös, erst allmählich scheidet sich der Traubenzucker kristallinisch ab. In chemischer und physikalischer Beziehung zeigt der Invertzucker alle Eigenschaften seiner beiden Bestandteile. Dem Fructosegehalt entsprechend ist das Drehungsvermögen der Invertzuckerlösungen erheblich von Temperatur und Konzentration abhängig.

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 Borntträger

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 n Rohrzuckerlösung (s. weiter unten) berechnet sich für $t = 20^{\circ}$ 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 Fructose als Glucose²⁾, so daß die Linksdrehung vermindert, unter Umständen sogar in 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 100° Rechtsdrehung, unter ganz bestimmten, genau einzuhaltenden, später zu erwähnenden Verhältnissen invertiert, zeigt eine Linksdrehung von $-42,66^{\circ}$ bei 0° C, welche bei Temperaturerhöhung für je 1° C um $0,5^{\circ}$ abnimmt, bei 20° C mithin $-32,66^{\circ}$

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

2) Wiley, Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1909, Techn. Teil, S. 922.

beträgt. Diese Zahlenwerte sind 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 -1° Ventzke bei 20°C $\frac{27,369}{32,66} = 0,838$ g Invertzucker und 1 g

Invertzucker einer Drehung von $\frac{-32,66}{27,369} = -1,193^{\circ}$, aber bei Anwendung des Normalgewichts für Rohrzucker (26 g), z. B. bei der Polarisation invertzuckerhaltiger Rohrzuckerprodukte, 1% Invertzucker einer Linksdrehung von

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

bei 20°C .

Maltose

(Malzzucker, Maltobiose, Ptyalose)

Die Maltose entsteht bei der Verzuckerung der Stärke unter dem Einfluß von pflanzlichen und tierischen Amylasen (Diastasen). Da die Stärke in der Natur weit verbreitet ist und die stärkehaltigen Pflanzenteile auch reich an Amylase sind, so ist anzunehmen, daß auch Maltose als natürlicher Zucker vorkommt. In erster Linie findet sie sich im Malz, wo sie ebenfalls auf enzymatischem Wege entstanden ist. Ob die Maltose in der Stärke a priori vorgebildet ist, läßt sich noch nicht mit Sicherheit sagen. Vielleicht ist sie erst ein Reversionsprodukt aus den bei der Stärkeverzuckerung frei werdenden Glucosekomponenten. Zur Gewinnung der Maltose verzuckert man Stärkekleister mit Gerstenmalzamyrase und befreit den Zucker durch Alkoholbehandlung von Dextrinen.

Wie bereits in der Einleitung ausgeführt wurde, ist die Maltose eine Glucosido-4-glucose. Sie kristallisiert aus Wasser oder wässerigem Alkohol als Hydrat $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O}$ in feinen weißen Nadelchen vom spezifischen Gewicht 1,620. Die Süßigkeit beträgt etwa 35% von der des Rohrzuckers. Maltose ist leicht löslich in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol. Beim Erhitzen verwandelt sich das Maltosehydrat in das glasige, sehr hygroskopische Anhydrid. Auf Grund ihrer Konfiguration zeigt die Maltose die Eigenschaft von reduzierenden Zuckern. Sie zeigt gegenüber Fehlingscher Lösung etwa 60% der Reduktionskraft der Glucose. Eine Lösung von essigsäurem Kupferoxyd (Barfoedsches Reagens) dagegen bleibt unzersetzt. Durch dieses Verhalten unterscheidet sich die Maltose von Glucose, welche auch aus der essigsäuren Kupferoxydlösung Kupferoxydul abscheidet. Maltose ist durch Hefen vergärbar, doch wird auch hier eine Spaltung durch α -Glucosidase in Glucose vorausgehen.

Die normale Maltose stellt die β -Form von der spezifischen Drehung $[\alpha]_D = +112^\circ$ dar. Die ebenfalls isolierte reine α -Form besitzt die spezifische Drehung $+160^\circ$. Die spezifische Drehung des Gleichgewichts hat nach Mutarotation den Wert $[\alpha]_D = +136^\circ$ für das Anhydrid und $+129^\circ$ für das Hydrat. Das Normalgewicht für Polarimeter mit Ventzke-Skala beträgt 13,40 g (Hydrat).

Das Phenylsazon der Maltose ist im Gegensatz zu Glucosazon in heißem Wasser leicht löslich. Es kristallisiert in feinen gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 206° (rasch erhitzt).

Cellulose

Die Cellulose entsteht beim acetolytischen Abbau der Cellulose. Sie steht zur Cellulose also in ähnlichen Beziehungen wie die Maltose zur Stärke. Auch hier ist noch unentschieden, ob die Cellulose als natürlicher Konstituent des Polysaccharids anzusprechen ist, oder ob sie erst sekundär beim Abbau entsteht. Die nahe Verwandtschaft der Cellulose zur Maltose kommt auch in ihrer Konstitution zum Ausdruck. Sie ist ebenfalls eine Glucosido-4-glucose, jedoch in β -glucosidischer Bindung, während die Maltose das entsprechende α -Derivat darstellt.

Zur Darstellung des Zuckers¹⁾ trägt man 50 g lufttrockene Watte in ein in Kältemischung stehendes, unter starker Kühlung bereitetes Gemisch von 185 ccm Essigsäureanhydrid und 18 ccm konzentrierter Schwefelsäure ein. Nachdem die Watte ganz durchtränkt ist (etwa 4 Stunden), bleibt die Masse noch 1 Stunde in der Kältemischung stehen, wird danach einige Stunden in Eis gestellt und schließlich etwa 8 Stunden nach Beginn der Operation in Wasser von Zimmertemperatur, das nach 12 weiteren Stunden entfernt werden kann. In den ersten Tagen werden die gallertartigen Klumpen möglichst gut zerdrückt; sobald nach 3 bis 4 Tagen das Octacetat zu kristallisieren beginnt, muß häufig geschüttelt werden. Nach 14 Tagen bis 3 Wochen wird unter starkem Rühren in Wasser eingetragen, scharf abgesaugt, in 150 ccm Methylalkohol aufgerührt, genutscht und mit weiteren 150 ccm des gleichen Lösungsmittels in Portionen durchgearbeitet und gewaschen. Zur weiteren Reinigung wird das Octacetat in heißem Chloroform gelöst und in heißen Methylalkohol eingetragen, wobei das Produkt sofort kristallinisch ausfällt. Zur Darstellung des freien Zuckers wird das Acetat nach der bekannten Vorschrift von Zemplén²⁾ mit Natriummethylat gespalten. Die Cellulose kristallisiert schon beim Einengen aus. Die Cellulose ist nur in ihrer β -Form bekannt von der spezifischen Drehung $[\alpha]_D = +16^\circ$. Die spezifische Drehung des α , β -Gleichgewichts nach Aufhebung der Mutarotation beträgt $+34^\circ$. Die Cellulose ist in Wasser recht schwer löslich und besitzt kaum süßen Geschmack.

¹⁾ Zemplén u. Nord in Abderhaldens Handb. d. biolog. Arbeitsmethod., Bd. Kohlenhydrate, S. 315.

²⁾ Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 59, 1258 (1926).

Lactose

(Milchzucker, Lactobiose)

Die Lactose findet sich in der Milch aller Säugetiere, in der Kuhmilch bis zu 4 bis 5%. Sie wird aus dem durch Labwirkung erhaltenen Molken nach dem Aufkochen und Filtrieren direkt durch Eindampfen gewonnen. Sie besitzt eine hervorragende Kristallisationsfähigkeit und bildet als Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ große wohlausgebildete rhombisch-hemiedrische Kristalle. Durch Zusatz von Alkohol zu einer heißen wässrigen Milchzuckerlösung erhält man das Hydrat $5 C_{12}H_{22}O_{11} + 2 H_2O$ als kristallinisches Pulver. 1 Teil Hydrat löst sich erst in 6 Teilen kalten und in $2\frac{1}{2}$ Teilen heißen Wassers. Die Pyridinlöslichkeit beträgt 2,2%. Die Süßigkeit der Lactose beträgt nur 28% von der des Rohrzuckers. Auch die Lactose ist in beiden sterischen Modifikationen bekannt. Aus Wasser kristallisiert in der Kälte die α -Form von der spezifischen Drehung $[\alpha]_D + 90^\circ$; bei Temperaturen über 93° die β -Form von der spezifischen Drehung $[\alpha]_D = +35^\circ$. Die Gleichgewichtsdrehung beträgt nach Aufhebung der Mutarotation $+55^\circ$. Das Normalgewicht für Apparate mit Ventzke-Skala beträgt 31,44 g. Mit verdünnten Säuren erhitzt, zerfällt Milchzucker in 1 Mol d-Glucose und 1 Mol d-Galaktose. Demzufolge liefert er bei Oxydation im sauren Medium Zuckersäure und Schleimsäure und bei der sauren Reduktion Sorbit und Duleit.

Durch normale Hefen ist Lactose nicht vergärbar, wohl aber durch echte Milchzuckerhefen. Wahrscheinlich fehlt den ersteren das zur Spaltung notwendige Enzym β -Galaktosidase.

Das Phenylsazon der Lactose ist in heißem Wasser leicht löslich und kristallisiert in feinen gelben Nadeln vom Zersetzungspunkt 200° .

Melibiose

Während die Lactose ein β -Galaktosid darstellt, ist die Melibiose eine α -Galaktosido-glucose. Sie entsteht neben Fructose durch schwache Säurehydrolyse oder unter dem Einfluß des Enzyms β -h-Fructosidase (Oberhefe) aus Raffinose. Zur Darstellung werden 500 g Raffinose in 10%iger Lösung mit einigen Tropfen Eisessig und dem Auszug von einigen Gramm Malzkeimen versetzt und mit 10 g obergäriger Hefe 36 bis 48 Stunden vergoren. Die Lösung wird mit Bleiacetat enteweißt und mit Schwefelwasserstoff entbleit. Nach Behandlung mit Tierkohle wird bis zu 20 bis 25% Trockensubstanz eingedampft und mit Alkohol bis zur Trübung versetzt. Nach mehreren Tagen kristallisiert die Melibiose in schönen Kristallen als Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11} + 2 H_2O$ aus. Das spezifische Drehungsvermögen beträgt bei 20° nach Aufhebung der Mutarotation für das Hydrat $+129,4^\circ$, woraus sich für das Anhydrid $[\alpha]_D = +143^\circ$ errechnet. Die Melibiose unterscheidet sich vom Milchzucker durch ihre Spaltbarkeit durch die in Unterhefen vorkommende α -Galaktosidase. Das in heißem Wasser leicht lösliche Phenylsazon bildet nach Um-

kristallisation aus heißem Wasser oder Alkohol gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 178 bis 179°. Die Reduktion des Hydrats gegenüber Fehlingscher Lösung beträgt 53% von der der Glucose.

Raffinose

(Melitose, Melitriose, Baumwollzucker, Gossypose)

Die Raffinose wurde zuerst 1876 von Loiseau bei der Raffination von Rübenmelasse abgeschieden. Später wurde sie von Berthelot aus australischem Eukalyptusmanna isoliert, gleichzeitig wurde sie auch von v. Lippmann und Scheibler beschrieben. Sie kommt als ständiger Begleiter des Rohrzuckers in der Zuckerrübe vor. Sie bildet sich, wie Herzfeld nachwies, besonders bei kalter Witterung in den ersten Wachstumsperioden der Rübe oder bei Frost vor der Ernte. Die Galaktosekomponente wird dabei vielleicht aus den in großer Menge vorhandenen Pektinstoffen geliefert. Die Raffinose kommt weiterhin vor in den Samen der Baumwollpflanzen (*Gossypium herbaceum*). Hieraus gewinnt man sie auch am besten durch einfaches Extrahieren mit Wasser oder Aluminiumsulfatlösung. Bei der Rübenzuckerfabrikation verbleibt die Raffinose in den Abläufen und häuft sich demzufolge in den Restmelassen an. Die bis zu 16% Raffinose enthaltenden Abläufe der Melasse-entzuckerungsanstalten sind daher ebenfalls ein geeignetes Ausgangsmaterial zur Gewinnung von reiner Raffinose. Sie kann vom Rohrzucker auf Grund der verschiedenen Löslichkeit der beiden Zucker in Methylalkohol getrennt werden. Häufig kristallisieren jedoch Teile der Raffinose bei der Melasse-entzuckerung mit dem Rohrzucker gemeinschaftlich aus und geben Veranlassung zu der bereits erwähnten spitzigen Beschaffenheit der Rohrzuckerkristalle, durch welche raffinosehaltige Zucker erkennbar sind. Die Raffinose kristallisiert aus Wasser als Pentahydrat in feinen weißen Nadeln, $C_{18}H_{32}O_{16} + 5 H_2O$, mit 15,1% Kristallwasser. Bei sehr langsamer Erwärmung auf 100 bis 105° werden die Kristalle wasserfrei, bei schnellem Erhitzen schmelzen sie dagegen schon unter 100° C in ihrem Kristallwasser, dessen gänzliche Entfernung alsdann schwierig ist und erst bei gleichzeitig beginnender Zersetzung (bei 130°) gelingt. Noch stärkere Erhitzung bewirkt Verkohlung. Das langsam entwässerte Anhydrid $C_{18}H_{32}O_{16}$ nimmt beim Stehen an feuchter Luft das gesamte Kristallwasser 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 ist.

Die Lösungen der Raffinose drehen die Polarisationssebene stark nach rechts. Tollens bestimmte in 10%iger 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 Kubikzentimetern Flüssigkeit — 26 g Rohrzucker würden in diesem Falle +100° Drehung im Ventzke-Apparat anzeigen —, so erhält man eine Lösung von +157,15° Drehung.

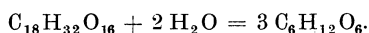
Danach ist das Drehungsvermögen des Raffinosehydrats 1,5715 mal, des Raffinoseanhydrids 1,852 mal stärker als das des Rohrzuckers. Es erhellt daraus der Grund, weshalb die einfache Polarisation raffinosehaltiger Zuckerprodukte, wie sie im Handel sich zeigen, nicht maßgebend sein kann für deren Gehalt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

Bleissig, 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 methyllkoholischen Lösungen die Raffinose in Form einer saccharatähnlich zusammengesetzten, in Wasser und Alkohol unlöslichen Bleiverbindung, $C_{18}H_{32}O_{16} \cdot 3 PbO$, aus.

Alkalilaugen und Kalk bleiben beim Kochen ohne wesentliche Einwirkung auf Raffinose, Oxydationsmittel zersetzen sie.

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

Schwache Säuren invertieren die Raffinose zunächst zu Fructose und Melibiose, bei stärkerer Inversion entstehen d-Fructose, d-Glucose und d-Galaktose.



Die völlig invertierte Flüssigkeit behält noch Rechtsdrehung. Werden 16,545 g Raffinosehydrat (Normalgewicht) zu 100 wahren Kubikzentimetern Wasser gelöst, so geht die Drehung durch die Inversion von 100° auf 51,24° zurück.

Chemisch stellt die Raffinose ein Rohrzuckermolekül dar, in das in den Glucoseteil eine Galaktosekomponente mit ihrer glykosidischen Gruppe eingetreten ist. Sie reduziert demnach nicht Fehlingsche Lösung. Im Gegensatz zum Rohrzucker ist die Raffinose nur durch die Fructosidase in ihrem Rohrzuckerteil spaltbar. Die Wirkung der Glucosidase ist durch den Eintritt des Galaktoserestes aufgehoben. Bei diesem Spaltungsvorgang, der mit dem durch verdünnte Säuren übereinstimmt (s. oben), zerfällt die Raffinose in Fructose und Melibiose. Wie Neuberg fand, läßt sich durch die Galaktosidase des Emulsins aus bitteren Mandeln eine Spaltung der Raffinose in Rohrzucker und Galaktose ermöglichen. Diese Reaktion läßt sich zur qualitativen Erkennung der Raffinose in Gemischen mit Rohrzucker verwerten unter der Voraussetzung, daß andere Zuckerarten nicht vorhanden sind.

Zu dem Zwecke löst man 10 g des zu untersuchenden Zuckers in 100 ccm Wasser, fügt eine kleine Menge käufliches Emulsin und einen Tropfen Toluol

hinzu und läßt die Mischung 24 Stunden bei einer Temperatur von etwa 38° stehen. Der p_H -Wert der Lösung soll etwa bei 4 bis 5 liegen. Die Mischung zeigt bei Anwesenheit von Raffinose schon nach wenigen Stunden infolge des Auftretens von Galaktose Reduktion. Das Emulsin muß vorher daraufhin geprüft werden, ob seine wässrige Lösung nicht schon allein reduzierend wirkt.

Die quantitative Bestimmung der Raffinose im Gemisch mit Rohrzucker erfolgt auf polarimetrischem Wege. Bei Gegenwart weiterer Zucker muß die polarimetrische Methode häufig mit der Kupferbestimmung vor und nach Inversion kombiniert werden. Das Nähere hierüber findet sich im analytischen Teil.

Melezitose

Die Melezitose ist ebenso wie die Raffinose als Derivat des Rohrzuckers aufzufassen, und zwar ist in den Fructoseteil ein weiterer Glucoserest in α -glucosidischer Bindung eingetreten. Unter dem Einfluß von verdünnten Säuren tritt eine Lösung der Rohrzuckerbindung ein, und die Melezitose zerfällt in Glucose und Turanose, das einzige Disaccharid mit reduzierendem Fructosecarbonyl. Mit starken Säuren tritt völliger Zerfall in 2 Mol Glucose und 1 Mol Fructose ein. Von Enzymen ist nur die α -Glucosidase zur Spaltung befähigt, die ebenfalls einen vollständigen Zerfall in die drei Monosaccharidkomponenten bewirkt, da sich beide Glucosen in α -Bindung befinden. Als Beimengung des Rohrzuckers in der Zuckerrübe oder im Zuckerrohr hat sich die Melezitose trotz ihrer nahen Verwandtschaft zum Rohrzucker bisher nicht nachweisen lassen. Dagegen findet sich der Zucker in den Ausschwitzungen einer Reihe von Bäumen. Zur Darstellung eignen sich besonders Turkestanmanna oder die Manna der Douglastanne. Man extrahiert sie mit Wasser oder Alkohol. Die Melezitose kristallisiert in rhombischen Nadeln als Hydrat $C_{18}H_{32}O_{16} + 2 H_2O$. Die spezifische Drehung beträgt $[\alpha]_D + 88,2^{\circ}$. Zur Erkennung des Zuckers eignet sich am besten sein Verhalten gegenüber dem Enzym α -Glucosidase.

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 vier 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 Zuckergehalts 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 Gewichts 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 der Lösung selbstverständlich ebenfalls beeinflussen.

Ähnlich liegen die Verhältnisse beim dritten, dem refraktometrischen Verfahren, doch bietet dieses bei der Untersuchung bestimmter Substanzen, deren Zusammensetzung annähernd bekannt ist, den Vorteil, daß mit sehr geringen Mengen eine schnelle und einwandfreie Ermittlung des gesamten Gehalts an Trockensubstanz ermöglicht wird.

Das vierte, das Inversionsverfahren, erfordert beim Rohrzucker zunächst eine 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 Drehungsbetrage dieser Flüssigkeit den gesuchten Zuckergehalt durch Rechnung (optisches Inversionsverfahren), oder man ermittelt die nach Zusatz einer alkalischen Kupferlösung beim Kochen sich ausscheidende Menge Kupferoxydul, welche bei Einhaltung bestimmter Bedingungen der vorhanden gewesenen Zuckermenge gleichwertig ist — mittels Wägung (Gewichtsverfahren) oder mittels Meßflüssigkeiten, wie Permanganat-, Thiosulfat-, Jodlösung (Restmessungen und direkte Messungen) —, oder endlich, man mißt, wieviel von der invertierten Zuckerlösung erforderlich ist, um eine gewisse Menge der alkalischen Kupferlösung von bestimmtem, vorher festgestelltem Wirkungswert vollständig zu zersetzen (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.

Aus Zweckmäßigkeitsgründen folgt zunächst die Beschreibung des refraktometrischen Verfahrens.

1. Refraktometrisches Verfahren

Grundlagen. Fällt ein Lichtstrahl auf die Grenzfläche zweier Körper, so wird er teilweise zurückgeworfen (reflektiert), teilweise gebrochen, derart, daß einfallender, reflektierter und gebrochener Strahl in einer Ebene liegen und daß der Einfallswinkel EOI (Abb. 4) zwischen einfallendem Strahl EO

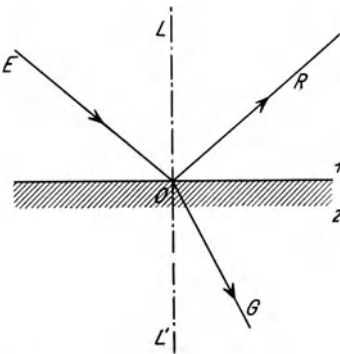


Abb. 4

Reflexion und Brechung des Lichtes

E einfallender, R reflektierter, G gebrochener Strahl

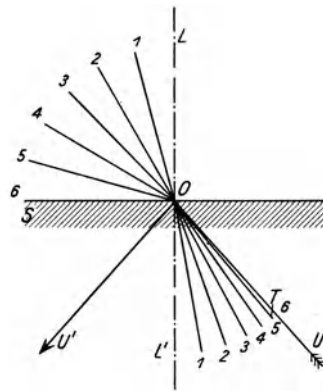


Abb. 5

Darstellung des Brechungsgesetzes

O U Grenzwinkel der Totalreflexion

und Einfallslot LO gleich dem Reflexionswinkel LOR ist. Der Winkel, den der gebrochene Strahl mit dem Lot bildet, hängt ab vom Einfallswinkel, ferner von der Beschaffenheit der an der Grenzfläche zusammenstoßenden Substanzen. Setzt der Stoff 2 dem Fortschreiten des Lichtes größeren Widerstand entgegen als der Stoff 1, ist also die zweite Substanz optisch dichter, so ist der Brechungswinkel $L'OG$ kleiner als der Einfallswinkel. Als Maß der optischen Dichte dient die Brechungszahl n (auch als Brechungsindex, Brechungsexponent bezeichnet), deren Wert bei einfachen Körpern durch die chemische Zusammensetzung, bei Lösungen durch diejenige von Lösungsmittel und gelöster Substanz und durch das Mischungsverhältnis gegeben ist. Die Brechungszahl für Luft unterscheidet sich nur wenig von der des luftleeren Raumes und kann mit 1 angenommen werden. Für Glas gilt je nach der Zusammensetzung (Kron- oder Flintglas) ein Wert zwischen $n = 1,5$ und $1,8$, für Wasser etwa $1,33$.

Läßt man nun beim Übergang von einem dünneren zu einem dichteren Medium den Einfallswinkel von 0 bis 90° wachsen (Abb. 5), so liegen die mit den gleichen Ziffern gekennzeichneten gebrochenen Strahlen innerhalb eines

kleineren Winkelgebietes $L'OT$, und bei Umkehrung der Strahlenrichtung erfüllen die aus dem Winkelraum $L'OT$ kommenden Strahlen den ganzen Bereich von L bis S . Der zu TO gehörende gebrochene Strahl verläuft längs der Grenze, und Strahlen von größerer Neigung, wie etwa UO , können nicht mehr in Luft gebrochen werden: sie werden vollständig (total) reflektiert. Der Winkel $L'OT$ heißt daher der Grenzwinkel der Totalreflexion. Beim Übergang von gewöhnlicher zu totaler Reflexion tritt eine sehr starke Helligkeitsänderung auf, die die Richtung des Grenzstrahles in einfacher Weise festzulegen gestattet.

A. Allgemeiner Aufbau

Um die Brechungszahl n eines Stoffes zu bestimmen, genügt es also, wenn man den Grenzwinkel der Totalreflexion mißt. Hierzu benutzt man Apparate, die als Refraktometer (oder Reflektometer) bezeichnet werden. Der allgemeine Aufbau ist in Abb. 6 wiedergegeben.

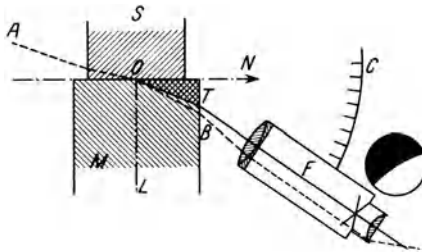


Abb. 6. Schematische Anordnung für ein Refraktometer
M Meßprisma, *F* Fernrohr, *S* zu untersuchende Substanz

Die zu untersuchende Substanz S , meist eine Flüssigkeit, wird auf das aus Glas von bekannter Brechungszahl bestehende Meßprisma M (s. Abb. 6) aufgebracht und von der Seite beleuchtet. Die streifend, d. h. längs der ebenen Begrenzungsfläche einfallenden Lichtstrahlen bilden nach dem Eintritt in das Meßprisma mit dem Einfallslot einen Winkel, der gleich dem Grenzwinkel der Totalreflexion ist; Bedingung für die Möglichkeit des Eintritts der Strahlen in das Prisma M ist, daß dessen Brechungszahl größer ist als die der zu untersuchenden Flüssigkeit. Schräg einfallende Strahlen, wie AO , bilden nach der Brechung einen kleineren Winkel mit dem Lot und erfüllen den Winkelraum zwischen OT und OL , während größere Brechungswinkel unmöglich sind und daher der Raum zwischen ON und OT lichtleer ist. An der zweiten Fläche werden die Strahlen (bei B und T) gebrochen und erleiden dadurch nochmals eine Richtungsänderung, die bei der Ermittlung der Brechungszahl berücksichtigt werden muß. Die aus M austretenden Strahlen gelangen dann in das Objektiv O des Beobachtungsfernrohres F , in dessen Fadenkreuzebene alle unter sich parallelen Strahlen zu Bildpunkten vereinigt werden. Jedem

Punkt entspricht eine bestimmte Strahlrichtung, und zwar gehören zu den Punkten der unteren Hälfte Strahlen, deren Brechungswinkel kleiner ist als der Grenzwinkel der Totalreflexion, zu den Punkten der oberen Hälfte Strahlen, deren Neigung gegen das Lot OL größer ist als der Grenzwinkel, wenn der Grenzstrahl selbst parallel der optischen Achse des Fernrohres verläuft. Der untere Teil des Gesichtsfeldes erscheint daher hell, der obere dunkel, wobei die Grenze zwischen hell und dunkel schwach gekrümmt ist. Die Einstellung des Fernrohres ist an einer Skala abzulesen, die entweder nach Winkeln oder nach Brechungszahlen, in besonderen Fällen auch nach Prozentgehalten geteilt ist.

Die angedeutete Form des Pulfrichschen Refraktometers kann sowohl für Flüssigkeiten als auch für feste Körper benutzt werden, wenn diese eine ebene Fläche aufweisen. Im letzteren Falle bringt man, um optischen Kontakt zu erzielen, zwischen Körper und Meßprisma einen Tropfen einer hochbrechenden Flüssigkeit (meist Monobromnaphthalin).

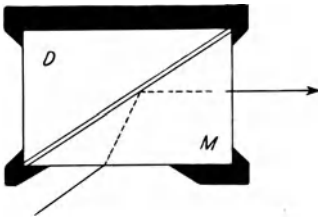


Abb. 7. Meßprisma für Refraktometer mit Deckprisma

Die zur Herstellung des Prismas verwendete Glassorte und der brechende Winkel des Meßprismas richten sich nach dem gewünschten Meßbereich und der erforderlichen Meßgenauigkeit. Der größte Meßbereich ist praktisch durch die Grenzen 1,32 und 1,74 gegeben, doch ist hier-

bei die Verwendung sehr stark brechenden Glases notwendig, das den Nachteil hat, daß es sehr weich ist und von einer Reihe von Reagenzien stark angegriffen wird. In der Zuckerindustrie kommen für die Untersuchung fast ausschließlich Flüssigkeiten in Frage, deren Brechungszahlen zwischen 1,33 und 1,53 liegen. Dadurch ist es möglich, das Meßprisma aus schwächer brechenden, besser haltbaren Gläsern herzustellen, und man kann außerdem entsprechend dem Abbeschen Vorschlage durch Verwendung eines Deckprismas D (Abb. 7), an dessen Stelle auch eine Deckplatte treten kann, die Flüssigkeit in eine dünne Schicht ausbreiten, die sich dann zwischen den Prismen D und M befindet und damit auch gut gegen Konzentrationsänderungen durch Verdunsten des Lösungsmittels geschützt ist.

Die refraktometrische Bestimmung der Trockensubstanz von Zuckerlösungen erfordert naturgemäß eine genaue Kenntnis der Abhängigkeit der Brechung von der Konzentration, weil man nur so in der Lage ist, aus den ermittelten Brechungszahlen auf den Zuckergehalt zu schließen. Aus den Messungen von Hugh Main, Matthiessen und Schönrock¹⁾ ist zu ent-

¹⁾ Die zuerst von Strohmeyer bearbeitete Bestimmungsmethode ist später von Müller und Stolle, Hugh Main, v. Lippmann und Lange vervollkommen worden; vgl. O. Schönrock, Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1911, Techn. Teil, S. 421; 1914, II, S. 10; 1921, II, S. 417; H. Krüss, ebenda 1920, II, S. 617; H. Schulz, ebenda 1921, II, S. 347.

nehmen, daß zwar der Brechungsindex mit dem Zuckergehalt ansteigt, aber ihm nicht proportional ist.

Für die Änderung des Brechungsindex mit der Konzentration p (Gramm Zucker in 100 g Lösung) findet man:

p	n	p	n
0	1,372 32	50	1,419 94
5	1,381 09	55	1,430 60
10	1,390 22	60	1,441 71
15	1,399 72	65	1,453 22
20	1,409 61	70	1,465 13
25	1,333 02	75	1,477 44
30	1,340 37	80	1,490 12
35	1,347 95	85	1,503 16
40	1,355 78	90	1,516 56
45	1,363 89	95	1,530 26

Diese Zahlen gelten für eine Temperatur von 20° C; für abweichende Temperaturen hat Schönrock Korrektionswerte angegeben, die den Korrektionstabellen zugrunde gelegt sind (s. S. 41—42).

Während bei der älteren Form des Zuckerrefraktometers nur eine nach Trockenprozenten bezifferte Teilung vorhanden war, ist die neue Ausführung unter Beibehaltung des obengenannten Meßbereiches auch noch mit einer im Gesichtsfeld erscheinenden Brechungsquotiententeilung versehen, um auch andere Flüssigkeiten untersuchen zu können, deren Brechungszahlen in denselben Bereich fallen, wie etwa Benzin, Benzol, Spiritus, Salzlösungen usw.

Es muß nun beachtet werden, daß die Brechungszahlen noch von der Wellenlänge (Farbe) des Lichtes abhängig sind. Läßt man also weißes Licht auf die Prismen fallen, so erscheint die Grenze der Totalreflexion farbig gesäumt. Deshalb muß entweder einfarbiges (monochromatisches) Licht verwendet werden¹⁾, oder ein Kompensator, aus zwei gegeneinander drehbaren Zerstreuungsprismen bestehend, der den Farbensaum in eine scharfe farblose Grenze zusammenzieht.

Beschränkt man sich auf die Untersuchung von Zuckerlösungen, so kann man mit einem unveränderlichen Prisma zum Ausgleich der Färbungen an der Grenze auskommen; bei Einbeziehung der obengenannten Flüssigkeiten in den Untersuchungsbereich ist es jedoch notwendig, einen einstellbaren Kompensator zu verwenden.

¹⁾ Soweit nicht besondere Angaben gemacht sind, beziehen sich die angegebenen Werte der Brechungszahlen stets auf das gelbe Licht der Natriumflamme, abgekürzt auch als Na-Licht bezeichnet. Da die im Sonnenspektrum vorhandene Absorptionslinie (Fraunhofersche Linie) D Strahlung von gleicher Wellenlänge darstellt, schreibt man meist, wenn man den Brechungsindex für diese Lichtart eindeutig bezeichnen will, n_D .

B. Besondere Formen der Refraktometer

Die neue Ausführungsform des für die Zucker- (und Öl-) Industrie bestimmten Refraktometers zeigt Abb. 8¹⁾. An dem dosenförmigen Gehäuse, das von einer Säule getragen wird, ist das zur Aufnahme der Probe bestimmte, aufklappbare Doppelprisma fest angebaut. Das Objektiv des Beobachtungs-

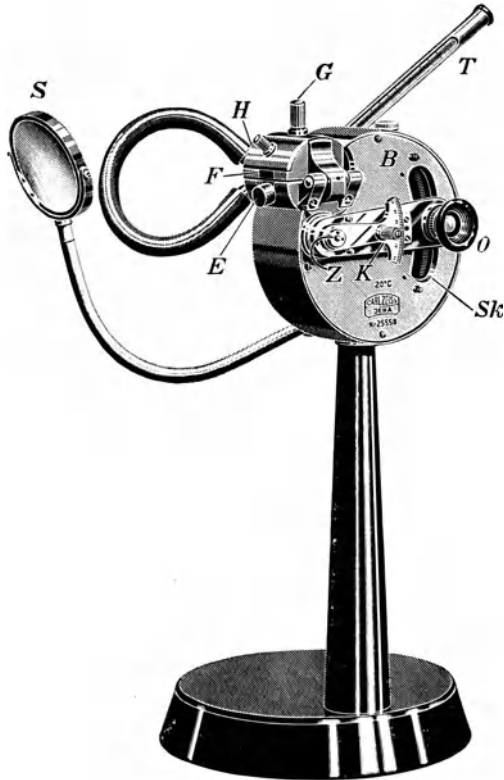


Abb. 8. Zeissches Zuckerrefraktometer

fernrohres befindet sich im Innern der Dose, das Okular *O*, das an einem um die Achse *Z* schwenkbaren Arm befestigt ist, ragt heraus. Der Einblick ist wagerecht.

Mit Hilfe des Spiegels *S* wirft man das von einer hellen Stelle des Himmels oder einer 25- bis 50 kerzigen Glühlampe mit lichtstreuendem Kolben kommende

¹⁾ Neben dem nach Rechnungen von Schönrock, Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1914, Techn. Teil, S. 10, ausgeführten Refraktometer ist auch ein mit unveränderlichem Kompensator versehenes Instrument der Firma Goerz im Handel gewesen, über dessen Bau Schulz, Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1921, Techn. Teil, S. 347, berichtet hat.

Licht in die rechteckige Öffnung F des Prismengehäuses, wenn, wie meist üblich, im durchgehenden Licht beobachtet werden soll. Man klappt nun mit dem Griff G das obere Prisma nach vorn und bringt auf die polierte, für die Füllung wagerecht gestellte Fläche des Meßprismas einige Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit, klappt dann den Prismenkasten wieder zu und bewegt nun das Okular von der tiefsten Stellung (Nullstellung) nach oben, bis in dem Gesichtsfeld die Grenze der Totalreflexion erscheint. Diese ist im allgemeinen bunt gesäumt. Durch Einstellen des Kompensators — Drehen des Hebels K — kann sie farblos gemacht werden. Die Grenzlinie gibt nun, nach Einstellung auf die Mitte der Kreismarke, auf den im Gesichtsfeld befindlichen Skalen Sk rechts Trockensubstanzprozente, links Brechungsindizes. Die Prozentteilung ist von 0 bis 50% in Fünftel, von 50 bis 95% in Zehntel beziffert; die Brechungsindizes können auf eine Einheit der vierten Dezimale geschätzt werden.

Unzureichende Beleuchtung des Gesichtsfeldes kann bei hellen Flüssigkeiten durch Änderung der Spiegelstellung ausgeglichen werden; bei dunklen oder stark getrübbten Säften ist Beobachtung im reflektierten Licht vorzuziehen. Das obere Fenster ist dann zu schließen und durch Schwenken des Spiegels das Licht in die runde Öffnung E zu lenken. Die Helligkeitsverteilung im Gesichtsfeld ist gegenüber der bei durchfallendem Licht vorhandenen umgekehrt.

Für das Zustandekommen einer scharfen Grenzlinie ist es sehr wichtig, daß die Temperaturen von Flüssigkeit und Prismen möglichst gleich sind, ferner daß vor Aufbringen einer neuen Probe eine gründliche Reinigung vorgenommen wird, bei der jedoch mechanische Verletzungen der Fläche des Meßprismas unbedingt zu vermeiden sind, da Kratzer und Risse die Schärfe der Grenzlinie und damit auch die Genauigkeit der Messung vermindern (die Säuberung geschieht am besten mit einem nassen Schwamm und durch darauf folgendes Abtrocknen mit einem weichen Tuch).

Als Normaltemperatur für die Untersuchung von Zuckerlösungen gilt 20° C, für die Tropen 28° C. Weicht die Angabe des Thermometers T von der auf dem Refraktometer eingravierten Normaltemperatur ab, so ist die abgelesene Prozentzahl mit Hilfe einer Korrektions tafel zu berichtigen.

Tabelle 4
Temperaturkorrektion für das Normalmodell, bezogen auf 20° C

Temperatur ° C	Trockensubstanzgehalt in Prozenten									
	5	10	15	20	30	40	50	60	70	75
	Von dem Trockensubstanzgehalt ist abzuziehen									
15	0,25	0,27	0,31	0,33	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

Tabelle 4 (Fortsetzung)

Temperatur ° C	Trockensubstanzgehalt in Prozenten										
	5	10	15	20	30	40	50	60	70	75	
Zu dem Trockensubstanzgehalt ist hinzuzuzählen											
21	0,06	0,07	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	0,14
23	0,18	0,20	0,20	0,21	0,21	0,21	0,23	0,21	0,22	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	0,29
25	0,30	0,32	0,32	0,34	0,36	0,36	0,38	0,36	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	0,44
27	0,43	0,46	0,46	0,48	0,50	0,51	0,55	0,52	0,50	0,51	0,51
28	0,50	0,53	0,53	0,55	0,58	0,59	0,63	0,60	0,57	0,59	0,59
29	0,57	0,60	0,61	0,62	0,66	0,67	0,71	0,68	0,65	0,67	0,67
30	0,64	0,67	0,70	0,71	0,74	0,75	0,80	0,76	0,73	0,75	0,75

Beispiel: Bei 22° C seien gefunden 52 % Trockensubstanz
 Korrektion + 0,15%

Berichtigter Prozentgehalt 52,15% = **52,2%**

Bei 18° C seien gefunden 52 % Trockensubstanz
 Korrektion — 0,16%

Berichtigter Prozentgehalt 51,84% = **51,8%**

Tabelle 5

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

Zwecks Konstanthaltung der Temperatur sind die Prismen in einem Gehäuse eingekittet, durch das ein Wasserstrom geleitet werden kann. Zur Erzeugung desselben benutzt man entweder eine Heizspirale mit vor-

geschaltetem Wasserdruckregulator, ein größeres Vorratsgefäß mit temperiertem Wasser, oder man treibt mittels einer Pumpe einen gegebenenfalls elektrisch erwärmten Wasserstrom durch den Prismenkasten. Bei richtiger Strömungsgeschwindigkeit läßt sich die Temperatur ohne Schwierigkeit längere Zeit auf Bruchteile eines Grades konstant halten, so daß man in der Praxis auf Korrektur der Meßwerte verzichten kann.

Sind sehr zähe Säfte oder sehr dunkle Melassen zu untersuchen, so empfiehlt es sich, die Proben zu verdünnen und durch Umrechnung den Trockensubstanzgehalt zu ermitteln¹⁾.

Von Zeit zu Zeit ist die Justierung der Refraktometer zu prüfen. Dies kann durch Aufbringen von destilliertem Wasser erfolgen; noch besser bedient

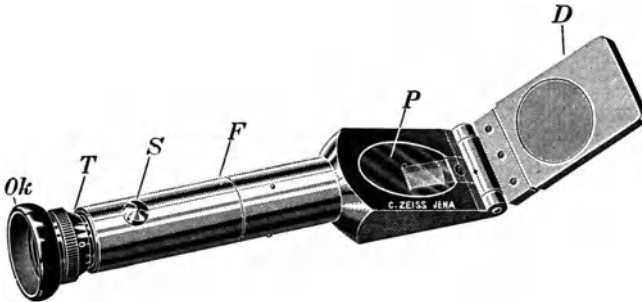


Abb. 9. Handzuckerrefraktometer

man sich eines Kontrollplättchens aus Glas, wie es neuerdings jedem Refraktometer beigegeben wird. Unter Zwischenfügung eines kleinen Tropfens Monobromnaphthalin legt man dieses Plättchen auf die blanke Fläche des Meßprismas und mißt mehrmals den Brechungsindex. Stimmt das Mittel nicht auf 1 oder 2 Einheiten der vierten Dezimale mit dem auf dem Plättchen eingätzten Wert von n_D überein, so stellt man die Skala unter Benutzung eines Vierkantschlüssels nach, den man auf den Vierkant aufsetzt, der durch Abschrauben des oberhalb *B* angedeuteten Verschlußknopfes freigelegt werden kann.

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 verfähre 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% ergeben, so berechnet sich die Trockensubstanz in der unverdünnten Füllmasse wie folgt:

$$100 : 45 = 20,71 : x \quad x = 9,32$$

$$\text{und} \quad 10,25 : 9,32 = 100 : x \quad x = 90,9\%$$

Zur Messung der Konzentration von frischen Rübensäften oder Dünnsäften mit weniger als 30% Trockensubstanz genügt eine einfachere Konstruktion, wie sie in dem Handzuckerrefraktometer (Abb. 9) dargestellt ist. Bei dem geringen Meßbereich dieses Instruments genügt bereits eine einfache Teilung in einem fest mit dem Prisma *P* verbundenen Fernrohr *F*,

um die Bestimmungen ausführen zu können. Bei aufgesetztem Farbglas, das die an sich schon ziemlich scharfe Grenze noch deutlicher hervortreten läßt, sind die Ergebnisse auf etwa 0,2% genau. Zur Justierung dient destilliertes Wasser; die Skala wird durch Drehung bei *S* eingestellt¹⁾. Mit diesem einfachen Instrument ist es leicht, an Ort und Stelle den Trockensubstanzgehalt von Pflanzensäften festzustellen, also während der Wachstumsperiode und unmittelbar vor der Ernte die Rüben zu untersuchen.

Im Gegensatz hierzu ist das Betriebsrefraktometer dazu bestimmt, die Beschaffenheit einer Lösung, die in einem verschlossenen Gefäß siedet oder in einem Rohre vorbeiströmt, zu untersuchen. Insbesondere dient es zur Kontrolle des Kochprozesses, da es jederzeit die Änderung der Konzentration ohne jede Störung des Betriebes zu messen gestattet.

Es besteht aus einem fest mit der Wandung des Vakuumkoch-

apparats verbundenen Teile, der im wesentlichen das Meßprisma *P* (Abb. 10) enthält. Vorgesehen sind ferner ein Spiegel *R* zur Zuführung des Lichtes, sowie ein durch einen Handgriff *H* zu betätigender Wischer *W*, der eine Säuberung der Innenfläche des Meßprismas besorgt. Er ist zu diesem Zwecke mit Wasserzuführung versehen. Die Zuleitung des Spülwassers erfolgt durch den Hahn *Z*, wobei darauf zu achten ist, daß die Temperatur des Wassers nahezu dieselbe

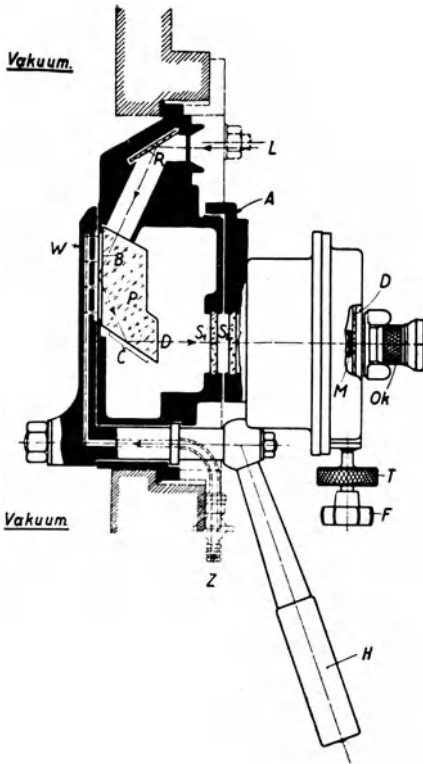


Abb. 10. Schnitt durch den ortsfesten Teil des Zeiss'schen Betriebsrefraktometers

¹⁾ Angaben über Bau und Wirkungsweise eines Handrefraktometers macht Schulz, Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1926, Techn. Teil, S. 25.

ist wie die der Füllmasse, da sonst das Meßprisma infolge von Temperaturdifferenzen leicht zerspringt.

Das Beobachtungsfernrohr mit der Meßskala ist abnehmbar und kann an verschiedenen Stellen benutzt werden (Abb. 11). Abb. 11 a gibt die Einzelteile,

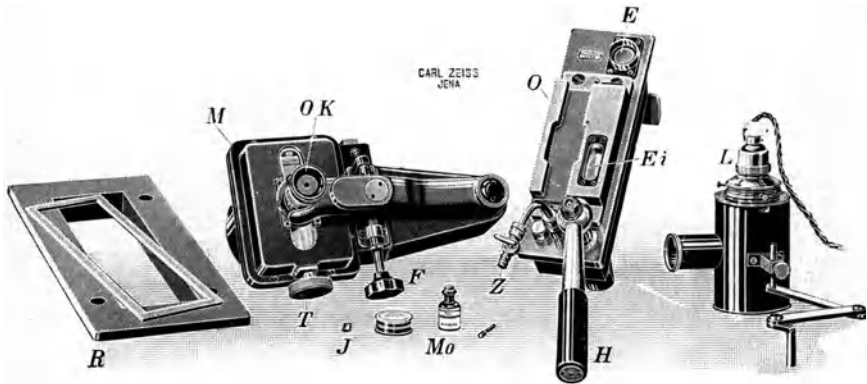


Abb. 11 a. Teile des Zeisschen Betriebsrefraktometers

nämlich den Rahmen *R* zur Befestigung der das Prisma enthaltenden Platte *O* am Kocher, die Meßvorrichtung *M* und die Lampe *L* nebst Justierplatte *J* und einem Fläschchen mit Monobromnaphthalin zum Auflegen des Plättchens. Bestimmbar ist der Trockensubstanzgehalt des Muttersirups von Füllmassen in dem Temperaturbereich von 60 bis 100° C. Die unbedingt notwendigen Temperaturkorrekturen sind im Instrument durch besondere Ausbildung der Meßskalen berücksichtigt. Nachdem durch Ausziehen des Okulars *Ok* die kreisförmige Marke scharf eingestellt ist, dreht man an der Fernrohrschraube *F*, bis die Schattenlinie im Gesichtsfeld erscheint. Dann wird entsprechend dem Stand des in der Nähe der Meßstelle eingebauten Thermometers mittels der Schraube *T* an der Temperaturskala die abgelesene Temperatur eingestellt und die Konzentration auf der Prozentskala ermittelt. Es ist empfehlenswert, mehrere Messungen auszuführen, da bei den zähen Massen örtliche Konzentrationschwankungen auftreten können, besonders gegen Ende des Kochprozesses.

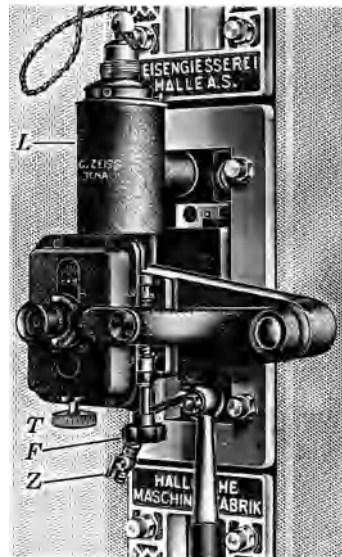


Abb. 11 b

Außenansicht des gebrauchsfertigen, am Kocher angebrachten Zeisschen Betriebsrefraktometers

Neben den beschriebenen Sonderformen der Refraktometer, die den Bedürfnissen der Zuckerfabriken angepaßt sind, können für allgemeine analytische Zwecke noch andere Konstruktionen in Frage kommen. Zur Untersuchung von Milch, Butter und anderen Nahrungsmitteln, Ölen und Fetten sind wesentliche Abänderungen nicht erforderlich, hingegen ist in allen Fällen, wo größere Genauigkeit in Betracht kommt, eine Einschränkung des Meßbereichs zugunsten höherer Genauigkeit unvermeidlich (Reinheit von Reagenzien, Kontrolle von Normallösungen).

Während mit den erstgenannten Instrumenten bei sorgfältiger Arbeit eine Genauigkeit von 1 bis 2 Einheiten der vierten Dezimale erreicht werden kann, ist mittels des Eintauchrefraktometers eine Genauigkeit bis auf etwa 4 Einheiten der fünften Dezimale erreichbar; durch Benutzung auswechselbarer Prismen läßt sich die Einschränkung des Meßbereichs ziemlich ausgleichen¹⁾.

2. Polarisationsverfahren

Das vorstehend erläuterte Reflexionsgesetz gibt nur die Richtung des an der Grenzfläche zweier Körper zurückgeworfenen Strahles, sagt aber nichts darüber aus, welcher Bruchteil der einfallenden Energie reflektiert wird. Aus der Tatsache, daß mit Ausnahme des Falles der Totalreflexion stets ein reflektierter und ein gebrochener Strahl entsteht, ist bereits zu entnehmen, daß im allgemeinen bei Reflexion mit einer merklichen Intensitätsänderung zu rechnen ist, deren Größe vom Einfallswinkel abhängig ist. Stellt man also zwei Glasplatten *A* und *B* (Abb. 12) so hintereinander, daß die von der ersten in der Richtung *bc* zurückgeworfenen Strahlen an *B* nochmals reflektiert werden, so tritt außer der Winkelablenkung auch noch eine merkliche Schwächung des Lichtes auf, die um so größer ist, je kleiner die Einfallswinkel (*abx*) sind. Um möglichst einfache Verhältnisse zu haben und die Wirkung der in das Glas eindringenden Strahlen auszuschließen, fertigt man die Platten aus schwarzem Glase an oder schwärzt die Rückfläche (schwarze Spiegel).

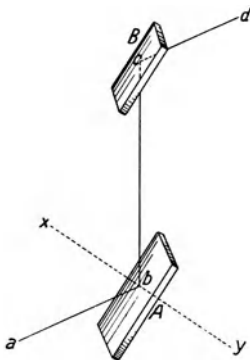


Abb. 12. Polarisation des Lichtes durch Spiegelung

¹⁾ Als Herstellerfirmen für die verschiedenen Arten der Refraktometer kommen in Frage Zeiss-Jena, Askaniawerke-Berlin, Hilger-London, Bellingham und Stanley-London, sowie Spencer Lens Company-Buffalo. Die englischen und amerikanischen Konstruktionen lassen die Anlehnung an deutsche Modelle deutlich erkennen. — Hinsichtlich der Wirkungsweise finden sich nähere Angaben bei F. Löwe, Optische Messungen des Chemikers und des Mediziners, Dresden und Leipzig 1925. Weiterhin ist wichtig B. Wagner, Tabellen zum Eintauchrefraktometer, Sondershausen 1907, und R. Kanthack-J. N. Goldsmith, Tables of Refractive Indices, London 1921.

Weicht der Einfallswinkel von 0 oder 90° ab, so wird man aber außer der durch den Einfallswinkel bedingten Schwächung des vom zweiten Spiegel in Richtung cd ausgehenden Lichtes noch eine Intensitätsänderung bemerken, die von der Stellung der Spiegel gegeneinander abhängig ist. Dreht man nämlich den zweiten Spiegel um den Strahl bc als Achse, so findet man größere Helligkeit, wenn die beiden Spiegel parallel sind, geringere Helligkeit, wenn die durch Strahl und Einfallslot bestimmten Einfallsebenen senkrecht zueinander stehen. Am deutlichsten tritt dieses Verhalten zutage, wenn der Einfallswinkel bei beiden Spiegeln eine (durch den Brechungsindex des Glases bestimmte) Größe von etwa 57° annimmt. In diesem Falle wird bei senkrechter Stellung der Einfallsebenen zueinander der am zweiten Spiegel zurückgeworfene Strahl vollständig ausgelöscht. Der an einem Glasspiegel unter dem Winkel von 57° zurückgeworfene Strahl hat also eine Eigenschaft, die ihn von dem gewöhnlichen (natürlichen) Licht unterscheidet; er ist geradlinig (linear) polarisiert. Den Vorgang selbst bezeichnet man als Polarisation des Lichtes.

Die Möglichkeit der Polarisation des Lichtes ist bedingt durch die Transversalität der Lichtwellen. Die Schwingungen, durch die die Lichtenergie ausgebreitet wird, erfolgen senkrecht zur Fortpflanzungsrichtung, und zwar ist beim natürlichen Licht infolge außerordentlich schnellen Wechsels der Schwingungsrichtungen keine der unendlich vielen Richtungen senkrecht zum Strahl bevorzugt. Durch die Reflexion unter einem bestimmten Winkel wird eine der Schwingungsrichtungen ausgesondert, und zwar diejenige, die senkrecht zur Einfallsebene steht. Die Einfallsebene ist daher auch die Polarisationsebene des Strahles. Sind also die Einfallsebenen parallel, so ist die Intensität des am zweiten Spiegel reflektierten Strahles cd am größten, stehen sie senkrecht aufeinander, so wird vom zweiten Spiegel überhaupt kein Licht zurückgeworfen, woraus sich ergibt, daß bei einer vollständigen Drehung des Spiegels B (um 360°) zweimal Helligkeit (bei 0 und 180°) eintritt und zweimal Auslöschung (bei 90° und 270°).

Die Nachteile einer solchen einfachen, nur aus zwei Spiegeln bestehenden Polarisationsvorrichtung sind die für die Beobachtung lästige Winkelablenkung, die beträchtliche Schwächung des Lichtes (je nach der Art des Glases werden 7 bis 10% des einfallenden Lichtes als polarisiertes zurückgeworfen) und schließlich die Beschränkung auf einen Einfallswinkel. In Meßinstrumenten benutzt man daher an Stelle der Spiegel mit wenigen Ausnahmen Prismen aus kristallisiertem kohlen-sauren Kalk [Kalkspat, Doppelspat¹⁾], die oft zusammenfassend nach dem Erfinder der ersten Ausführungsform als Nicolsche Prismen bezeichnet werden. Ihre Wirkung beruht darauf, daß infolge des regelmäßigen Aufbaues der Kristalle das in einen Kristall eintretende Licht

¹⁾ Der zur Herstellung von Polarisationsprismen benutzte Spat wurde in besonders reiner Beschaffenheit in Island gefunden und wird daher auch heute noch, obwohl jetzt häufig Kalkspat anderer Herkunft verwendet wird, als isländischer Spat bezeichnet.

in zwei senkrecht zueinander polarisierte Bündel zerlegt wird, von denen man eines durch Totalreflexion an einer im Innern des Prismas befindlichen Kittfläche ablenkt und sich so einen Polarisator schafft, der nicht nur das in einer bestimmten Richtung einfallende Licht linear polarisiert, sondern innerhalb eines ausgedehnten Winkelraumes polarisiertes Licht liefert.

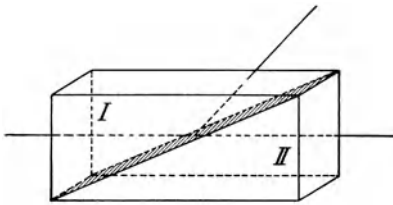


Abb. 13.
Schema eines Polarisationsprismas

Die Bauart eines solchen Polarisationsprismas zeigt Abb. 13. Es besteht aus zwei keilförmigen Stücken I und II, die mit einem geeigneten Kitt zusammengesetzt sind (als Kitt wird meist eingedicktes Leinöl verwendet, seltener Kanadabalsam). Da bei Kalkspat die Brechungs-exponenten für die beiden im Kristall verlaufenden Bündel sehr verschieden sind (1,486 und 1,658) und der

Brechungsindex des Kittes nahezu gleich 1,486 gewählt werden kann, so wird bei geeigneter Neigung der Kittfläche gegen das eintretende Bündel der Strahl, der dem größeren Brechungsindex zugeordnet ist, an der Kittfläche total reflektiert, während der andere in gleicher Richtung wie der einfallende ohne allzu starken Intensitätsverlust linear polarisiert austritt.

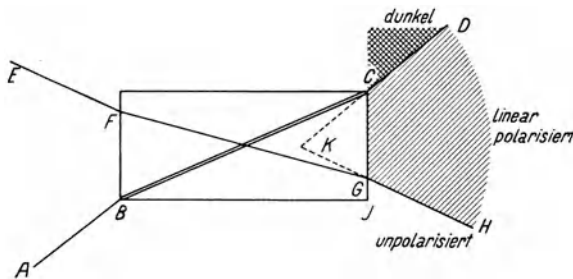


Abb. 14. Gesichtsfeld bei Polarisationsprismen

Läßt man Strahlen verschiedener Neigung einfallen, so sind folgende Fälle zu unterscheiden: 1. Beide aus dem einfallenden Strahl entstehenden linear polarisierten Strahlen (der ordentliche und der außerordentliche) werden an der Kittfläche total reflektiert und treten nicht mehr durch die Fläche CI (Abb. 14) aus. 2. Einer der Strahlen (der außerordentliche) durchsetzt die Kittfläche, der andere wird an ihr total reflektiert, oder 3.: beide werden durchgelassen. Der Übergang von 1 zu 2 ist durch den Strahl $ABCD$, der Übergang von 2 zu 3 ist durch $EFGH$ angedeutet, und demgemäß wird in dem oberhalb CD befindlichen Raum überhaupt kein Licht vorhanden sein, in dem durch die Geraden CD und GH begrenzten Gebiet linear polarisiertes Licht austreten, während unterhalb GH das Licht unpolarisiert ist. Die Größe

des Winkels DKH , die bei geeigneter Lage der Ein- und Austrittsfläche, sowie der Neigung der Kittfläche bis zu 42° anwachsen kann, bestimmt das Gesichtsfeld des Polarisationsprismas, der Durchmesser CI dagegen den Querschnitt der das Prisma verlassenden Bündel, also die Lichtausbeute. Je nach dem Zweck kann Gesichtsfeld und Öffnung der Prismen verändert werden, und man gelangt so zu verschiedenen Formen, die nach den Erfindern als Prismen nach Glan, Glazebroke, Lippich bezeichnet werden¹⁾.

Wie bei der Spiegelanordnung, so sind auch bei der Verwendung von Prismen die Wirkungen der beiden aufeinanderfolgenden Teile zu unterscheiden. Das erste Prisma sondert aus dem natürlichen Licht eine Schwingung aus und wird deshalb als Polarisator bezeichnet, das zweite dient dazu, die Lage der Polarisationsebene festzustellen und heißt Analysator. Auch in diesem Falle ergibt sich bei Drehung des zweiten Prismas, des Analysators, ein Wechsel von Helligkeit und Dunkelheit.

Stellt man den Analysator auf Dunkelheit und bringt zwischen Polarisator und Analysator ein Rohr mit Zuckerlösung, das durch Glasplatten so abgeschlossen ist, daß eine Flüssigkeitsschicht von gleichmäßiger Dicke entsteht, so findet eine Aufhellung statt. Um die Wirkung der Flüssigkeit auszugleichen, muß der Analysator um einen Winkel gedreht werden, der mit der Dicke der Schicht und der Konzentration der Zuckerlösung wächst. Diese Erscheinung nennt man Rotationspolarisation. Stoffe, die die Eigenschaft haben, die Polarisationsebene des Lichtes zu drehen, heißen optisch aktiv. Als Maß des Drehungsvermögens dient der Winkel, um den die Polarisationsebene gedreht wird, wenn das Licht die Einheit der Länge im optisch aktiven Stoff durchsetzt hat, wobei als Einheit bei festen Körpern 1 mm, bei Flüssigkeiten 1 dm gewählt wird. Bei Lösungen ist die Konzentration zu berücksichtigen.

Auch Quarz (Bergkristall) gehört zu den optisch aktiven Körpern. Wegen der starken Drehung dieses Stoffes, die bei 1 mm Dicke für Natriumlicht $[\alpha]_D^{20} = 21,727^\circ$ beträgt, sind in diesem Falle bei Einschaltung einer senkrecht zur Achse geschnittenen Platte lebhaftere Färbungen sichtbar, die durch die verschiedene Drehung für die verschiedenen Farben des Spektrums bedingt sind. Die bei Drehung des Analysators sich zeigende Farbenfolge entspricht derjenigen des Regenbogens; es folgen bei mäßig dicker Platte aufeinander Rot, Gelb, Grün, Blau, Violett. Messende Versuche lassen leicht erkennen, daß Rot am wenigsten, Violett am stärksten abgelenkt wird. Diese Erscheinung,

¹⁾ Eingehende Belehrung über die physikalischen Grundlagen und Gesetze, auf denen die Polarisationsmethode und die Konstruktion der zu ihrer Anwendung erforderlichen Apparate beruht, findet man in dem Werke von H. Landolt, Das optische Drehungsvermögen, Braunschweig 1898, sowie in dem kleineren Buche von H. Schulz, Die Polarisationsapparate und ihre Verwendung, Stuttgart 1919. Eine zusammenfassende Darstellung ist auch in Wien-Harms, Handbuch der Experimentalphysik, Bd. 18, 1928, enthalten.

bei der die im weißen Licht (Sonnenspektrum) enthaltenen, durch verschiedene Farbe unterschiedenen Wellen durch die Drehung der Polarisationssebene voneinander getrennt werden, nennt man die Rotationsdispersion.

Will man das Drehungsvermögen eines Stoffes angeben, so ist es notwendig, auch die Lichtart zu bezeichnen, mit der die Messung ausgeführt worden ist. Meist beziehen sich die Angaben auf das gelbe Natriumlicht (*D*-Licht). Zur Kennzeichnung der Rotationsdispersion muß die Drehung für mindestens zwei Wellenlängen gegeben sein.

Drehungsvermögen und damit zusammenhängend Rotationsdispersion zeigen sehr viele Stoffe, doch kann die Ursache dieses Verhaltens, wie schon die genannten Beispiele zeigen, verschieden sein. Quarz ist nur im kristallisierten Zustande optisch aktiv, bedingt durch die regelmäßige schraubenförmige Anordnung seiner Moleküle, das Kristallgitter, während die optische Aktivität der Zuckerarten eine Folge des molekularen Baues ist und demgemäß auch bei Lösungen sich nachweisen läßt. In manchen Fällen drehen auch noch die Dämpfe die Polarisationssebene des Lichtes. Die durch das Kristallgitter hervorgerufene Aktivität kann sich der molekularen überlagern und zu Besonderheiten bezüglich der Rotationsdispersion führen.

Sowohl beim Quarz als auch bei den Zuckerarten kann die Drehung der Polarisationssebene vom Beobachter aus im Uhrzeigersinne (nach rechts) oder entgegengesetzt der Bewegung des Uhrzeigers (nach links) erfolgen. Den Drehungssinn eines Bergkristallstückes kann man aus den am Kristall sichtbaren Flächen entnehmen; bei den Körpern mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom ist für den Sinn der Drehung die Anordnung der Atome im Molekül maßgebend. So ist bei der Weinsäure und anderen Verbindungen je eine rechts- und eine linksdrehende Form bekannt. Saccharose, d-Glucose, Maltose und Raffinose drehen die Polarisationssebene nach rechts, d-Fruktose und Invertzucker nach links. Der Rechtsdrehung gibt man das Zeichen +, der Linksdrehung das Zeichen —.

Die Größe des Drehungsvermögens gelöster Stoffe hängt ab

- a) vom Lösungsmittel,
- b) von der Dicke der Schicht,
- c) von der Wellenlänge des Lichtes,
- d) von der Temperatur der Lösung.

Da man in der Praxis als Lösungsmittel hauptsächlich Wasser benutzt, die Messungen außerdem nach Möglichkeit stets bei derselben Temperatur (20° C) ausführt, braucht man nur, wie schon oben erwähnt, Dicke und Konzentration in Betracht zu ziehen. Der Einfluß der Schichtdicke ist durch folgende Gesetze gegeben: Der Drehungswinkel wächst mit der Schichtdicke, so daß der Winkel bei 200 mm Dicke doppelt so groß ist wie bei 100 mm Dicke. Durchläuft der Strahl mehrere Schichten nacheinander, so ist die Gesamtdrehung gleich der Summe der durch die einzelnen Schichten hervorgerufenen

Drehungen, wobei Rechtsdrehung positiv, Linksdrehung negativ zu rechnen ist. Für Saccharose und auch die meisten anderen Zuckerarten kann, falls nicht sehr große Genauigkeit angestrebt wird, der Drehungswinkel bei gegebener Schichtdicke der Konzentration proportional gesetzt werden. Eine Lösung von 18 g Saccharose in 100 ccm dreht also nur halb so stark wie eine solche, die in 100 ccm 26 g enthält.

Diese Eigenschaften sind es, welche die Zuckerbestimmung auf optischem Wege ermöglichen. Wenn man 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 der Unterschied in der Größe des Drehungswinkels verschiedener Lösungen, da alle anderen Umstände gleich sind, durch eine Verschiedenheit der Lösungen im Gehalt an optisch aktiver Substanz, also hier an reinem Zucker, hervorgerufen worden sein. Die Apparate geben unmittelbar den Zuckergehalt in Prozenten (Ventzke-Graden, s. S. 72) an.

A. Aufbau der Apparate

Die einfache, vorstehend beschriebene, aus Polarisator, Beobachtungsröhr und Analysator bestehende Anordnung stellt zwar einen in sich vollkommen ausreichenden Polarisationsapparat dar, kann aber trotzdem nicht ohne weiteres verwendet werden, weil die Messungen selbst bei Benutzung einer einfarbigen (monochromatischen) Lichtquelle zu ungenau würden. Um eine hinreichende Genauigkeit erzielen zu können, müssen zwei Bedingungen

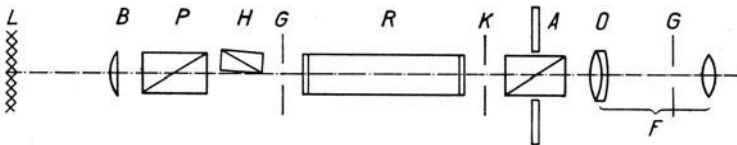


Abb. 15. Optischer Aufbau eines Polarisationsapparates mit drehbarem Analysator

erfüllt sein. Erstens muß der Strahlengang durch Zufügung von Linsen regelmäßig gemacht werden, zweitens muß eine Vorrichtung vorhanden sein, die an Stelle der zeitlich aufeinanderfolgenden Änderungen der Helligkeit beim Drehen des Analysators die gleichzeitig vorhandenen Intensitätsunterschiede zweier räumlich nebeneinander liegender Flächen zu beobachten gestattet.

Demgemäß gestaltet sich der Aufbau eines Polarisationsapparates, wie Abb. 15 zeigt. Vor dem Polarisator *P* befindet sich eine Beleuchtungslinse *B*, die die von der Lichtquelle *L* ausgehenden Strahlen sammelt und ein Bild von *L* in der Ebene der Blende *K* erzeugt. Hinter dem Polarisator *P* ist die Halbschattenvorrichtung *H* angeordnet, deren Ausgestaltung durch den

Zweck des Apparates und die erforderliche Meßgenauigkeit bestimmt wird. Zwischen den Blenden G und K ruht in einer Einlegerinne das zur Aufnahme der Flüssigkeiten bestimmte Rohr R , während hinter dem Analysator A das aus Objektiv und Okular zusammengesetzte Fernrohr F angebracht ist, durch welches dem Auge ein vergrößertes Bild der Blendenöffnung G dargeboten wird. Diese Anordnung bewirkt, daß das Bild der Lichtquelle, das von der Linse B zunächst in der Ebene K entworfen wird, durch die folgenden Linsen O und A in die Pupille des beobachtenden Auges verlegt wird, wodurch erreicht wird, daß die unvermeidlichen Helligkeitsschwankungen der Lichtquelle

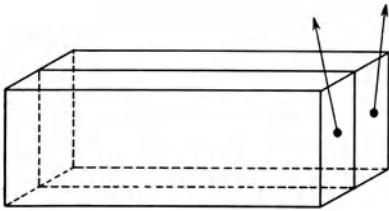


Abb. 15 a
Cornusches Halbschattenprisma

den Helligkeitsunterschied der zu vergleichenden Flächen nicht beeinflussen und überdies das Auge gezwungen wird, während der Messung auf eine bestimmte Ebene sich einzustellen.

Der Halbschattenvorrichtung ist besondere Aufmerksamkeit zu widmen, weil sie die Leistungsfähigkeit eines Apparats in erster Linie bestimmt. Die einfachste Form besteht aus einem Nicolschen Prisma, das in seiner Längsrichtung durchgeschnitten und nach Abschleifen eines Keiles von einer der Hälften wieder verkittet worden ist (Abb. 15 a). Die Polarisationsebenen der beiden aus den Prismenteilen austretenden Bündel bilden also einen bestimmten Winkel, den Halbschattenwinkel, miteinander. Eine einfache Überlegung zeigt, daß es keine Stellung des Analysators gibt, für die beide Hälften vollständig dunkel erscheinen. Dreht man den Analysator so, daß das von der einen Hälfte kommende Licht ausgelöscht ist, so läßt die andere noch einen gewissen Betrag hindurch; bei weiterer Drehung nimmt die Helligkeit des einen, vorher dunklen Feldes zu, die des anderen ab, und ehe das zweite Feld vollkommen dunkel wird, muß man eine Analysatorstellung finden, bei der beide Teile des Gesichtsfeldes gleichmäßig, aber nur verhältnismäßig schwach beleuchtet (halb beschattet) sind. Je stärker diese Beschattung, je geringer also die Helligkeit der Gesichtsfeldhälften ist, desto eher erfolgt der Übergang von vollständiger Dunkelheit des einen Feldes zu vollständiger Dunkelheit des anderen, desto geringer wird daher der mögliche Einstellfehler, vorausgesetzt, daß die Helligkeit ausreicht, um überhaupt noch Unterschiede hervortreten zu lassen. Es ergibt sich hieraus die seltam anmutende Tatsache, daß die Meßgenauigkeit um so größer ist, je dunkler das Feld bei gleicher Beleuchtung beider Gesichtsfeldteile erscheint.

Die eben beschriebene Cornusche Halbschattenvorrichtung leidet darunter, daß die Trennungslinie der beiden Gesichtsfeldteile ziemlich breit ist, und daß der Halbschattenwinkel nicht verändert werden kann. Man verwendet daher häufiger die Laurentsche Konstruktion oder das Lippichsche Halb-

prisma. Erstere besteht aus einer dünnen (etwa 0,3 mm starken) parallel zur Kristallachse geschnittenen Quarzplatte, bei der die für die eine Hälfte des Gesichtsfeldes notwendige Drehung der Polarisationsebene des Lichtes durch die in der Kristallplatte stattfindende Zerlegung in zwei linear polarisierte Strahlenbündel hervorgerufen wird, durch Drehung der Platte jedoch zwischen 0 und 45° eingestellt werden kann. Leider ist diese einfache Vorrichtung nur für einfarbiges Licht verwendbar, weil bei gegebener Dicke der Platte nur für eine Wellenlänge das austretende Licht linear polarisiert ist. Für bessere Apparate, besonders solche, die mit weißem Licht arbeiten, ist das Lippichsche Halbprisma vorzuziehen. Dieses ist ein Kalkspatprisma *H*, dessen Endflächen mit den Längsflächen einen von 90° abweichenden Winkel bilden. Es wird hinter dem eigentlichen Polarisator *P* eingesetzt und so geneigt, daß die Kante *S* (Abb. 16) die Gesichtsfeldteile scharf begrenzt. Bei richtiger Einstellung soll bei Helligkeitsgleichheit der Felder die Trennungslinie voll-

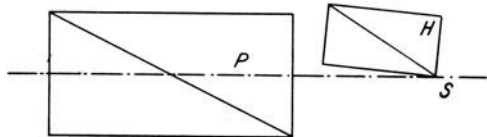


Abb. 16. Zweiteiliger Halbschattenpolarisator

kommen unsichtbar sein. Dieses ist ein Kalkspatprisma *H*, dessen Endflächen mit den Längsflächen einen von 90° abweichenden Winkel bilden. Es wird hinter dem eigentlichen Polarisator *P* eingesetzt und so geneigt, daß die Kante *S* (Abb. 16) die Gesichtsfeldteile scharf begrenzt. Bei richtiger Einstellung soll bei Helligkeitsgleichheit der Felder die Trennungslinie voll-

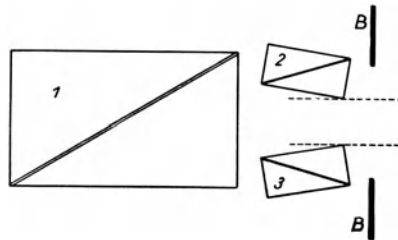


Abb. 17. Dreiteiliger Halbschattenpolarisator

kommen unsichtbar sein. Diese als beste Halbschattenvorrichtung anzusehende Konstruktion gestattet auch eine weitere Unterteilung des Gesichtsfeldes, wodurch die Empfindlichkeit des Apparates noch erhöht werden kann. Apparate mit dreiteiligem Gesichtsfeld enthalten drei Prismen, 1, 2 und 3 (Abb. 17), von denen 2 und 3 gleichmäßig hinter 1 angeordnet sind.

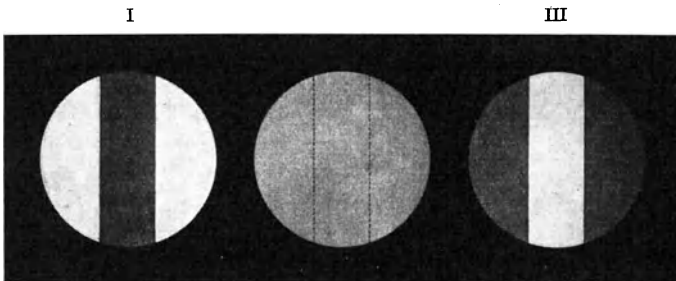


Abb. 17 a

Anblick eines dreiteiligen Halbschattenfeldes bei verschiedenen Analysatorstellungen

kommen unsichtbar sein. Diese als beste Halbschattenvorrichtung anzusehende Konstruktion gestattet auch eine weitere Unterteilung des Gesichtsfeldes, wodurch die Empfindlichkeit des Apparates noch erhöht werden kann. Apparate mit dreiteiligem Gesichtsfeld enthalten drei Prismen, 1, 2 und 3 (Abb. 17), von denen 2 und 3 gleichmäßig hinter 1 angeordnet sind.

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

Steht der Apparat auf dem Nullpunkt (Anfangsstellung), so besitzen alle drei Teile des Gesichtsfeldes gleichmäßige Helligkeit (II); bei der geringsten Veränderung der Einstellung erscheint entweder das Mittelfeld, von dem Prisma 1 gebildet, beschattet, beide Seitenfelder gleichmäßig hell, oder das Mittelfeld ist hell und die Seitenfelder sind merklich dunkler (I und III). Die Einrichtung ermöglicht eine sehr scharfe, gegenüber dem zweiteiligen Gesichtsfeld etwa doppelt so genaue Messung.

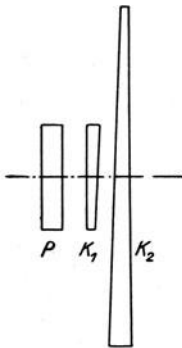


Abb. 18
Anordnung der Keile bei einer einfachen Quarzkeilkompensation

Bei den rein wissenschaftlichen Zwecken dienenden Polarimetern und dem französischen Instrument von Laurent hat man, von unwesentlichen Änderungen abgesehen, den drehbaren Analysator beibehalten. Bei Einfügung eines Rohres mit aktiver Substanz läßt sich dann an einer Kreisteilung der Drehungswinkel in Kreisgraden ablesen. Da dieser aber je nach der Farbe des Lichtes sich ändert, können nur einfarbige, für die Praxis nicht gut geeignete Lichtquellen verwendet werden, und man hat deshalb bei den deutschen Apparaten auch den Analysator festgelegt und mißt an Stelle des Winkels, um den die Polarisations Ebene durch eine Zuckerlösung gedreht wird, die Dicke einer Quarzplatte, deren optisches Drehungsvermögen gleich demjenigen der zu prüfenden Zuckerlösung ist. Quarz hat zwar ein viel stärkeres Drehungsvermögen als Zuckerlösungen, besitzt aber die Eigenschaft, bei gleichem Drehungswinkel die gleiche Farbenzerstreuung hervorzurufen, so daß bei Aufhebung der Drehung für eine Wellenlänge auch diejenige für alle anderen aufgehoben ist. Die noch verbleibenden Drehungsreste sind unerheblich und können, falls nötig, durch Einschaltung eines Filters noch vermindert werden.

Die Aufgabe, eine innerhalb gewisser Grenzen in ihrer Dicke kontinuierlich veränderliche Quarzplatte zu schaffen, ist in der in Abb. 18 angedeuteten Weise gelöst worden. Die Kompensationsvorrichtung besteht aus einer Platte P aus rechtsdrehendem Quarz und zwei Keilen K_1 und K_2 aus linksdrehendem Quarz, die nacheinander vom Licht durchlaufen werden, das vorher Polarisator und Zuckerlösung durchsetzt hat. Die optische Achse der den Kompensator bildenden Teile muß parallel zur Achse des Apparates sein. Für jede beliebige Stellung des langen Keiles K_2 bildet das Keilpaar eine planparallele Platte, deren Dicke veränderlich ist. Bei einer bestimmten Stellung ist die Gesamtdicke der beiden Keile gleich der der Kompensationsplatte P ; in diesem Falle heben sich die Wirkungen von Platte und Keilpaar auf. Ist die Dicke des Keilpaares größer, so überwiegt die Linksdrehung der Keile. Man kann also

bei Verschiebung des langen Keiles zu einer Stellung gelangen, bei der die durch den Kompensator bedingte Drehung derjenigen gleich (aber entgegengesetzt) ist, die die Zuckerlösung erzeugt. Dann ist die durch letztere hervorgerufene Helligkeitsänderung ausgeglichen, und das Gesichtsfeld zeigt wieder das Aussehen, wie es vor Einschaltung der Zuckerlösung sich darbot.

Der Betrag, um den die Dicke durch Verschiebung der Keile vermehrt wurde, entspricht bei gegebener Länge des Rohres dem Zuckergehalt der Lösung, den man an einer mit den Quarzkeilen in Verbindung stehenden Teilung ablesen kann.

Zu diesem Zwecke befindet sich auf der Messingfassung des beweglichen Quarzkeiles K_2 ein längeres geradliniges, mit einer Teilung (Skala) versehenes Metallplättchen fest aufgeschraubt, ferner auf der Fassung oder dem Rahmen

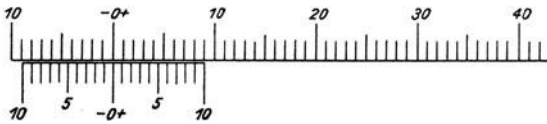


Abb. 19. Nonienablesung: Einstellung auf 0

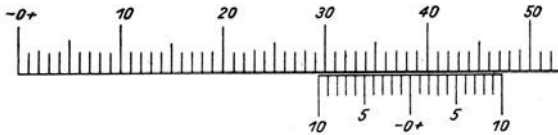


Abb. 20. Nonienablesung: Einstellung auf 38,3

des feststehenden Keiles K_1 ein dicht an die Skala sich anlegendes kürzeres Plättchen, das einen zu der Skala gehörigen, mit „0“ bezeichneten Index und anschließend einen Nonius trägt, einen verjüngten Maßstab, dessen Zufügung es ermöglicht, noch Zehntel (gegebenenfalls auch Zwanzigstel) derjenigen Teile abzulesen, die die Skala zeigt. Bei einem solchen Nonius ist die Länge von 9 Teilen der Skala in 10 gleiche Teile geteilt; jedes Intervall des Nonius ist daher um ein Zehntel kleiner als ein Teilungsintervall der Skala. Der mit „0“ bezeichnete Teilstrich des Nonius gibt die ganzen Skalenteile, derjenige Teilstrich des Nonius, der mit einem Teilstrich der Hauptteilung zusammenfällt, bei dem also die Teilstriche beider Teilungen eine gerade Linie bilden, dient zur Ermittlung der Zehntel. Abb. 19 zeigt die Nullstellung mit zusammenfallenden Nullstrichen beider Teilungen, Abb. 20 die Einstellung 38,3, die man in folgender Weise abliest: Man geht auf der Hauptteilung bis zu dem Strich, der vor dem Nullstrich des Nonius liegt (38) und zählt auf der unteren (der Nonius-) Teilung die Striche bis zu demjenigen, der mit einem Strich der Hauptteilung in gleicher Linie liegt. Ist dies, wie Abb. 20 zeigt, der dritte Strich, so ist der Betrag 38,3, der in diesem Falle als Rechtsdrehung

(„+“) anzusetzen ist. Bei Linksdrehung („—“) werden die links vom Nullpunkt der Nonienteilung liegenden Striche gezählt. (Bei richtiger Einstellung der Teilungen darf zwischen den Enden der Striche kein Raum frei bleiben.)

Bei der einfachen Keilkompensation hat die Hauptteilung nach rechts meist 110 Teilstriche, damit man auch etwas über 100 hinausgehende Drehungen ablesen kann. Nach links wird die Teilung bis zu etwa 35 Teilstrichen fortgesetzt. Sollten stärkere Linksdrehungen zu messen sein, so kann man sich dadurch helfen, daß man außer dem Polarisationsrohr noch eine Quarzplatte von bekanntem Drehvermögen einlegt. Hierdurch verschiebt sich der Nullpunkt um deren Rechtsdrehung, so daß die linke Hälfte der Teilung entsprechend weiter reicht. Über 110° Ventzke hinausreichende Rechtsdrehungen kann man in ähnlicher Weise messen, wenn man eine linksdrehende Quarzplatte einlegt.

Außer der einfachen Keilkompensation findet auch die doppelte Verwendung, bei der die Platte *P* ebenfalls durch zwei Keile gebildet wird. Auch hier ist einer der Keile kurz und fest gelagert, der andere lang und 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. Der Keilwinkel ist bei beiden Anordnungen annähernd 3°.

Während die einfache Quarzkeilkompensation nur gestattet, bei einer einzigen bestimmten Lage des beweglichen Keiles die Drehung Null, also gleichmäßige Helligkeit der Gesichtsfeldteile, einzustellen, kann man durch angemessene Verschiebungen bei der doppelten Keilkompensation 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 Null wird. Man prüft die Richtigkeit des Instruments in sich selbst, indem man die zu den linksdrehenden Keilen des Apparates gehörende Teilung, die als Arbeitsskala bezeichnet wird, nacheinander auf 0, 10, 20, 30 usw. einstellt, und dann beobachtet, ob beim Verschieben des Kontrollkeiles gleichmäßige Helligkeit des Gesichtsfeldes bei genau denselben Teilstrichen der zweiten Skala, der Kontrollskala, auftritt. Abweichungen können bedingt sein entweder durch Ungleichmäßigkeit des Materials (Durchwachungen) oder durch unebene Flächen. Solche wenn auch geringfügige Fehler lassen sich durch Anwendung des Kontrollkeiles in der ganzen Länge von Zehntel zu Zehntel Teilstrich feststellen. Ferner ermöglicht die doppelte Keilkompensation auch eine Beobachtung von Linksdrehungen bis zu 100°. Man muß in solchen Fällen die Arbeitsskala auf 0 einstellen und dann mit der Kontrollskala arbeiten. Das Arbeitsquarzkeilchen vertritt also hier die Stelle der rechtsdrehenden Quarzplatte *P* des einfachen Kompensators. Bei Rechtsdrehungen über 110° Ventzke verfährt man

umgekehrt, indem man die Kontrollskala z. B. auf 30° Ventzke stellt, dann kann man Rechtsdrehungen bis $+140^\circ$ Ventzke ablesen.

Eine besondere Form der Kompensation ist von der Firma Bellingham und Stanley konstruiert worden. Die in diesem Falle nur 2 cm langen Meßkeile sind rund und paarweise miteinander verkittet, wodurch einerseits eine einfachere Justierung ermöglicht, andererseits die Ausscheidung von störenden Verwachsungen erleichtert ist. Bei dieser Ausführung wird ebenso wie bei



Abb. 21. Polarisationsapparat mit einfacher Quarzkeilkompensation und abnehmbarem Oberteil

den von Fric hergestellten Polarimetern die Skala (und der Nonius) nicht auf Metall, sondern auf Glasplatten eingätzt. Der die Keile tragende Rahmen ist nach oben oder seitwärts zur Aufnahme der geteilten Glasplatte verlängert; auch der Nonius befindet sich auf einer Glasplatte. Gegenüber der auf metallischem Träger angebrachten Teilung ist erreicht worden, daß die Wärmeausdehnung auf Meßkeile und Skalenträger gleichmäßiger wirkt und eine bessere Beleuchtung gestattet, die für die Ablesung sehr vorteilhaft wirkt. Eine andere sinnreiche Änderung der Skalenanbringung hat Bruhns¹⁾ angegeben, indem er die Skala auf dem längeren beweglichen Quarzkeil selbst, die Nonienteilung auf dem kurzen feststehenden Keil einätzt. Eine etwaige Veränderlichkeit

¹⁾ Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1899, Techn. Teil, S. 452.

der Skalenteile den Keilen gegenüber ist damit ausgeschlossen. Während der Polarisation sind die den durchsichtigen Quarzkeilen aufgeätzten Teilstriche für das Auge nicht sichtbar; für die Skalenablesung wird eine besondere bildvergrößernde Linsenfolge eingeschaltet, die auf die Ebene der Skala eingestellt ist. Eine besondere Skalenbeleuchtung ist bei dieser Einrichtung nicht erforderlich, weil das durch den Apparat selbst hindurchgehende Licht die Teilung beleuchtet¹⁾.

Die äußere Gestaltung der in der Zuckerindustrie allein gebräuchlichen Halbschattenapparate mit Keilkompensation zeigt Abb. 21 bei einfacher,

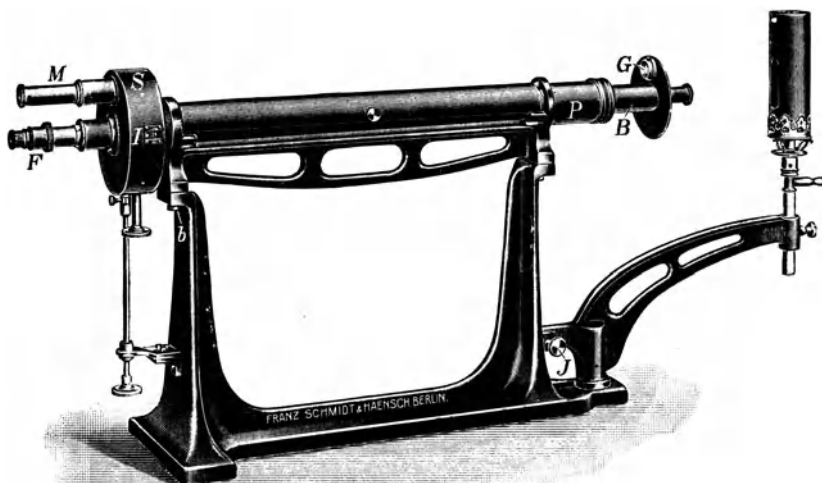


Abb. 22. Polarisationsapparat mit doppelter Quarzkeilkompensation, Lampe am Bockstativ justierbar befestigt

Abb. 22 bei doppelter Keilkompensation. Auf einer kräftigen Säule oder einem Bockstativ befindet sich ein langgestreckter Balken, der an einem Ende Beleuchtungslinse und Polarisator, am anderen Keilkompensation, Analysator, Beobachtungsfernrohr und Ablesevorrichtung trägt, wobei letztere meist aus einem schwach vergrößernden Mikroskop mit geknicktem Strahlengang besteht. Keilkompensation und Analysator befinden sich in dem allseitig verschlossenen Kasten, aus dem das Fernrohr *F*, das Ablesemikroskop *A* und die Kordelschraube *R* zur Verstellung des Maßkeiles herausragen. Oberhalb des Kastens bei *E* (oder im oberen Teile desselben) ist ein Spiegel angebracht,

¹⁾ Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1899, Techn. Teil, S. 895. Nach Bruhns sind bei diesen Apparaten, nachdem für jeden einzelnen durch vergleichende Messungen mit einwandfreien Apparaten eine „Korrekturtafel“ für etwaige Skalenfehler aufgestellt ist, bei ihrer Benutzung alle übrigen Kontrollmaßnahmen überflüssig.

der zur Beleuchtung der im Innern des Kastens befindlichen Skalen dient, indem er Licht von der vor dem Ansatzrohr stehenden Lichtquelle nach unten lenkt. Skala und Nonius lassen sich durch Verstellen des Okulars im Ablesemikroskop für jedes Auge passend einstellen; entsprechend wird das Fernrohr Okular so lange verschoben, bis die Trennungslinie der Gesichtsfeldteile scharf erscheint.

Stellt man den Nullpunkt des Nonius genau auf den Nullpunkt der Skala, so muß beim Hineinsehen in den beleuchteten Apparat das ganze durch die Blende des Polarisators begrenzte Gesichtsfeld gleichmäßig hell erscheinen. Ist eine solche Übereinstimmung nicht vorhanden, so muß der Nullpunkt berichtigt werden.

Zu dem Zwecke stellt man ohne Berücksichtigung der Skala durch Drehen der Kordel *R* auf gleiche Helligkeit der Gesichtsfeldteile ein, legt durch Heraus-schrauben des Verschlusses *X* den zur Verstellung des Nonienträgers dienenden

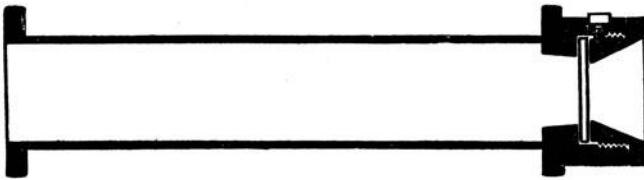


Abb. 23. Normalquarzplatte in vorgeschriebener Fassung

vierkantigen Dorn frei, den man unter gleichzeitiger Beobachtung der Skala vorsichtig (mit Hilfe eines Uhrschlüssels) dreht, bis die Nullstriche beider Teilungen genau zusammenfallen¹⁾.

Anstatt des Nullpunktes kann man auch den abgelesenen Drehungsbetrag berichtigen. Hätte man z. B. gefunden, daß der Apparat bei völliger Gleichheit der Gesichtsfeldteile nicht 0, sondern + 0,2 anzeigt, so würden alle späteren Ablesungen um 0,2 zu hoch ausfallen. Man müßte deshalb in solchem Falle bei den folgenden Zuckeruntersuchungen den gefundenen Drehungsbetrag um 0,2 vermindern; hätte man dagegen eine Abweichung vom Nullpunkt nach links, also etwa — 0,3 statt 0 festgestellt, so würden die später ermittelten Drehungsbeträge um drei Zehntel zu niedrig ausfallen und dementsprechend um ebensoviel vergrößert werden müssen.

Auf richtiges Einstellen des Nullpunktes ist fortlaufend zu achten, ebenso auf ungeänderte Lage des 100-Punktes oder eines ihm naheliegenden Punktes der Skala. Um ersteres zu prüfen, beobachtet man bei üblicher Beleuchtung ohne Beobachtungsröhre mit geschlossenem Deckel; zur Kontrolle des 100-Punktes benutzt man Quarzplatten²⁾ von geeignetem Drehungsvermögen, die in besonderer Fassung in die Rohrhülse eingelegt werden können (Abb. 23).

¹⁾ Eine derartige Korrektur des Apparates sollte im Laboratorium möglichst selten und nur mit äußerster Vorsicht gemacht werden.

²⁾ Laut Protokoll der dritten Versammlung der internationalen Kommission für einheitliche Methoden der Zuckeruntersuchungen, Paris, 24. Juni 1900. Die Platten werden von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geiecht, wenn sie in der vorgeschriebenen Fassung (Abb. 23) gelagert sind.

Das Drehungsvermögen einer solchen „Normalquarzplatte“ — der Drehungswert soll für diese Zwecke zwischen 95 und 100 liegen — wird auf genauen Apparaten festgestellt und auf der Fassung eingraviert. Die Lage der Platte im Apparat soll stets die gleiche sein; eine gut sichtbare Marke ist zu diesem Zwecke stets nach vorn und oben zu legen. Die Platte darf nicht eingeklemmt oder gar eingekittet sein, da sonst infolge Verspannung Fehler auftreten können. Auch die Zwischenpunkte der Skala lassen sich durch Quarzplatten geeigneter Dicke genau kontrollieren, zu welchem Zwecke Plattensätze hergestellt werden, die wegen ihrer Unveränderlichkeit ein

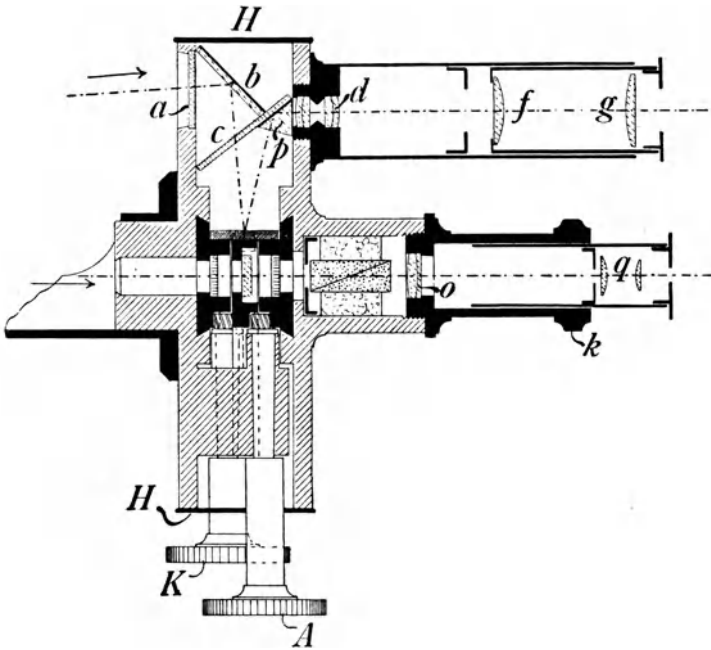


Abb. 24. Querschnitt durch den Kopfteil eines Doppelkeilapparates

vorzügliches Mittel zur einfachen und sicheren Prüfung der Keilapparate sind. Die Dicken dieser Platten werden dabei so gewählt, daß man mit einer möglichst geringen Zahl von Platten möglichst viele Punkte der Skala untersuchen kann.

Auch bei dem Apparat mit doppelter Keilkompensation sind die Quarzkeile in einem staubdichten Gehäuse untergebracht und durch Zahntrieb verschiebbar (Abb. 22). Beleuchtungslinse *B*, Polarisator *P*, Fernrohr *F*, Ablesemikroskop *M* und Justiervorrichtung *I* sind ebenso angeordnet wie beim einfachen Keilapparat. Das in eine Blendscheibe eingelassene Glasprisma *G* dient zur Beleuchtung der Skalen, indem das Licht durch die Scheibe *a* des Gehäuses *H* (Abb. 24) auf den Spiegel *b* geworfen wird, von hier aus durch

die Glasplatte *c* zu den Skalen gelangt und nun durch das Prisma *p* in das aus Objektiv *d* und Okular *f, g* bestehende Ablesemikroskop geleitet wird. Das Bild der Skalen ist in Abb. 24 a angegeben, und zwar für die Einstellungen $-79,3$ und $+99,6^\circ$. Die Skala, die die Bewegung des Arbeitskeiles anzeigt, erscheint in der unteren Hälfte (*A*), die Kontrollskala oben (*K*).

Bei der Benutzung dieser Apparate bemerkt man, daß trotz der Verwendung der Quarzkeile zur Kompensation der Drehung, die durch die Zuckerrücklösung hervorgerufen ist, bei farblosen oder nur sehr schwach gefärbten Lösungen eine schwache Färbungsdifferenz der Gesichtsfeldteile auftritt, die eine sichere Einstellung auf Helligkeitsgleichheit erschwert. Die Erscheinung erklärt sich aus der geringen Verschiedenheit der Rotationsdispersion von Quarz und Zucker; sie kann vermieden werden, wenn man vor der Beleuchtungslinse ein Strahlenfilter einschaltet, am einfachsten in Form eines kurzen, beiderseits mit Deckgläsern und Schraubkappen versehenen Rohres, welches mit einer wässrigen Lösung von Kaliumbichromat gefüllt und in den Rohrstutzen des Polarisatoransatzes eingeschoben ist, wie es Abb. 25 andeutet. (Auch ein gut abgestimmtes Gelatinegelbfilter kann benutzt werden.) Durch Absorption der grünen, blauen und violetten Strahlen und die somit erfolgende Beschränkung auf Rot und Gelb wird die Möglichkeit des Auftretens von Färbungsunterschieden beseitigt.

Nach Schönrock ist für diesen Zweck die Konzentration der Lösung so zu wählen, daß das Produkt aus Konzentration und Schichtdicke (in Zentimetern) den Wert 9 ergibt; ist die Rohrlänge also 1,5 cm, so sind 6 g Kaliumbichromat in 100 ccm zu lösen.

Bei Benutzung dieses Filters verschwinden die Drehungsdifferenzen bei allen Zuckerrücklösungen auch bei verschiedenen Beobachtern, weshalb seine Verwendung bei stärker konzentrierten Zuckerrücklösungen (nach Herzfeld) zwecks Ausschaltung des persönlichen Fehlers unbedingt nötig ist.

Abb. 25 läßt gleichzeitig noch eine Anordnung zur Verbesserung der Beleuchtung erkennen, wie sie von der Firma Schmidt & Haensch eingeführt worden ist. An dem das Bichromatgefäß *Bi* enthaltenden Rohr, das mit dem Flansch *MSt* auf das Polarisatorrohr aufzusetzen ist, befindet sich die Zusatzbeleuchtungsvorrichtung. Durch den Kondensator *C* wird die Lichtquelle *L* zunächst auf der Mattscheibe *M* abgebildet, die ihrerseits dann als Lichtquelle für den Apparat dient und durch die Beleuchtungslinse *Bl* auf der Analytatorblende abgebildet wird, wie es für die richtige Ausleuchtung erforderlich ist. Das Bild auf der Mattscheibe *M* kann man durch ein Fenster beobachten.

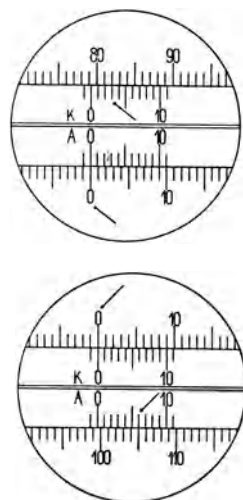


Abb. 24 a. Skalenbild bei Polarisationsapparaten mit doppelter Keilkompensation

Apparat mit beschränkter Skala. Die im vorstehenden beschriebenen Polarisationsapparate dienen zur Untersuchung zuckerhaltiger Stoffe mit beliebigem Prozentgehalt, und die Einteilung ihrer Skala erstreckt sich dementsprechend, wie schon erwähnt,

für rechtsdrehende Stoffe von 0 bis 100 oder etwas darüber, während für die Linksdrehung die Teilung in gleicher Weise vom Nullpunkt aus bis etwa -30 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 erwähnte Ausdehnung der Skala und die dazu erforderliche Länge der immerhin schwierig herzustellenden und daher teuren Quarzkeile überflüssig, so daß sie eine angemessene Kürzung erfahren können.

Auf Vorschlag von Stammer werden derartige „Apparate mit beschränkter Skala“ einerseits für die Untersuchung niedrig polarisierender Stoffe, im besonderen für Rübenuntersuchung, andererseits für Untersuchung hoch polarisierender Zuckerprodukte (Rohzucker, Weißzucker usw.) gebaut.

Die Skala der erstgenannten Apparate besitzt daher eine Teilung von 0 bis 35, die der letzteren von 80 bis 100.

Die polarimetrische Untersuchung von Rüben ist eine Arbeit, die sich in Zuckerfabriken

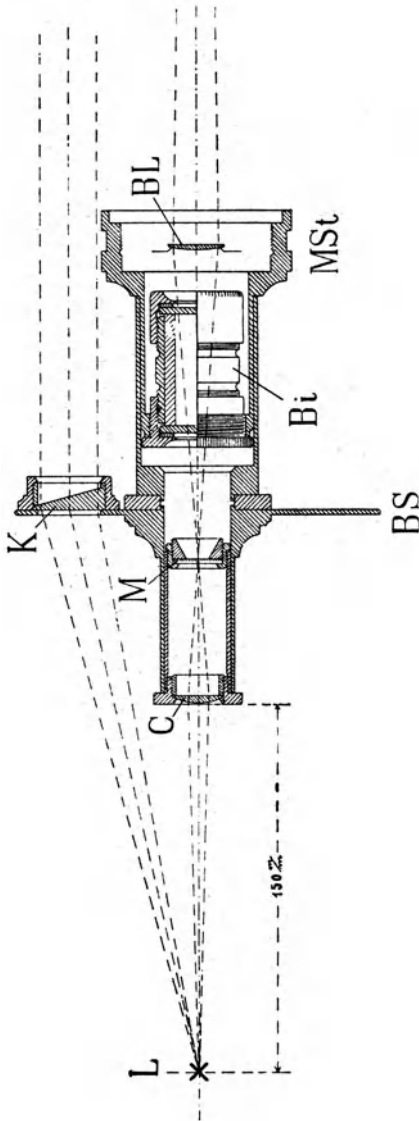


Abb. 25. Beleuchtungsvorrichtung nach Schmidt & Haensch mit zwischengeschalteter Mattscheibe

und Rübensamenzuchtanstalten zu gewissen Zeiten außerordentlich häufig 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 Ablesemikroskops bei Beobachtung der feinen Teilung der Skala und des Nonius leicht ermüden und unsicher werden¹⁾, eine andere Ablesungsvorrichtung angebracht, die groß genug ist, um nach stattgehabter Einstellung auf Gleichheit auch noch Zehntelprozente ohne Zuhilfenahme von Ablesemikroskop und Nonius schnell und sicher mit bloßem Auge feststellen zu können.

Den Vorderteil eines solchen Apparates mit Vergrößerungsskala zeigt Abb. 26. Er besitzt außer der üblichen linearen Skala in Ventzke-Graden eine Kreisteilung, die unmittelbar Zehntel erkennen läßt. Die Vergrößerung wird durch eine Schneckenführung erzielt. Die Einstellung auf Gleichheit der Gesichtsfeldhälften geschieht durch Drehen des Vertikalkreises, welcher zur bequemen Handhabung außen gerändelt oder mit Griffen nach Art eines Steuerades versehen ist. Infolge des großen Umfangs der Scheibe wird die optische Einstellung sicherer als bei dem im allgemeinen kleinen Triebknopf der linearen Skala. Die lineare Skala ist beibehalten worden, um jederzeit die Übereinstimmung beider Teilungen prüfen zu können. Dieser Rüb-

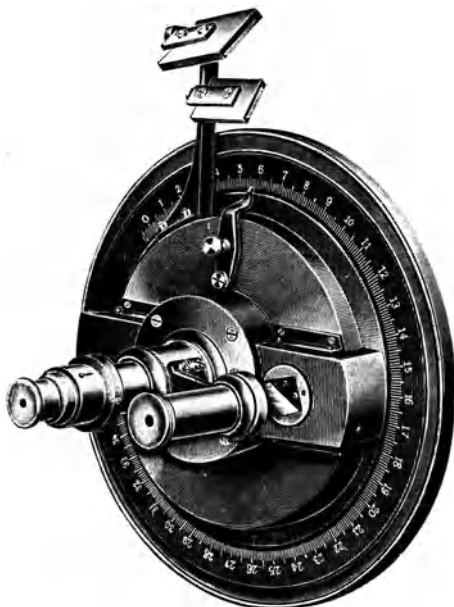


Abb. 26. Kopfteil eines Polarisationsapparates mit Vergrößerungsskala

apparat, dessen optische Einrichtung vollkommen derjenigen des einfachen Keilapparats entspricht, wird für Rohrlängen von 200, 400 und 600 mm gebaut, wird fast ausschließlich auf Bockstativ montiert und mit offener Rohreinlegerinne geliefert, weil für ihn Röhren besonderer Form (s. S. 71) in Frage kommen. Um die Beobachtungen kontrollieren zu können, versieht man zuweilen den Apparat mit einem zweiten Beobachtungs- und Ableserohr, sowie mit doppelter, vergrößerter Teilung auf der Stirnseite und am Rande des großen Vertikalkreises (Apparat nach Bachler, Abb. 27). Für Apparate, in denen hochdrehende Lösungen untersucht werden sollen, sind nur Röhren

¹⁾ Eingehende Untersuchungen über die Ermüdung bei Beobachtungen an Halbschattenapparaten sind von N. Goldstern, Industrielle Psychotechnik 1928, Heft 7, 8 und 10, ausgeführt worden, wobei sich ergeben hat, daß Einschaltung von Pausen nach einer gewissen Zahl von Beobachtungen zu empfehlen ist.

von 400 mm Länge in Gebrauch, und die Teilungen dieser werden entsprechend der hierdurch bedingten größeren Drehung in doppelter Länge ausgeführt.

Die Beleuchtung der Skalen erfolgt in allen Fällen durch Spiegelsysteme, die über den Rand des Vertikalkreises herausragen.

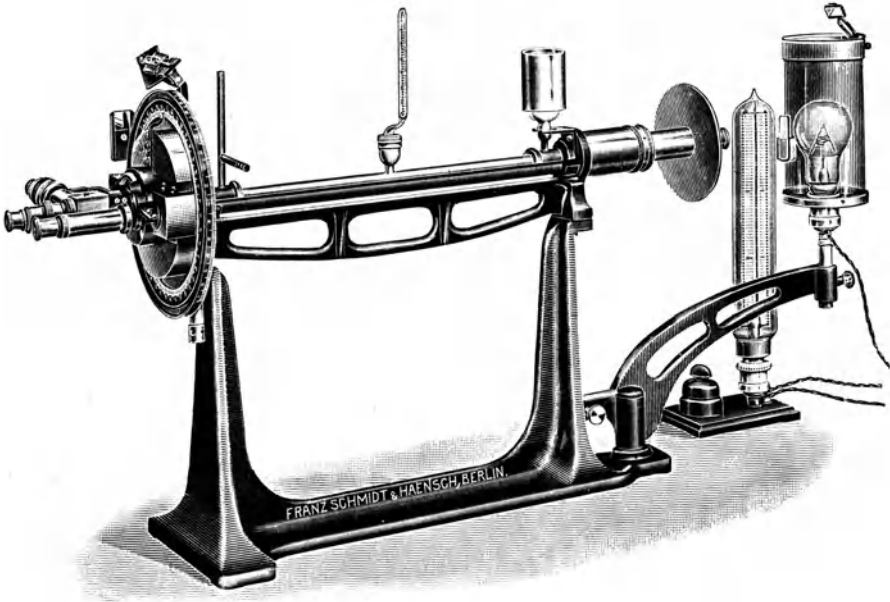
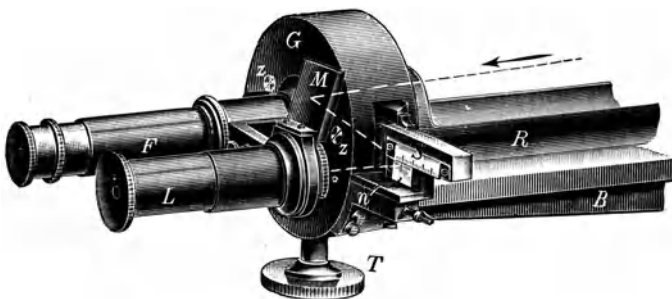


Abb. 27. Polarisationsapparat mit Vergrößerungsskala und Kontrollokular

Als Lichtquelle dient eine nur mit Vorschaltwiderstand zu benutzende Punktlichtlampe, die auf einem schwenkbaren Arm des Bockstativs justierbar befestigt ist. Apparat nach Bachler



Keilkomensation und freiliegender Skala

Für Einzeluntersuchungen genügt eine einfache Skala, wie sie Abb. 28 zeigt. Fernrohr *F* und Ableselupe *L* liegen nebeneinander, die Skala *S* und der Nonius *n* ragen aus dem Gehäuse heraus und erhalten Licht durch den Spiegel *M*, der am Lupenarm befestigt ist.

B. Die Lichtquellen

Die im deutschen Halbschattenapparat benutzten Halbschattenpolarisatoren und die Anwendung der Keilkompensation haben den Vorteil, daß man hinsichtlich der spektralen Zusammensetzung des Lichtes an keine besonderen Bedingungen gebunden ist. Sowohl mit dem gelben homogenen Licht der Natriumlichtflamme, wie mit dem gewöhnlichen weißen Licht der üblichen Lampen sind die Messungen durchführbar. Letzteres ist sogar die Regel, und man benutzt neben den heute vorzugsweise gebrauchten elektrischen Glühlampen noch immer Petroleum-, Spiritus- und Gasbrenner.

Den Polarisationsapparat und die dazugehörige Lampe befestigt man vorteilhaft derartig auf dem Arbeitstisch, daß die gegenseitige Stellung unveränderlich ist. Die Lampe muß nach Höhe und Seite so gestellt werden, daß ihr hellster Teil in der Achse des Apparates sich befindet. Der Abstand zwischen Lichtquelle und Apparat muß ein derartiger sein, daß durch die Beleuchtungslinse ein scharfes Bild der Lichtquelle auf dem Analysator-diaphragma des Apparates entworfen wird. Falls nicht durch eine besondere Vorrichtung (s. S. 62) unabhängig von der Stellung der Lampe richtiger Strahlengang gewährleistet ist, kann man nach Anweisung von Landolt zwecks Aufstellung der Lichtquelle folgendermaßen verfahren. Man hält an das Analysator-diaphragma ein Blättchen weißes Papier und dicht vor die Lichtquelle einen zugespitzten Draht; dann verschiebt man die Lichtquelle mit dem Draht so lange, bis ein scharfes Bild der Drahtspitze auf dem weißen Papier am Analysator-diaphragma hervorgerufen wird. Die so bestimmte Stellung der Lampe zum Apparat hält man dann dauernd fest. Bei diesem Abstand, der je nach Verhältnissen 15 bis 25 cm betragen kann, ist es ausgeschlossen, daß sich der Apparat in unzulässiger Weise erwärmt.

Bei neueren Konstruktionen (s. Abb. 22 und 27) wird die Lampe auf einen fest mit dem Bock verbundenen Arm gesetzt und kann in diesem innerhalb gewisser Grenzen nach Höhe und Seite verstellt werden.

Sämtliche Lampen sind, um störendes Licht vom Auge des Beobachters fernzuhalten, mit einer Abblendvorrichtung zu versehen, die meist aus einem Blendzylinder besteht, der vorn eine Öffnung besitzt, die durch eine einfache Glasplatte, eine Mattscheibe oder ein Filter abgedeckt werden kann. Je weiter der Zylinder ist, desto stärker ist der innerhalb des Zylinders von unten nach oben sich bewegend Luftstrom, um so weniger erwärmt sich also die Wandung, besonders dann, wenn sie aus einem schlecht wärmeleitenden Material, wie Asbest, besteht. Petroleumlampen und einfache Gasbrenner finden nur noch selten Anwendung. Vorzuziehen sind Flachbrenner. Höhere Flächenhelle ergeben Gas- oder Spiritusglühlampen (mit stehendem oder hängendem Strumpf); bei diesen muß unbedingt eine Mattscheibe eingeschaltet werden, weil vorderer und hinterer Teil des Glühstrumpfes nie gleichzeitig auf der Analysatorblende abgebildet werden, die Fäden einer Stelle also stets eine un-

gleichförmige Beleuchtung bewirken. Die äußere Form solcher Lampen zeigen Abb. 29 und 30.

Die größte Flächenhelligkeit und größte Konstanz läßt sich bei elektrischen Glühlampen erzielen, die sowohl für normale Netzspannung (65, 110, 220 Volt)



Abb. 29. Gasglühlampe für Polarisationsapparate



Abb. 30. Spiritusglühlampe für Polarisationsapparate

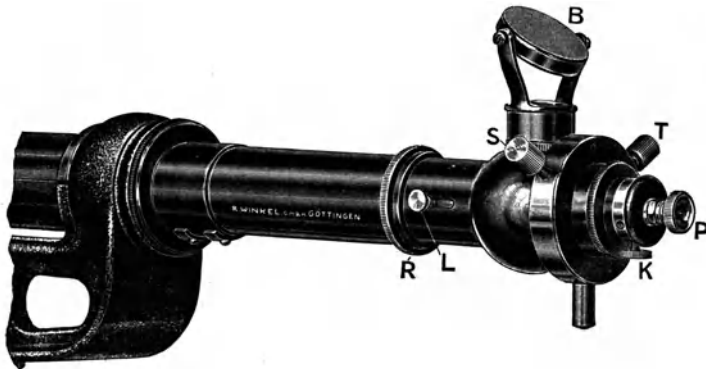


Abb. 31. Beleuchtungseinrichtung für Schwachstrom

als auch für Schwachstrom (6 oder 10 Volt) hergestellt werden. Letztere können wegen ihrer geringen Wärmeentwicklung unmittelbar am Apparat befestigt werden, wie Abb. 31 zeigt. Diese Beleuchtungsvorrichtung, die sowohl von Schmidt und Haensch wie auch von Winkel-Göttingen hergestellt wird, hat einen Anschraubflansch *R*, der zum Befestigen am Polarisatorenteil dient. Die Klemmen *P* und *K* sind für den Stromanschluß bestimmt, die Schrauben *S* und *T* zur Zentrierung des Leuchtfadens. Oberhalb der Lampe befindet sich ein kleiner Spiegel *B* zur Beleuchtung der Skalen.

Neuerdings sind auch Wolframpunktlampen zur Beleuchtung von Polarisationsapparaten verwendet worden. Die geringe Größe der Leuchtfläche, zusammen mit der großen Lichtstärke, machen sie zu einer für Beobachtungen mit kleinem Halbschatten außerordentlich geeigneten Lichtquelle, doch ist ihre Lebensdauer gegenüber gewöhnlichen Metallfadenlampen verhältnismäßig kurz. Sehr empfindlich sind diese Punktlampen gegen Überlastungen, weshalb man unbedingt darauf achten muß, daß der zu ihnen gehörige Widerstand (Abb. 27) benutzt wird.

Azetylenbrenner sind nur dann zu empfehlen, wenn die Inbetriebsetzung anderer Lichtquellen größere Schwierigkeiten bereitet.

C. Die Beobachtungsröhren

Der Bau der am meisten benutzten Polarisationsapparate ist für Beobachtungsröhren von 200 mm Länge bemessen; die Länge der Normalröhre beträgt somit bei diesen Apparaten 200 mm (2 dm).

Neben diesen Normalröhren werden den meisten Instrumenten auch sogenannte „halbe Röhren“ von 100 mm Länge beigegeben, die für die Beobachtung stärker gefärbter Lösungen dienen sollen, wenn sie in „ganzen Röhren“ eine sichere Ablesung wegen zu dunklen Feldes nicht mehr gestatten. Der bei Anwendung solcher Röhren abgelesene Drehungsbetrag ist zu verdoppeln. Ein etwaiger Beobachtungs- oder Ablesungsfehler wird sich natürlich bei der Verdopplung im gleichen Betrage 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“ und „dreifacher“ Länge gebaut. Sie ergeben, da der Betrag der Drehung, wie oben gezeigt, mit der Länge (Dicke) der polarisierenden Schicht wächst, bei Anwendung von Normalgewichtsmengen den doppelten oder dreifachen Drehungsbetrag; die Ergebnisse sind also durch 2 bzw. 3 zu teilen, um den Prozentgehalt zu ermitteln. Für die Untersuchung zuckerarmer Flüssigkeiten sehr geeignet, schließen diese Röhren die Beobachtung auch nur mäßig gefärbter Lösungen ziemlich aus; sie sind wegen ihrer Länge sehr vorsichtig zu behandeln, daher unbequem im Gebrauch und deshalb weniger verbreitet, zumal auch geringe Temperaturunterschiede innerhalb der Röhre schon zu einer störenden Verundeutlichung der Trennungslinie führen können,

wodurch die durch die größere Länge erhöhte Meßgenauigkeit wieder herabgesetzt wird. Andere Rohrlängen kommen für die Zuckerindustrie kaum in Frage.

Die Röhren werden entweder aus Glas mit angekitteten Fassungen aus Messing (seltener aus Hartgummi) oder ganz aus Messing, das innen hochpoliert ist, hergestellt. Um bei letzteren den Angriff durch Säuren zu vermeiden, vergoldet man häufig die Innenwandung. Für gewöhnliche Arbeiten sind die Metallröhren ihrer größeren Haltbarkeit wegen vorzuziehen, ebenso für die Untersuchung alkoholischer Lösungen, da die übliche Aufkittung der Verschlusskappen auf Glasröhren, zu der man Siegellaack verwendet, durch den Alkohol erweicht. Das gleiche gilt auch bei Beobachtung hochtemperierter Flüssigkeiten. Andererseits sind Glasröhren gegen den Angriff von Chemikalien widerstandsfähiger und leichter zu reinigen; ferner sind bei ihnen Temperaturschwankungen von geringerem Einfluß auf das Meßergebnis, weil die Länge der Röhren sich weniger ändert.

Will man diese Nachteile der Metallröhren vermeiden, so umgibt man sie zweckmäßig mit einer Umhüllung, die aus schlecht wärmeleitendem Stoff besteht, z. B. mit einem Gummischlauch, der Schraubengewinde und Verschlusskopf frei läßt und die Reinigung nicht beeinträchtigt.

Der innere Durchmesser der üblichen Beobachtungsröhren beträgt 9 mm, jedenfalls soll er den Durchmesser der Polarisator- und Analysatorblende, die im allgemeinen mit 5 bis 6 mm gewählt werden, um 2 bis 3 mm übersteigen, damit störende Reflexionen an den Rohrwandungen ausgeschaltet werden.

Man hat auch Beobachtungsröhren aus Glas, die an einem Ende eine Erweiterung oder eine kleine Ausbauchung besitzen, um die Luftblasen, die beim Einfüllen entstehen können, aufzunehmen. Bei wagerechter Lage der Röhre im Apparat tritt die Luftblase dann in die Erweiterung und beeinträchtigt das Gesichtsfeld nicht. Bei der geringen Geschicklichkeit, die erforderlich ist, um eine Beobachtungsröhre blasenfrei zu füllen und zu verschließen, sind diese Röhren entbehrlich, zumal für fortlaufende Polarisierung besondere Röhrenformen vorhanden sind (s. weiter unten), bei denen das Neufüllen durch Verdrängung der in der Röhre enthaltenen Flüssigkeit ohne Abnehmen der Verschlusskappen bewerkstelligt wird.

Um bei Verwendung von Glasröhren im Falle eines Bruches die Schraubenfassungen auf jede neue Glasröhre aufsetzen zu können, hat Neumann die Fassungen an ihren Enden konisch erweitert und die Fassungen in zwei Hälften zerschnitten, welche durch einen darüber geschobenen Ring zusammengehalten und nicht aufgekittet werden. Auch das Aufbringen der Verschlusskappen mit Gummidichtungen ist mit Erfolg versucht worden.

Die genaue Übereinstimmung der Rohrlänge mit dem Sollwert ist natürlich von äußerster Wichtigkeit, und bei den mechanischen Hilfsmitteln, wie sie bei 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 (Abb. 32), eines metallenen, mit Millimeterteilung versehenen Meßstabes *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 gestellte 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 weiterhin genau rechtwinklig zur Längsachse liegen. 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. Solcher Fehler verrät sich durch Auf- und Absteigen des Gesichtsfeldes (Schleudern), wenn man während der Beobachtung die in der Rohrhülse liegende Röhre um ihre Längsachse dreht.

Die Endflächen der Röhren bedürfen besonderer Schonung und müssen vor jeder Verletzung sorglich bewahrt werden.

Der Verschluss der Röhren wird auf beiden Seiten durch aufgelegte runde Deckgläser bewirkt, die entweder durch Schraubenköpfe oder durch aufschiebbar, federnde Deckelhülsen, den sogenannten Landoltschen Verschluss, angedrückt werden. Bei französischen Instrumenten ist auch ein Bajonettverschluss gebräuchlich.

Beim Verschluss darf niemals ein scharfes Anpressen der Deckgläser stattfinden. Bei starkem Druck werden sie leicht doppelbrechend und vermögen dann den Drehungsbetrag der eingeschlossenen Flüssigkeit zu beeinflussen. Die Deckgläser sollen zwar dicht schließen, aber nur locker aufliegen, und es müssen die Schraubengewinde mit Rücksicht hierauf leicht und willig aufeinander gehen. Außerdem sind in die Verschlussköpfe elastische, nicht zu dünne Gummiringe eingelegt, die bisweilen zu erneuern und deren richtige Lage zu beachten ist. Hart gewordene oder verschobene Ringe können schiefe Lage der Deckplatten, sowie merkliche Spannungen und damit nicht unerhebliche Fehler hervorrufen.



Abb. 32.
Landoltscher
Längenmesser für
Beobachtungs-
röhre

Aus diesem Grunde ist auch darauf zu achten, daß keine Teile des Gummiringes auf die Fläche des Deckglases hinausgedrängt werden.

Beim Landolt'schen Schiebeverschluß ist ein Pressen der Deckgläser kaum möglich. Trotzdem hat dieser sich nicht recht einbürgern können, vermutlich, weil die Federung nach verhältnismäßig kurzem Gebrauch merklich nachzulassen pflegt.

Die Deckgläser werden aus etwa 2 mm starkem, farblosem, optisch reinem und spannungsfreiem Glase hergestellt, müssen planparallel (Fehler höchstens 5 Winkelminuten) geschliffen sein, leicht in die Verschlußköpfe hineinpassen, frei von Schrammen und Rissen sein und beim Gebrauch rein und trocken gehalten werden.

Es finden sich bisweilen Deckgläser, die den ersten Bedingungen nicht genügen. Man muß deshalb, bevor neue Deckgläser in Gebrauch genommen werden, eine Prüfung vornehmen, indem man nach sorgfältiger Kontrolle des Nullpunktes eine leere Beobachtungsröhre an einer Seite mit dem zu prüfenden Deckglase in vorschriftsmäßiger Weise versieht und bei verschiedenen Lagen der Röhre eine Anzahl von Beobachtungen macht. Es dürfen sich dann bei Nulleinstellung keine Helligkeitsunterschiede im Gesichtsfeld zeigen.

Beim Reinigen der Röhren sind stets beide Verschlußköpfe abzunehmen und nach gründlichem Ausspülen 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.

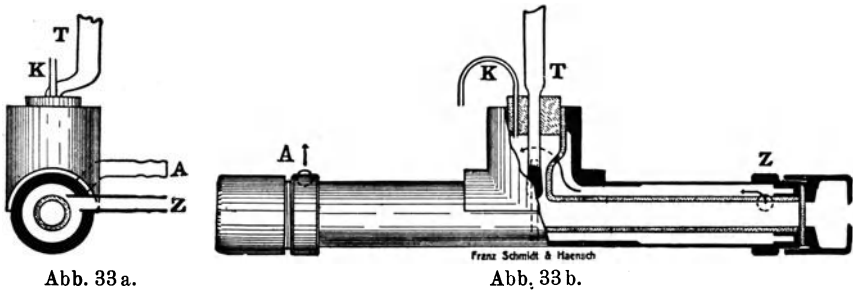
Bei der Untersuchung des Drehungsvermögens invertierter Zuckerlösungen ist die erhebliche Abhängigkeit der Drehung von der Temperatur sehr zu beachten. Man hat daher für diesen Zweck Röhren mit einem Hohlmantel für Wasserumspülung konstruiert (Abb. 93), durch den gleichmäßig temperiertes Wasser geleitet werden kann. Der Mantel umgibt die Röhre in ihrer ganzen Länge (Zufluß *Z* und Abfluß *A*) und umfaßt bei neueren Ausführungsformen auch den angeschmolzenen Thermometertubus, in dem ein auf 0,1° C geteiltes, zweckmäßig zweimal gebogenes Thermometer sich befindet, das die Beleuchtung der Skalen nicht behindert. Die Kapillare *K* dient zum Ausgleich der Volumenänderungen bei Temperaturerhöhung. Mit Quetschhähnen versehene Gummischläuche regeln die Geschwindigkeit des Wasserstromes und ermöglichen innerhalb gewisser Grenzen die Einstellung der Temperatur.

Bei Massenuntersuchungen von Rüben, wie sie einerseits bei Samenzuchtstationen, andererseits bei der Abnahme von Rüben erforderlich sind, benutzt man mit Vorteil die von Pellet angegebene, von Müller verbesserte „Durchflußröhre für ununterbrochene Polarisation“.

An beiden Enden der Röhre, die beim Gebrauch durch die gewöhnlichen Deckgläser und Schraubenköpfe verschlossen wird, sind zwei kleine Rohrstützen angebracht, die zum Zu- und Ablassen der Flüssigkeit dienen, wobei

die neu zugeführte Flüssigkeitsmenge die vorhergehend untersuchte Probe verdrängt (Abb. 34).

Die Röhre wird beim Gebrauch durch eine geeignete Vorrichtung im Rohrlager des Polarisationsapparates befestigt und mit zwei dünnen, nach abwärts gerichteten Gummischläuchen, einem kurzen und einem längeren als Heber wirkenden, versehen. Nachdem bei Beginn der Arbeit die Röhre durch Ansaugen mit Zuckerlösung gefüllt ist, kann man durch Öffnen eines Quetschhahnes diese Rohrfüllung nach ausgeführter Polarisation ablaufen lassen und ohne Unterbrechung eine zweite Lösung nachziehen. Diese füllt



Polarisationsrohr mit Hohlmantel für Wasserumspülung



Abb. 34. Durchflußröhre für ununterbrochene Polarisation

die Röhre, ohne sich mit der durch sie verdrängten Flüssigkeit zu mischen, wird ebenfalls polarisiert und macht einer dritten Lösung Platz, so daß, ohne Wechsel und jedesmalige Reinigung der Röhre, beliebig viele Proben gemessen werden können. Man liest ab, sobald der Apparat ein klares, schlierenfreies Bild zeigt.

Anstatt die Lösungen einzusaugen, kann man auch, wenn auf einen Ansatz ein kleiner Trichter gesetzt wird, die zu untersuchenden Lösungen eingießen. Auf der anderen Seite des Rohres ist dann eine mit Steigrohr versehene Überlauföhre anzubringen.

D. 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 fest-

stehend an, daß die Vermehrung der Gesamtdicke der beiden zusammengehörenden Quarzkeile um 1 mm die drehende Wirkung einer wässerigen Zuckerlösung aufhebe, die bei 200 mm Länge 16,350 g reinen und trockenen Rohrzucker, zu 100,0 ccm bei 17,5° C aufgelöst, enthält.

Dieser Annahme entsprach die Teilung der Skala. Der Raum zwischen dem mit 0 bezeichneten Punkte der letzteren und demjenigen, bei dem nach Einschalten jener Zuckerlösung in 200 mm langer Schicht und nach entsprechender Verschiebung der Quarzkeile das Gesichtsfeld wieder den Zustand zeigte, den es vor Einschaltung der Zuckerlösung besessen, wurde in 100 gleiche Teile geteilt. Jeder Teilstrich der französischen Skala entsprach also einem Gehalt von 0,1635 g chemisch reiner Saccharose in 100 ccm Flüssigkeit oder einem Prozent der abgewogenen und in Lösung gebrachten Substanzmenge. Die Lösung von 16,35 g in 100 ccm nannte man daher die Normallösung, die Gewichtsmenge 16,35 g das Normalgewicht für den mit dieser Skala versehenen Apparat.

Mit dieser Definition war der Nachteil verbunden, daß mit jeder Neubestimmung des Drehungsvermögens des Quarzes eine Änderung der Normallösung verknüpft war. Tatsächlich sind für das Normalgewicht im Laufe der Zeit Werte angegeben worden, die zwischen 16,02 und 16,47 schwankten. Als letzte Angabe ist die im Jahre 1896 vom Kongreß für angewandte Chemie angenommene Größe von 16,29 g zu betrachten, so daß für die französische Skala der Hundertpunkt einer Drehung von 21,67 Kreisgraden entspricht (Laurentsche Skala).

Ventzke, in dem Bestreben, den Gebrauch der damals¹⁾ in den Zuckerfabriken kaum gekannten chemischen Waage zu umgehen, ging von anderen Voraussetzungen aus. Er nahm im Anschluß an frühere Untersuchungsmethoden als Normallösung eine solche, die, bei 17,5° C mit einem Aräometer gespindelt, ein spezifisches Gewicht von 1,1 (genauer 1,11) besaß, und setzte den Hundertpunkt der Skala an diejenige Stelle, an welcher nach Einschaltung dieser Zuckerlösung in 200 mm dicker Schicht und Verschiebung der Quarzkeile der Nullpunkt des Nonius stand, nachdem die Gleichheit der Gesichtsfeldteile 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% Zucker in der untersuchten Substanz an.

Wenn man dann die Polarisation eines beliebigen Zuckers oder Saftes bestimmen wollte, so mußte man von diesem unter Anwendung des Aräometers eine Lösung von dem angegebenen spezifischen Gewicht herstellen und deren Drehung im Apparat beobachten. Die Anwesenheit gelöster Nichtzuckerstoffe, die das spezifische Gewicht ebenfalls, und zwar in anderer Weise als der Zucker, beeinflussen, ließ naturgemäß jede Genauigkeit solcher Bestimmungen bei

1) Journ. f. prakt. Chem. 1842, S. 84; 1843, S. 111.

nicht ganz reinen Lösungen vermissen. Man ging deshalb unter Beibehaltung der Ventzkeschen Skaleneinteilung später zur Gewichtsbestimmung über und setzte auf Grund der Auswertung der Ventzkeschen Normallösung vom angegebenen spezifischen Gewicht als Normalgewicht 26,048 g, in Luft mit Messinggewichten gewogen, fest. Löste man 26,048 g reine, trockene Saccharose mit Wasser zu 100 ccm Flüssigkeit von 17,5° C auf und polarisierte diese Lösung in einem Rohr von 200 mm Länge, so erhielt man den Hundertpunkt der Skala; jeder Teilstrich derselben zeigte somit 0,26048 g in 100 ccm oder 1% Zucker in der abgewogenen Menge Substanz an. Unter „Kubikzentimeter“ wurden, wenigstens in den letzten Jahrzehnten des 19. Jahrhunderts, die sogenannten Mohrschen Kubikzentimeter verstanden¹⁾.

Nach den Beschlüssen der internationalen Chemikerkongresse zu Wien und Paris (1898 und 1900) sind nun aber 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 bisher, 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 Messungen künftig überall + 20° C getragen soll. Dementsprechend müssen auch die Polarisationsapparate für diese Temperatur justiert sein, Untersuchungsräume und Apparate bei ihrer Benutzung diese besitzen und die zu untersuchenden Zuckerlösungen stets bei 20° C hergestellt und untersucht werden.

Den durch diese Vorschriften veränderten Beziehungen zwischen der Einteilung der Ventzke-Skala und dem Betrage des bis dahin gültigen Normalgewichtes 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⁾, da man aus praktischen Gründen von einer Änderung der vorhandenen Polarisationsapparate absehen mußte.

Die Vorschrift zur Herstellung der Lösung des Normalgewichtes der Saccharose 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,

¹⁾ Mohr, Chemisch-analytische Titriermethoden 1886, S. 44 bis 55.

²⁾ Für die angegebenen Beschlüsse kommen in Betracht das Protokoll der dritten Versammlung der internationalen Kommission für einheitliche Methoden der Zuckeruntersuchungen, Paris 1900 (Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1900, S. 357), sowie die Beschlußfassung derselben Kommission zu New York am 12. September 1912 (Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1913, I, S. 29). Über den Einfluß der Änderung der Meßtemperatur auf das Normalgewicht s. Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1899, Techn. Teil, S. 95.

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° Ventzke anzeigen, und jeder Grad der Skala entspricht einem Zuckergehalt der untersuchten Flüssigkeit von 0,2600 g oder einem Prozent der abgewogenen Menge.

Wägt man also von einem beliebigen Zucker oder zuckerhaltigen Stoff unter vorstehend angegebenen Bedingungen 26,000 g ab, löst oder verdünnt zu einem Volumen von 100 wahren Kubikzentimetern Flüssigkeit von + 20° C und bestimmt mittels eines Rohres von 200 mm Länge deren Drehung, so bedeutet die gefundene Zahl, die auf der Skala mit Hilfe 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 einfachen Betrachtung:

Hätte man im Apparat nach vorstehendem Verfahren z. B. bei einem Rohrzucker + 90,5 an der Skala abgelesen, so würden, da ein Teilstrich 0,26 g Zucker, 90,5 Teilstriche mithin 90,5mal 0,26 = 23,530 g Zucker entsprechen; enthalten aber die verwendeten 26,00 g Rohrzucker nur 23,530 g reinen Zucker, so enthalten 100 g:

$$2353,0 : 26,00 = 90,5\%.$$

Will man zur Prüfung der Skala eine genau den Bedingungen entsprechende Normallösung herstellen, so bietet dies ziemlich erhebliche Schwierigkeiten, und man hat daher zur Kontrolle die unveränderlichen Normalquarzplatten eingeführt (s. S. 59). Zur Festlegung des Drehungswertes einer solchen Platte in Ventzke-Graden muß man zunächst wissen, um welchen Winkel die Normallösung wirklich dreht. Für die deutsche Skala gilt der Drehungswert 34,657 Kreisgrade, wenn der optische Schwerpunkt des zur Messung benutzten Natriumlichtes mit 589,3 $\mu\mu$ zugrunde gelegt wird. Nach neueren Versuchen, die im amerikanischen Bureau of Standards ausgeführt worden sind, ist auch der oben angegebene Wert, nach dem noch jetzt in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt die Kennzeichnung der Normalquarzplatten erfolgt, nicht der Definition entsprechend. Die amerikanische Zuckerskala ist durch den Umrechnungsfaktor 34,620° bestimmt, so daß folgende Zahlen gelten:

1° Ventzke	= 0,34657 Kreisgrad
1 Kreisgrad Drehung (für Na-Licht)	= 2,8854° Ventzke
1° Laurent (französische Skala)	= 0,21666 Kreisgrad
1 Kreisgrad	= 4,6155° Laurent
1° Wild	= 0,13284 Kreisgrad
1 Kreisgrad	= 7,5281° Wild
1° S (amerikanische Skala)	= 0,34620 Kreisgrad
1 Kreisgrad	= 2,8885° S

Normalgewichte:

Deutsche und amerikanische Skala ¹⁾ . .	26,00 g
Französische Skala	16,29 g
Wildsche Skala	10,00 g

3. Spezifisches Gewichtsverfahren²⁾

Bei den Untersuchungen der Zuckerfabrikprodukte kommt es meist auf die Bestimmung des spezifischen Gewichts als solchem nicht an, sondern diese Bestimmung dient dazu, um aus dem ermittelten spezifischen Gewicht mit Hilfe von ausgearbeiteten Tabellen die sogenannte scheinbare Trockensubstanz zu finden (s. S. 110 bis 118).

Oft vermeidet man diesen Umweg dadurch, daß die scheinbare Trockensubstanz direkt mittels des Refraktometers oder der Balling-Spindel (s. S. 36 und 99) bestimmt wird. Die hierbei zur Anwendung kommenden Methoden sind jedoch nicht immer anwendbar, und es ist daher wichtig, über die Bestimmung des spezifischen Gewichts und die damit in Zusammenhang stehenden Fragen im klaren zu sein. Es soll daher im folgenden darauf ausführlicher eingegangen werden, um so mehr, als dieser Gegenstand in den in Betracht kommenden Lehrbüchern recht stiefmütterlich behandelt wird, wobei meist noch Ungenauigkeiten und Fehler dazu beitragen, denjenigen zu verwirren, der sich in dieses Gebiet einarbeiten will.

Als Einheit der Masse gilt das in Paris aufbewahrte internationale Platiniridiumkilogramm. Unter Masse eines Körpers können wir sein absolutes Gewicht, d. h. die Summe der Gewichtsstücke, welche dem Körper im luftleeren Raum das Gleichgewicht hält, verstehen³⁾, wobei also der Auftrieb der Luft, der großen Schwankungen unterworfen ist, ausgeschaltet wird.

Als Einheit der Länge gilt das in Paris aufbewahrte internationale Platiniridiummeter bei 0° C, ungefähr der 10millionste Teil des Erdquadranten.

Als Volumeneinheit gilt jenes Volumen, welches von der Masse eines Kilogramms Wasser, also von der Menge Wasser, welche im luftleeren Raum einem Kilogramm das Gleichgewicht halten würde, eingenommen wird, und zwar vom Wasser im Maximum seiner Dichte, also bei + 4° C und unter dem Normaldruck einer Atmosphäre (bei 760 mm Quecksilbersäule, reduziert auf 0° und auf den 45. Breitengrad im Meeresniveau). Hier scheint ein Widerspruch zu liegen: einerseits wird Luftleere gefordert, andererseits ein Normaldruck von einer Atmosphäre. Es verhält sich so: Die Wägung denkt man sich im luftleeren Raum, das Volumen des Wassers aber nicht. Es darf auch nicht

¹⁾ Über die amerikanische Skala und die zu ihrer Begründung ausgeführten Messungen siehe Circular of the Bureau of Standards Nr. 44. Washington 1918.

²⁾ Wir folgen hier im allgemeinen den Ausführungen von Dr. C. Brendel, Über Dichtebestimmungen, Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1923, II, S. 27.

³⁾ Diese Definition ist wissenschaftlich nicht ganz richtig, genügt aber praktischen Anschauungen.

an die Wirkung des Auftriebes der Luft gedacht werden, weil ja die Wägung in den luftleeren Raum verlegt ist, sondern der Zusatz „unter einem Druck einer Atmosphäre“ berücksichtigt nur die Kompressibilität des Wassers, die übrigens ganz verschwindend klein ist. Die Reduzierung auf den 45. Breitergrad im Meeresniveau bezieht sich nur auf den Barometerstand, nicht auf die Wägung, wie öfters angenommen wird. Ein Körper, der am Äquator im luftleeren Raum auf der Waage einem Gewichtsstück das Gleichgewicht hält, tut dies auch an dem Erdpol, obschon das Gewicht des Körpers dort wegen der Abplattung der Erde um $\frac{1}{2}\%$ zugenommen hat, aber das gleiche hat ja auch beim Gewichtsstück stattgefunden. Der Unterschied würde aber bei der Wägung z. B. mit einer Federwaage zum Ausdruck kommen.

Die eben bezeichnete Volumeneinheit (also nicht das Kubikdezimeter) wird Liter genannt. Das Liter wird demnach von der Gewichtseinheit, dem Kilogramm, abgeleitet, das Kubikdezimeter aber von der Maßeinheit, dem Meter. Meßgefäße, wie die chemischen, deren Inhalt nicht ausgemessen, sondern ausgewogen wird, wären demnach eigentlich nicht nach Kubikdezimetern und Kubikzentimetern zu eichen, sondern nach Litern, Dezilitern, Zentilitern zu zeichnen, wie man dies auch oft in der physikalischen Literatur findet. Bis vor kurzem hielt man den Unterschied zwischen der Größe eines Liters und eines Kubikdezimeters keineswegs für unbedeutend, er sollte 40 Milligramm betragen infolge entsprechender Unstimmigkeit des Pariser Kilogramms mit dem Pariser Meter. Neuere Untersuchungen haben jedoch eine fast vollkommene Übereinstimmung ergeben, statt 40 Milligramm nur 27 mg, also $1 \text{ kg} = 1,000027 \text{ Kubikdezimeter Wasser von } 4^{\circ}$, so daß wir die Größe beider Maße als praktisch gleich betrachten können, ebenso wie wir die Dichte und das spezifische Gewicht als in der Größe übereinstimmend annehmen, obschon hierbei ein wesentlicher theoretischer Unterschied vorhanden ist, und benutzen beide Ausdrücke nebeneinander. Wir können dies vorläufig tun, bis der „Ausschuß für Einheiten- und Formelgrößen“ eine genaue Definition für Dichte und spezifisches Gewicht gegeben und endgültig festgelegt haben wird.

Wägungen in der Luft. Da 1 ccm Luft bei mittleren Verhältnissen 0,00121 g wiegt, so wird ein Körper von dem Rauminhalt eines Kubikzentimeters im luftgefüllten Raum um 0,00121 g leichter erscheinen, als er in Wirklichkeit ist. 1 g Messinggewichte nehmen den Raum von $\frac{1}{8,4}$ ccm ein, da Messing 8,4mal schwerer als Wasser ist. 1 g Messinggewichte verdrängt also $\frac{0,00121}{8,4} = 0,00014 \text{ g Luft}$. Bringen wir auf die eine Waagschale einen Körper von dem Rauminhalt 100 ccm und vom spezifischen Gewicht = 1, also z. B. Wasser, so werden hierdurch 0,121 g Luft verdrängt. Auf der anderen Waagschale stehen 100 g Messinggewichte, welche 0,014 g Luft verdrängen. Der beiderseitige Auftrieb hebt sich teilweise auf und es kommt nur der Auftrieb von $0,121 - 0,014 = 0,107 \text{ g}$ zur Wirkung, um welchen Betrag das scheinbare

Gewicht des Körpers in Luft geringer ist als sein absolutes Gewicht in Luftleere. Diesen Betrag von 107 mg werden wir in unseren Ausführungen sehr oft treffen. Nun befindet sich zwar außer den 100 ccm Wasser noch das Wassergefäß auf der Waage, ebenso wie die Gewichte für das Gefäß, wir brauchen aber selbstverständlich eine Korrektion dafür nicht erst anzubringen, weil die Tara in Abzug gebracht wird. Bei dem Arbeiten mit der hydrostatischen Waage ist die Auftriebkorrektion ebenfalls anzubringen, obschon der Senkkörper nicht direkt die Luft verdrängt, sondern indirekt durch die Wasser-Verdrängung. Zur Umrechnung scheinbarer Gewichte in absolute dient folgende Tabelle.

Tabelle 6

Umrechnung einer mit Messinggewichten in Luft ausgeführten Wägung auf den luftleeren Raum

Dichte des Körpers <i>s</i>	Berichtigung <i>k</i>	Dichte des Körpers <i>s</i>	Berichtigung <i>k</i>
0,98	+ 1,08	1,7	+ 0,56
1,00	1,07	1,8	0,52
1,02	1,03	1,9	0,49
1,04	1,01	2,0	0,46
1,06	0,99	2,2	0,40
1,08	0,97	2,4	0,36
1,10	0,95	2,6	0,32
1,15	0,90	2,8	0,29
1,20	0,86	3,0	0,26
1,25	0,82	4,0	0,16
1,30	0,78	5,0	0,10
1,35	0,74	6,0	0,06
1,4	0,71	7,0	0,03
1,5	0,66	8,0	+ 0,01
1,6	0,61	9,0	- 0,01
		22,0	- 0,09

Die Tabelle kann auch ohne weiteres benutzt werden zur Umwandlung absoluter Gewichte in scheinbare. Wegen des geringen Unterschiedes kann als Dichte des Körpers sowohl die wahre als auch die scheinbare hier gültig sein (s. S. 80). Multipliziert man *k* mit dem Betrag der Wägung in Grammen, so erhält man die Korrektion in Milligrammen.

Beispiel: 100 ccm Wasser von 20° C wiegen in Luft 99,716 g. (Tabelle 10.)

Wägungen auf 1 mg genügen bei Dichtebestimmungen vollauf, bei gewöhnlichen Betriebsuntersuchungen auf 5, sogar auf 10 mg. Die ungefähre Dichte ist 1,00, daher laut Tabelle 6 $k = 1,07$. Korrektion daher 100 (abgerundet für 99,716) $\times 1,07 = 107$ mg. Das absolute Gewicht ist also $99,716 + 0,107 = 99,823$ g (Tabelle 10).

Der hier angenommene Wert $\gamma = 0,00121$ für die Dichte der Luft bei mittlerem Luftdruck von mittlerer Temperatur und Feuchtigkeit gilt nur

für Orte geringer Meereshöhe. Für höher gelegene Orte ist die Dichte geringer, so ist z. B. für 800 m Meereshöhe ein mittleres $\gamma = 0,00111$, Tabelle 7, was wohl zu berücksichtigen ist.

Tabelle 7

Werte für die mittlere Dichte der Luft γ in verschiedener Meereshöhe

0 m Meereshöhe, mittleres	$\gamma = 0,00122$
100 m „ „	$\gamma = 0,00121$
200 m „ „	$\gamma = 0,00119$
800 m „ „	$\gamma = 0,00111$

Tabelle 8

Dichte der trockenen atmosphärischen Luft, auf Wasser von 4°C bezogen, abhängig von der Temperatur t und dem Luftdruck H in Millimetern Quecksilber
 $t = ^{\circ}\text{C}$

H	0	5	10	15	20	25	30
700	0,001 191	0,001 170	0,001 149	0,001 129	0,001 110	0,001 091	0,001 073
710	1 208	1 186	1 165	1 145	1 125	1 106	1 088
720	1 225	1 203	1 181	1 161	1 141	1 122	1 103
730	1 242	1 220	1 198	1 177	1 157	1 138	1 119
740	1 259	1 236	1 214	1 193	1 173	1 153	1 134
750	1 276	1 253	1 231	1 209	1 189	1 169	1 149
760	1 293	1 270	1 247	1 226	1 205	1 184	1 165
770	1 310	1 286	1 264	1 242	1 220	1 200	1 180

Beispiel: 1 Liter Wasser von 15°C wiegt, auf den luftleeren Raum reduziert, 999,126 g (Tabelle 9). Daher in Luft von $\gamma = 0,00121$ um $999 \times 1,07 = 1069$ mg weniger, also 998,057 g. Wieviel wiegt dieses Liter in einem 800 m hoch gelegenen Industrieort Thüringens, wo besonders viel Glasgeräte hergestellt und geeicht werden? Dieses Liter muß dort mit 998,148 g in Gleichgewicht gebracht werden, also um 91 mg mehr als im Tale, denn auf der einen Waagschale verdrängen die 1000 ccm 1,11 g Luft (Tabelle 7), auf der anderen Schale verdrängen die Gewichte, welche $\frac{999}{8,4} = 119$ ccm Raum einnehmen, $119 \times 0,00111 = 0,132$ g Luft. Der Auftrieb beträgt also $1,110 - 0,132 = 0,978$ g. Soll das absolute Gewicht dieses Liters 999,126 g betragen, so ist es also dort mit $999,126 - 0,978 = 998,148$ g in Luft in Gleichgewicht zu bringen. Also $998,148 - 998,057 = 0,091$ g mehr als im Tale.

Die Dichte einer Flüssigkeit, oder das spezifische Gewicht, da wir hier auf den Unterschied verzichten, gibt das Verhältnis an, in welchem das Gewicht irgendeines Raumteiles einer Flüssigkeit von der Temperatur t zu

dem Gewicht des gleichen Raumteiles Wasser von der Temperatur t^1 steht. Hätte man stets diese Regel angewendet, wäre viel Unheil in der Literatur verhütet worden.

Wir unterscheiden wahre und scheinbare Dichte, abgekürzt w. D. und sch. D. Spricht man nur von Dichte, so sollte damit stets die wahre gemeint sein. Bei der scheinbaren sollte dies mit erwähnt werden. Leider wird diese Regel oft unbeachtet gelassen und dadurch Veranlassung zu Verwirrungen gegeben.

Die wahre Dichte ist also

$$\frac{\text{Gewicht eines Raumteiles der Flüssigkeit bei der Temperatur } t}{\text{Gewicht desselben Raumteiles Wasser bei der Temperatur } t^1}$$

und zwar beziehen sich beide Wägungen auf den luftleeren Raum. Die scheinbare Dichte, auch scheinbares spezifisches Gewicht genannt, drückt genau dasselbe Verhältnis aus, aber beide Wägungen beziehen sich auf den luft-erfüllten Raum. Oft versteht man unter scheinbarem spezifischen Gewicht die nicht bei der Normaltemperatur des Instruments beobachtete Dichte. Die scheinbare Dichte wird auch öfters Mohrsche Dichte genannt. Wir bleiben aber bei unserer Definition.

Beispiel: Ein Raumteil einer Flüssigkeit von 20° wiegt 130,325 g, derselbe Raumteil Wasser von 4° 99,893 g. Das Verhältnis wird durch den Bruch ausgedrückt $\frac{130,325}{99,893} = 1,30464$. Das Resultat zeigt uns an,

wie oft der Nenner im Zähler enthalten ist, es sagt uns, wievielmals der Zähler größer ist als der Nenner, letzterer als 1, als Einheit genommen, denn $\frac{130,325}{99,893} = \frac{x}{1}$, $x = \frac{130,325 \times 1}{99,893} = 1,30464$. Uner-

läßlich ist hierbei noch die Angabe, ob die Wägungen auf den luft-erfüllten oder luftleeren Raum bezogen sind.

Als Nenner dieses Bruches setzt man stets die Wägungszahl des Wassers ein, und zwar von der Temperatur $+4^{\circ}$ C, aber auch von 15, 17,5, 20° oder irgendeiner anderen Temperatur. Als Zähler setzt man die Wägungszahl der betreffenden Flüssigkeit bei bestimmter Temperatur ein, z. B. 15° , im Zuckerfach jetzt meist 20° . Die Temperaturen sind stets C-Grade. Für die Bezeichnung Dichte oder spezifisches Gewicht finden wir oft die Buchstaben d und s . Der Betrag der Dichte einer Flüssigkeit wird also durch drei Angaben festgelegt: Temperatur der Flüssigkeit, Temperatur des Wassers als Einheit, Medium (Luft oder Luftleere) bei den beiden Wägungen. Fehlt eine der drei Angaben, so hat der Dichteausdruck wissenschaftlich niemals, praktisch selten einen Wert. Für die Bezeichnung der wahren und der scheinbaren Dichte ist in Hinblick auf die Wägung in Luftleere oder in Luft der Zusatz der Zahlen 0 oder 76 empfohlen worden, also z. B. $d\ 20/4^{\circ}$ (0) oder $s\ 20/20^{\circ}$ (76). Nun wird die

Wägung in Luft aber keineswegs immer bei einem Barometerstand von 76 cm vorgenommen. Besser wäre schon der Zusatz V (Vakuum) für die Wägung in Luftleere und A (Atmos) für die Wägung in Luft. Ebenso gut können wir uns der Abkürzungen w. und sch. D. bedienen. Ein großer Fehler wird gemacht, wenn man im Nenner statt des Gewichtes in Gramm das Volumen in Kubikzentimeter einsetzt. Dies ist nur in dem Falle ohne Umrechnung anwendbar, wenn man bei der wahren Dichte sich auf Wasser von 4° bezieht, weil dann die Zahl der Gramme für Luftleerewägung mit der Zahl der Kubikzentimeter zusammenfällt (s. weiter unten).

Also nochmals: 1. w. D. $20/4^{\circ}$ oder 2. sch. D. $20/20^{\circ}$ bedeutet: 1. wievielmals schwerer ein Volumen einer Flüssigkeit bei 20° ist als dasselbe Volumen Wasser von 4° , beide Wägungen auf Luftleere reduziert; 2. wievielmals schwerer ein Volumen einer Flüssigkeit bei 20° ist als dasselbe Volumen Wasser von 20° , beide Wägungen in Luft. Etwas ganz anderes bedeutet die Bezeichnung z. B. 100 ccm $20/4^{\circ}$, die man auf Gefäßen findet. Siehe darüber S. 84. Über Tabelle mit der Bezeichnung w. D. $20/4^{\circ}$ und sch. D. $20/20^{\circ}$ (s. S. 109).

Wie groß ist nun der Unterschied zwischen wahrer und scheinbarer Dichte? Bei Wasser ist er, wie wir später sehen werden, gleich 0. Je konzentrierter die Lösung, desto größer ist der Unterschied und kann bei Zuckertlösungen bis fast 0,1 Bg (= Balling) gehen.

Beispiel: Ein Raumteil einer Flüssigkeit von 20° wiegt in Luft 147,894 g.

Derselbe Raumteil Wasser von 4° 99,893 g. Dann ist die scheinbare

Dichte $\frac{20^{\circ}}{4^{\circ}} = \frac{147,894}{99,893} = 1,48052$. Bei der Umwandlung der Ge-

wichte auf den luftleeren Raum hat man laut Tabelle 6 für den Zähler $148 \times 0,67$ (durch Interpolation) = 99 mg und für den Nenner $100 \times 1,07 = 107$ mg. Die wahre Dichte $20/4^{\circ}$ ist also

$\frac{147,894 + 0,099}{99,893 + 0,107} = \frac{147,993}{100,000} = 1,47993$, was einem Unterschied von 0,09 Bg entspricht.

Viel größer ist der Unterschied der Dichte, die man einerseits auf Wasser von z. B. 20° und andererseits von 4° bezieht, wie wir später sehen werden.

Dichte des Wassers. Da 1 ccm der Raum ist, den 1 g Wasser von 4° in Luftleere gewogen, d. h. richtiger auf Luftleere reduziert, einnimmt, und da die Dichte die Zahl ist, welche angibt, wievielmals ein Körper schwerer ist als Wasser von z. B. 4° , so gibt die wahre Dichte einer Flüssigkeit von der Temperatur t , bezogen auf Wasser von 4° , an, wieviel Gramm 1 ccm dieser Flüssigkeit bei t° im luftleeren Raume wiegt, also die Masse von 1 ccm in Grammgewichten. Da man oft die Dichten des Wassers bei den Temperaturen von 15 bis 24° C genau kennen muß, geben wir sie hier, bezogen auf die Dichte von 4° C, wieder.

Tabelle 9

Wahre Dichte des Wassers bei verschiedenen Temperaturen

Grade C	Zehntelgrade									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
4	1,000000									
15	0,999126	9111	9096	9081	9065	9050	9034	9018	9002	8986
16	8970	8953	8937	8920	8904	8887	8870	8853	8836	8819
17	8801	8784	8766	8749	8731	8713	8695	8677	8659	8640
18	8622	8603	8585	8566	8547	8528	8509	8490	8471	8451
19	8432	8412	8392	8372	8352	8332	8312	8292	8271	8251
20	8230	8210	8189	8168	8147	8126	8105	8083	8062	8040
21	8019	7997	7975	7953	7931	7909	7887	7864	7842	7819
22	7797	7774	7751	7728	7705	7682	7659	7635	7612	7588
23	7565	7541	7517	7493	7469	7445	7421	7396	7372	7347

Es ist dies ein Teil der Tabelle aus dem Handbuch von Domke¹⁾ und ist zusammengestellt aus den Beobachtungsergebnissen von Thiesen, Scheel und Dieselhorst²⁾. Die Zahlen geben an, wievielmals ein gegebener Raumteil Wasser von der betreffenden Temperatur schwerer ist als ein gleicher Raumteil Wasser von 4° C. Gleichzeitig gibt aber die Tabelle auch an, wieviel Gramm 1 cm Wasser der betreffenden Temperatur, auf Luftleere reduziert, wiegt, vorausgesetzt die angenommene Gleichwertigkeit des Kubikzentimeters mit dem Milliliter.

Da bei unseren Ausführungen das Gewicht von 100 cm Wasser der gangbaren Temperaturen, und zwar das Gewicht in Luft und auf Luftleere reduziert, sehr oft gebraucht wird, bringen wir die Tabelle 10, wobei die uns bereits bekannte Zahl 107 mg zur Umwandlung diene.

Tabelle 10
Gewicht des Wassers

° C	100 ccm		50 ccm in Luft *)	1 ccm in Luft *)
	in Luftleere	in Luft *)		
4	100,000 g	99,893 g	49,947 g	0,998 93 g
15	99,913	99,806		
17,5	99,871	99,764	49,858	0,997 16
20	99,823	99,716		

*) Mittleres $\gamma = 0,00121$.

Aus den Zahlen dieser Tabelle ergeben sich die folgenden wahren und scheinbaren Dichten des Wassers von verschiedener Temperatur:

¹⁾ Handbuch der Aräometrie von Domke und Reimerdes, Berlin, Verlag Springer, 1912.

²⁾ Zeitschr. f. Instrumentenkunde 1897, S. 331 und Abhandl. d. Phys.-Techn. Reichsanstalt 4, 32, 1904.

Wahre Dichte		Scheinbare Dichte	
$\frac{4^0}{4^0} = \frac{100,000}{100,000} = 1,000\ 00$		$\frac{4^0}{4^0} = \frac{99,893}{99,893} = 1,000\ 00$	
$\frac{15^0}{4^0} = \frac{99,913}{100,000} = 0,999\ 13$		$\frac{15^0}{4^0} = \frac{99,806}{99,893} = 0,999\ 13$	
$\frac{20^0}{4^0} = \frac{99,823}{100,000} = 0,998\ 23$		$\frac{20^0}{4^0} = \frac{99,716}{99,893} = 0,998\ 23$	
$\frac{15^0}{15^0} = \frac{99,913}{99,913} = 1,000\ 00$		$\frac{15^0}{15^0} = \frac{99,806}{99,806} = 1,000\ 00$	
$\frac{17,5^0}{17,5^0} = \frac{99,871}{99,871} = 1,000\ 00$		$\frac{17,5^0}{17,5^0} = \frac{99,764}{99,764} = 1,000\ 00$	
$\frac{20^0}{20^0} = \frac{99,823}{99,823} = 1,000\ 00$		$\frac{20^0}{20^0} = \frac{99,716}{99,716} = 1,000\ 00$	

Bei Wasser ist also die wahre Dichte = der scheinbaren.

Oft kommt man in die Lage, sowohl die wahre als auch die scheinbare Dichte, bezogen auf eine Einheit, umzurechnen auf eine andere Einheit.

Beispiel: Die wahre Dichte einer Zuckerlösung bei 20^0 , bezogen auf Wasser von 4^0 , also w. D. $20/4^0$ sei $1,479976$. Solche Lösung ist nach Tabelle 11 eine genau 90%ige. Wie groß ist die wahre und scheinbare Dichte $20/20^0$? Die wahre Dichte der Lösung $20/4^0 = 1,479976$ sagt, daß irgendein Raumteil der Flüssigkeit bei 20^0 $1,479976$ mal schwerer ist als derselbe Raumteil Wasser von 4^0 . Beide Wägungen in Luftleere. 100 ccm Wasser von 4^0 wiegen in Luftleere 100 g, von der Flüssigkeit bei 20^0 also 147,9976 g und ebenfalls 100 ccm Wasser von 20^0 in Luftleere 99,823, Tabelle 10. Die wahre Dichte $20/20^0$ der Flüssigkeit ist also $\frac{147,9976}{99,823} = 1,4826$. Bei der Umwandlung in scheinbare

Dichte haben wir für den Zähler die Korrektion $148 \times 0,67 = 99$ mg, für den Nenner 107 mg, Tabelle 6. Also scheinbare Dichte $\frac{20^0}{20^0} = \frac{147,998 - 0,099}{99,823 - 0,107} = \frac{147,899}{99,716} = 1,4832$, was nach Tabelle 12 genau 90 Bg ausmacht, was die Übereinstimmung der Tabelle 12 mit Tabelle 11 zeigt.

Beispiel: 50 ccm einer Flüssigkeit wiegen bei $18,6^0$ in Luft 49,091 g. Wie groß ist die scheinbare und wahre Dichte bei $18,6^0$, bezogen auf Wasser von 4^0 und auf 20^0 ? 50 ccm Wasser von 4^0 wiegen in Luft 50 minus $50 \times 1,07 = 53$ mg, also 49,947 g (Tabelle 10), 50 ccm Wasser von 20^0 in Luft $50 \times 0,99823 = 49,911$ minus 53 mg = 49,858 g, daher

$$\begin{aligned} \text{scheinbare Dichte } \frac{18,6^0}{4^0} &= \frac{49,091}{49,947} = 0,982\ 86, \\ \text{„ „ } \frac{18,6^0}{20^0} &= \frac{49,091}{49,858} = 0,984\ 62, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{wahre Dichte } \frac{18,6^0}{4^0} &= 49,091 + (49 \times 1,08) = 53 \text{ mg} = \frac{49,144}{50,000} = 0,982 \text{ 88,} \\ \frac{18,6^0}{20^0} &= \frac{49,144}{49,911} = 0,984 \text{ 63.} \end{aligned}$$

Der Unterschied zwischen wahrer und scheinbarer Dichte, bezogen auf Wasser von derselben Temperatur, kommt hier wegen der Nähe der Dichte der Flüssigkeit an 1 wenig zum Ausdruck.

Meßgefäße. Das wahre oder metrische Kubikzentimeter, = ccm = cm³, ist der Raumteil, den 1 g Wasser von 4° C, in Luftleere gewogen, einnimmt. Früher hatte man Geräte, die sich zum Teil in den Laboratorien noch erhalten haben, welche nach Mohrschen Kubikzentimetern geeicht wurden. Das Mohrsche Kubikzentimeter ist der Raum, welcher von 1 g Wasser von Zimmertemperatur (15 bis 20°, meist 17,5°) in Luft mit Messinggewichten gewogen, ausgefüllt wird. 100 Mohrsche ccm Wasser von 17,5° würden in Luftleere 100 + (100 × 1,07 mg) = 100,107 g wiegen. 1 wahres ccm Wasser von 17,5° wiegt in Luftleere 0,998713 g (Tabelle 9), daher nehmen 100,107 g einen Raum

von $\frac{100,107}{0,998713} = 100,235$ wahren ccm ein. Dieselbe Gewichtsmenge (100,107 g

in Luftleere) derselben Substanz (Wasser von 17,5°) nimmt also 100 Mohrsche oder 100,235 wahre ccm ein. Erkundigungen in einigen Handlungen chemischer Glasgeräte haben ergeben, daß Meßgeräte nach Mohrschen Kubikzentimetern noch jetzt bestellt werden. Offiziell ist das Mohrsche Kubikzentimeter abgeschafft, und die Eichämter nehmen die Eichung nur nach wahren Kubikzentimetern vor. Andere Kubikzentimeter, z. B. ein solches, welches 1 g Wasser von 20° C faßt, sind in Vorschlag gebracht worden, man hat jedoch von der Einführung abgesehen.

Da das Auswägen des Gefäßes mit Wasser von 4° in Luftleere große Schwierigkeiten bereiten würde, eicht man die Gefäße in Luft mit Wasser von meist 15° C, in der Zuckerindustrie jetzt nur noch von 20° C. Wollen wir ein Gefäß von 100 ccm (der Zusatz „wahr“ ist als selbstverständlich überflüssig) bei 20° eichen, so wissen wir, daß 100 ccm 100 g Wasser von 4° in Luftleere wiegen, aber auch 100 × 0,99823 = 99,823 g Wasser von 20° in Luftleere oder 100 × 1,07 mg weniger, also 99,716 g in Luft (Tabelle 10), d. h. 0,284 g weniger als 100 g. Die Auswägung wird wie folgt vorgenommen. Das Gefäß wird ohne Füllung auf die eine Schale einer Waage gebracht und daneben ein 100-g-Stück gesetzt, die andere Schale wird mit so viel Tarastücken belastet, daß Gleichgewicht entsteht. Dann entfernt man das 100-g-Stück, legt 0,284 g neben den Kolben und beschickt ihn mit destilliertem Wasser, bis wiederum Gleichgewicht vorhanden. Jetzt bringt man das Gefäß in ein Wasserbad von 20°, läßt es dort unter genauer Einhaltung der Temperatur des Wasserbads 1 Stunde stehen, so daß man annehmen darf, daß sich die Flüssigkeit im Glase und das Glas selbst auf die Temperatur von 20° eingestellt hat, und bringt nun die Füllmarke an oder überzeugt sich von der Richtigkeit der

bereits angebrachten Marke. Bei dieser Art der Wägung werden Fehler der Waage und des Gewichtssatzes teilweise unschädlich gemacht.

Ein richtig justierter Gewichtssatz soll so beschaffen sein, daß er im luftleeren Raume mit dem Platiniridiumprototyp übereinstimmt. Wäre der Gewichtssatz aus demselben Material, so würde er auch bei der Wägung in Luft damit übereinstimmen. Der Unterschied zwischen richtigem Messinggewichtkilogramm und einem richtigen Platiniridiumkilogramm beträgt übrigens beim Wägen in Luft unter mittleren Verhältnissen 0,09 g. Die Wägung eines Gegenstandes in Luft, einmal mit einem richtigen Gewichtssatz aus Platin, das andere Mal mit einem richtigen Gewichtssatz aus Messing, würde also ungleiche Werte ergeben, aber nicht in Luftleere.

Um seinen Gewichtssatz auf die Richtigkeit zu prüfen, schafft man sich am besten ein geprüftes Gewichtsstück in der Höhe der Summe des Gewichtssatzes an und verfährt, wie in den Handbüchern der analytischen Gewichtsmethoden angegeben ist.

Minderwertige Meßgefäße werden nicht durch Auswägen der Gefäße selbst, sondern durch Einfüllen abgewogener oder abgemessener Wassermengen von den Fabrikanten geeicht.

Kehren wir nun zu unserem geprüften Kolben zurück. Dieses Gefäß erhält die Bezeichnung 100 ccm 20/4^o, was sehr oft ganz falsch ausgelegt wird. Der Ausdruck 20/4^o soll keinen Bruch, keine Verhältniszahl ausdrücken, sondern ist lediglich gewissermaßen ein Warenzeichen. Die 4 unter dem Strich soll andeuten, daß es sich um wahre Kubikzentimeter handelt und daß das Gefäß bei der über dem Strich angegebenen Temperatur ausgewogen, also nicht ausgemessen worden ist, daß es sich also um eine bessere Ware handelt. Die richtige Definition ist: Der Kolben faßt bis zu seiner Marke bei 20° C des Glases 100 ccm, und zwar solche Kubikzentimeter, von denen 1 ccm Wasser von 4° 1 g in Luftleere wiegt, also wahre Kubikzentimeter. Die Bezeichnung 100 ccm 20/4^o ist nicht glücklich gewählt und wird vielfach mißverstanden. So begegnet man z. B. folgender falschen Meinung: Das Gefäß enthalte bis zur Marke erst nach der Abkühlung des Gefäßes auf 4° ein Volumen von 100 ccm. Die Zahl 4^o im Nenner trägt die Schuld an dieser falschen Auslegung, wonach das Volumen bei 20° gar nicht 100 ccm betragen solle. Wir wissen aber, daß das Gefäß 100 ccm 20/4^o eben bei 20° 100 ccm faßt, weil darin 99,823 g in Luftleere oder 99,823 — 0,107 = 99,716 g Wasser, in Luft gewogen, unterzubringen sind. Ein Kolben 50 ccm 20/4^o faßt bei 20° 50 wahre ccm, z. B. Wasser von 20° 49,858 g in Luft gewogen. 100 metr. ccm Wasser von 4° wiegen in Luftleere 100 g. Erwärmen wir diese Wassermenge auf 20°, so dehnt sich das Volumen des Wassers aus (auf 100,1773 ccm) und das Gewicht bleibt natürlich 100 g. In 100 ccm sind jetzt aber nur $\frac{100 \times 100}{100,1773} = 99,8230$ g, in Luftleere gewogen, enthalten (Tabelle 10) und in Luft 0,107 g weniger = 99,716 g (ebenfalls Tabelle 10).

Hierbei ist aber auch nicht die Formänderung des Glasgefäßes bei Temperaturänderungen zu übersehen. Ein Kolben, der bei 4° 100 ccm faßt, kann nicht bei 20° bis zu derselben Marke 100 ccm fassen und umgekehrt. Ganz abgesehen wird hier zunächst von dem Verhalten der Inhaltsflüssigkeit bei dieser Temperaturänderung, sondern nur die Ausdehnung des Glases soll ins Auge gefaßt werden. Der Ausdehnungskoeffizient ist etwa 0,000008, und da die kubische Ausdehnung dreimal größer ist und Hohlkörper (Kolben) sich so ausdehnen, als wenn sie massiv wären, so nimmt man die kubische Ausdehnung des Geräteglases zu 0,000025 für 1 ccm Inhalt und 1° C Temperaturunterschied an. Haben wir einen leeren Glaskolben, der bei 20° bis zur Marke 1 Liter = 1000 ccm enthält, und kühlen diesen Kolben um 16° auf 4° ab, so zieht sich das Glas zusammen, und zwar um $0,000025 \times 1000 \times 16 = 0,4$ ccm. Die Marke, die der Kolben bei 20° für 1000 ccm erhalten hat,

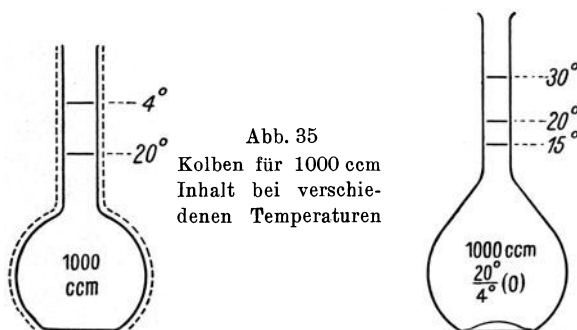


Abb. 35
Kolben für 1000 ccm
Inhalt bei verschie-
denen Temperaturen

Abb. 36
Kolben für 1000 ccm
Inhalt bei 20° C,
dessen Inhalt auch
bei anderen Tempe-
raturen abgemessen
werden kann

gilt also nur für diese Temperatur. Nach der Abkühlung auf 4° würde bei demselben leeren Kolben eine zweite Marke für denselben Inhalt von 1000 ccm höher als die erste Marke anzubringen sein, und der Zwischenraum würde 0,4 ccm betragen. Da die Inhalte durch Auswägen bestimmt werden, bedienen wir uns hierzu des Wassers, dessen Dichte bei verschiedenen Temperaturen wir genau kennen. In dem eben gedachten Falle würden wir für 1000 ccm bei 4° 998,93 g Wasser einwägen (Tabelle 10) und die Eichung bei 4° vornehmen, dann durch Herauspipettieren von Wasser eine Füllung von 997,16 g belassen, den Kolben mit Inhalt auf 20° bringen und die zweite Marke für 1000 ccm bei 20° anbringen. Beide Gewichtsmengen, 998,93 und 997,16 g, nehmen dasselbe Volumen ein, nämlich 1000 ccm, dennoch liegt die zweite Marke für 20° infolge Formenveränderung des Glasgefäßes niedriger (Abb. 35).

Hier handelt es sich nur um die kubische Ausdehnung des Glases. Der Hals des Gefäßes ist für verschiedene Temperaturen geeicht. Wird das Gefäß mit einer Flüssigkeit von der Temperatur 15° bis zum Eichstrich 15° gefüllt, das andere Mal mit einer Flüssigkeit von der Temperatur 20° bis zum Strich 20° , so hat man in beiden Fällen dasselbe Raummaß, nämlich 1000 ccm, abgemessen. Wurde z. B. Wasser angewendet, so betrug das Gewicht des Wassers bei 15° 99,806 g, bei 20° 99,716 g in Luft gewogen.

Nicht zu verwechseln mit Kolben vorstehender Art sind folgende, die ebenfalls im Handel vorkommen, Abb. 36. Hier handelt es sich darum, ein bestimmtes Volumen, z. B. 1000 ccm Wasser (oder schwach prozentuale wässrige Lösungen, deren Ausdehnungskoeffizient dem des Wassers gleich gesetzt werden kann) von bestimmter Temperatur, z. B. 20°, auch bei anderen Temperaturen abzumessen. Der Kolben trägt die Bezeichnung 1000 ccm 20/4°, d. h. er enthält bis zum Eichstrich 20° den Inhalt von 1000 ccm, also 99,716 g Wasser in Luft gewogen. Die Eichstriche des Halses werden in der Weise erhalten, daß der Kolben mit 99,716 g Wasser auf andere Temperaturen gebracht wird und bei diesen Temperaturen die Eichstriche gezogen werden. Wird der Kolben mit Wasser von 20° z. B. auf 30° erwärmt, so dehnt sich die Flüssigkeit aus und die Marke steigt. Gleichzeitig findet aber auch eine Ausdehnung des Glases statt, wodurch die Marke fällt, wie wir bei dem vorigen Kolben gesehen haben. Da aber die Ausdehnung der Flüssigkeit größer ist als die des Glases, so erfolgt als Differenz dieser beiden Werte ein Steigen der Marke für 30°. Das Gewicht der Flüssigkeit bleibt natürlich dasselbe, 99,716 g, das Volumen ändert sich. Wenn wir also Wasser von 30° bis zum Strich für 30° einfüllen, so wissen wir, daß dieses Volumen, auf 20° abgekühlt, genau 1000 ccm beträgt, da es 99,716 g Wasser in Luft gewogen wiegt. Bei diesem Kolben liegt im Gegensatz zu dem vorigen die Marke für höhere Temperaturen oberhalb der Marke für niedrigere Temperaturen. Mit Hilfe dieser Kolben ist man also imstande, ein bestimmtes Volumen Wasser von bestimmter Temperatur auch bei abweichenden Temperaturen abzumessen.

Die Ausdehnung des Glases ist nicht groß im Verhältnis zu der einer Flüssigkeit. Bei größeren Gefäßen, z. B. beim Literkolben, ist die Ausdehnung bei Temperaturänderungen noch zu berücksichtigen. Anders liegt die Sache bei kleineren Gefäßen, z. B. bei Kolben von 100 ccm Inhalt und darunter, bei Pipetten, Büretten usw. Wird die Frage aufgestellt: Ist ein Kolben 100 ccm 15/4°, der also bei 15° 100 wahre ccm enthält, auch bei der Arbeitstemperatur von 20° zu gebrauchen, so kommen wir nach Bruhns¹⁾ zu folgendem Ergebniss angenommen, der Kolben würde von 15 auf 20° erwärmt, so dehnt sich der Kolben um $5 \times 0,000025 \times 100 = 0,0125$ ccm aus und faßt jetzt 100,0125 ccm. Wird dieser Kolben bei der Ausführung einer Polarisation benutzt, die absichtlich recht hoch, also 100 Ventzke betragen soll, so wird die Polarisation entsprechend niedriger ausfallen und nicht mehr 100, sondern 99,9875° Ventzke betragen. Diese Differenz ist so gering, daß sie von den gewöhnlichen Polariometern nicht angezeigt wird. Man kann daher ohne Bedenken den Kolben 100 ccm 15/4° auch bei 20° benutzen, aber nur unter der Voraussetzung, daß dieser Kolben mit der Flüssigkeit von 20°, nicht 15°, gefüllt wird, damit nur die Ausdehnung des Glases und nicht auch die der Flüssigkeit verändernd auf den ursprünglichen Inhalt des Kolbens, in diesem Falle 100 ccm, einwirkt.

¹⁾ Centralbl. Zuckerind., XXXII. Jahrg., S. 101.

Wir sagten schon, daß die Bezeichnung eines Kolbens, z. B. 100 ccm 20/4^o, nicht glücklich gewählt ist. Die „Reichsanstalt für Maß und Gewicht“, früher die „Kaiserliche Normal-Eichungskommission“, hat das auch eingesehen und läßt den Hinweis, um welche Art von Kubikzentimetern es sich handelt, weg, zeichnet daher z. B. nur: 100 ccm 20^o C, 50 ccm 15^o C, 25 ccm 17,5^o C, da es nur noch wahre Kubikzentimeter gibt und man darüber nicht im Zweifel sein kann. Dies könnte nur noch der Fall sein bei Meßgefäßen ohne Eichstempel, denn dann könnte es sich noch um Mohrsche Kubikzentimeter handeln. Solche Gefäße wären also nachzuprüfen.

Werden Meßgefäße auf besondere Bestellung nach Mohrschen Kubikzentimetern hergestellt, so werden diese vom Fabrikanten (die Eichämter lehnen die Eichung ab), z. B. mit „100 g aqua dest. 17,5^o C“ oder 100 ccm 15/15^o, 50 g 20/20^o (76) bezeichnet.

Porzellan- und Emailgefäße, die man in Laboratorien und im Haushalt antrifft, führen beim Eichstrich meist die Bezeichnung „Gramm“. Es handelt sich hier um Raummaß, die sich den Mohrschen Kubikzentimetern nähern. Größere Genauigkeit wird hier nicht gefordert. Bei Porzellangefäßen finden sich oft ganz erhebliche Abweichungen, weil die Teilstriche vor dem Brennprozeß eingetragen werden und beim Brennen Formveränderungen der Gefäße eintreten.

Gefäße dieser Art sind überhaupt nicht Meßgefäße im chemisch-physikalischen Sinne.

Öfters findet man an Meßgefäßen die Bezeichnung „E“ oder „A“. Bei Meßgeräten auf Einguß (E) bezieht sich der angegebene Rauminhalt auf die in das trockene Meßgerät eingefüllte Flüssigkeitsmenge. Für Geräte auf Ausguß (A) entspricht der Rauminhalt seinem Sollwert, wenn Geräte mit Mündung beim Ausgießen (nach der Instruktion der Eichämter) allmählich geneigt werden und die Mündung nach Verlauf einer halben Minute nach erfolgtem Ausfluß an dem die Füllung aufnehmenden Gefäße abgestrichen wird. Geräte mit Auslauföffnungen, z. B. Vollpipetten, läßt man in senkrechter Stellung auslaufen, indem man die Ausflußspitze mit der Wandung des Gefäßes in Berührung hält (also nicht durchblasen).

Die zuverlässigsten Meßgeräte sind natürlich solche, die von den amtlichen Eichstellen geprüft worden sind.

Ein Gerät gilt als richtig, wenn die Abweichung seines Raumgehaltes von dem Sollwert einen festgesetzten Betrag (den Eichfehler) nicht übersteigt. Der Eichfehler beträgt

für Pyknometer von	25 ccm	Inhalt	0,005 ccm
„ „	50 „	„	0,008 „
„ „	100 „	„	0,012 „
„ „	200 „	„	0,020 „
„ Kolben	50 „	„	0,020 „
„ „	100 „	„	0,050 „
„ „	250 „	„	0,080 „

Geräte, welche den Vorschriften entsprechen, erhalten von der amtlichen Eichstellen einen Stempel. Für den internationalen Handel ist der Stempel J. C. (umrandet), d. h. International-Congreß, außer dem eigentlichen Eichstempel oder für sich allein, anzubringen. Für die mit Stempel versehenen Geräte werden auf Antrag die gefundenen Fehler angegeben. Die Ablesung geschieht bei durchsichtigen Flüssigkeiten an der tiefsten Stelle des Flüssigkeitsspiegels (also auch bei Wasser, womit das Gefäß geeicht). Auf den Geräten ist ihr Rauminhalt in Liter (l) oder in Milliliter (ml) oder in Kubikzentimeter (ccm oder cm^3), ferner die Temperatur in $^{\circ}\text{C}$, bei der die Angaben dem Sollwert entsprechen sollen, anzubringen (aus den deutschen und internationalen Eichvorschriften).

Die Normaltemperatur beträgt nach den von den Chemiker-Kongressen zu Wien und Paris (1898 und 1900) und demzufolge auch von der Internationalen Kommission für einheitliche Methoden der Zuckeruntersuchungen angenommenen Beschlüssen jetzt allgemein $+ 20^{\circ}\text{C}$.

Dichtebestimmungen. Man unterscheidet für die Zwecke der Dichtebestimmung von Flüssigkeiten folgende Arten der Bestimmung, durch

- a) Pyknometer,
- b) Hydrostatische Waage,
- c) Mohr-Westphalsche Waage,
- d) Spindel (Aräometer).

Bei allen diesen Methoden spielt die Temperaturermittlung eine große Rolle. In Fabriklaboratorien wird man bei laufenden Betriebsuntersuchungen im allgemeinen mit einer Genauigkeit von etwa 1 bis 2° zu rechnen haben. Dies würde einer Unsicherheit von 0,1 bis 0,3% Trockensubstanz, je nach dem Grade der Konzentration, entsprechen. Bei der Kontrolle von Dichtebestimmungsgeräten und überhaupt bei präziseren Untersuchungen muß man die Temperatur viel genauer kennen. Mit dem Pyknometer und der hydrostatischen Waage läßt sich die Dichte bis auf 1 Einheit in der fünften Dezimalstelle bestimmen, vorausgesetzt, daß die Gewichte genügend zuverlässig sind, die Waage ein Übergewicht von 5 mg deutlich erkennen läßt, und man sich eines Thermometers bedient, welches unter Berücksichtigung seiner Fehler die Temperatur auf $0,01^{\circ}$ genau zu ermitteln gestattet. Ein Wasserbad mit Rührvorrichtung muß die Temperatur längere Zeit auf konstanter Höhe erhalten lassen. Im allgemeinen macht man die Erfahrung, daß der Chemiker leicht geneigt ist, die Wägung unnötig genau vorzunehmen, während er die Temperatur nicht mit der geforderten Sorgfalt bestimmt. Für den Fabrikbetrieb genügen die Spindeln, für die laufenden Untersuchungen die Spindel und die Mohrsche Waage, auch überall dort, wo man mit einer Temperaturunsicherheit von etwa $\frac{1}{4}^{\circ}$ zu rechnen hat.

Der Industrie sowohl wie dem Handel liegt letzten Endes weniger an der Angabe der Dichte als solcher, als vielmehr an derjenigen des prozentualen

Zuckergehalts reiner Lösungen oder, bei unreinen Lösungen (Säfte der Zuckerfabrikation, Melasse), des Gehalts an sogenannter scheinbarer 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 (s. S. 35). Die Beziehungen beider Größen zueinander sind von Balling in Tabellen niedergelegt, aus denen die jeder Dichte entsprechenden Grade Balling, d. i. eben der prozentuale Zuckergehalt bzw. Trockensubstanzgehalt und umgekehrt, entnommen werden können. Die Balling-Grade werden meist Brix-Grade genannt. Aus Prioritätsgründen sollte man jedoch der Bezeichnung „Balling“ den Vorzug geben.

Es wird also in den meisten Fällen die Bestimmung der Dichte nach einem oben angeführten Verfahren ausgeführt, um aus der gefundenen Dichte nach Tabellen den Prozentgehalt der Lösung = den Balling- oder Brix-Gehalt zu ermitteln. Es sei aber gleich hier bemerkt, daß stets die entsprechenden Tabellen zu benutzen sind, d. h. für die gefundene Dichte sch. D. 20/20° nur die Tabelle für sch. D. 20/20° und für die gefundene Dichte w. D. 20/4° nur die Tabelle für w. D. 20/4°, was oft übersehen wird.

Oft wird die Bestimmung der scheinbaren Trockensubstanz mit dem Refraktometer vorgenommen (S. 36).

A. Bestimmung mit dem Pyknometer

An Stelle des Pyknometers kann im Fabriklaboratorium diese Bestimmung auch von weniger geübten Laboranten mit Hilfe eines 50- bzw. 100-ccm-Kolbens und einer Trierwaage ausgeführt werden. Dagegen ist das eigentliche Pyknometer in den Händen des Chemikers zu lassen. Es ist ein Präzisionsinstrument und muß entsprechend behandelt werden. Auf einen Nachteil muß hingewiesen werden: auf die Unsicherheit der Temperaturmessung. Daran wird selbst wenig geändert, wenn das Pyknometer ein Thermometer enthält, da dieses sich in der unbewegten Flüssigkeit befindet und die Angaben daher unsicher sind. Hier muß man sich auf die Temperaturkonstanz des Wasserbades stützen und das Pyknometer genügend lange im Bade halten.

Bei allen Dichtebestimmungen haben wir auf drei Umstände zu achten: Temperatur, für welche das Gerät bestimmt ist, Temperatur, bei welcher die Beobachtung gemacht wird, und Temperatur, bei welcher wir die Dichte wissen wollen. Aus der Dichte bei bestimmter Temperatur entnehmen wir aus Tabellen den Prozentgehalt.

Man wägt (tariert) das Pyknometer leer in reinem und ganz trockenem Zustande, füllt die auf ihre Dichte zu untersuchende Flüssigkeit zunächst annähernd bis zur Marke, stellt das Gefäß in ein größeres mit Wasser von genau + 20° C gefülltes Gefäß und beläßt es hierin, bis man annehmen

kann, daß auch der Inhalt des Kölbchens diese Normaltemperatur erreicht hat. Häufig bilden sich beim Einfließen der Lösung in das Kölbchen Luftblasen, welche mehr oder weniger schnell in die Höhe steigen und sich an der Oberfläche festsetzen. Zuweilen muß man zunächst 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. Während des Einstellens muß das Pyknometer in dem Bade verbleiben. Dann wird es herausgenommen:

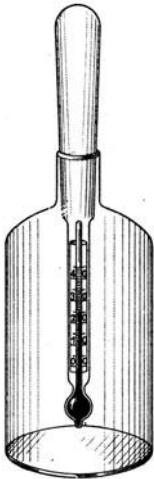


Abb. 37

Pyknometer mit
Thermometer

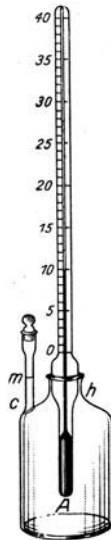


Abb. 38

Pyknometer mit Thermo-
meter für undurchsichtige
Flüssigkeiten



Abb. 39 a

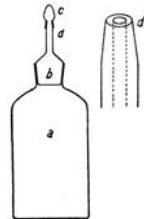


Abb. 39 b

Pyknometer nach Baumann

(das Volumen der Flüssigkeit kann sich ja jetzt unbeschadet ändern, da das Gewicht bleibt), sorgfältig getrocknet und gewogen. Man hüte sich, die Pyknometer bestimmten Inhalts extremen Temperaturen und starken Temperaturübergängen auszusetzen, wodurch der Inhalt Veränderungen erleiden könnte.

Das einfachste Pyknometer ist, wie gesagt, ein 50- bzw. 100-ccm-Kölbchen, dessen Hals etwa 1 oder 2 cm über der Marke abgesprengt ist. Wir wissen, daß ein 100-ccm-Kolben 99,716 g und ein 50-ccm-Kolben 49,858 g Wasser von 20°, in Luft gewogen, faßt (Tabelle 10). Für genauere Bestimmungen bedient man sich des in der Abb. 37 wiedergegebenen Pyknometers. Dieses kann entweder genau 50 ccm Inhalt haben bei 20°, oder ein anderes beliebiges Volumen, das erst ermittelt werden muß.

Beispiel. Gewicht des Pyknometers mit Wasser von 20° 81,3932 g. Pyknometer leer 32,5320 g, daher Wasserfüllung 48,8612 g. 1 ccm Wasser von 20° wiegt in Luft 0,99716 g, daher faßt das Pyknometer bei 20°

$$\frac{48,8612}{0,99716} = 49,00 \text{ ccm.}$$

Das Pyknometer Abb. 38 besitzt eine etwas andere Einrichtung. Hier muß sich nach der Füllung des Gefäßes und nach dem Einsetzen des Thermometers *h*, welches, wie ersichtlich, eine Temperaturablesung auch bei undurchsichtigen Flüssigkeiten gestattet, die Flüssigkeit bei + 20° C auf der Marke *m* des seitlichen, oben mit einem kleinen Stopfen verschließbaren Ansatzes *c* einstellen. Erst dann setzt man den Stopfen auf und wägt. Auch Pyknometer dieser Art können auf genau 50,0 ccm Wasserinhalt bei 20° justiert werden, häufig aber fassen sie ein etwas davon abweichendes Volumen, das durch Auswägen zu ermitteln ist.

Noch eine andere Form eines Pyknometers zeigt Abb. 39 a und b. Dieses Pyknometer, das im Institut für Zucker-Industrie in Berlin viel, namentlich für Melassen, im Gebrauch ist, wurde zuerst im Correspondenzblatt des Vereins ak. geb. Zuckertechniker, 1891, 1. Jahrg., Nr. 1 von J. Baumann beschrieben. Es besteht aus drei Teilen, dem Gefäß *a*, dem hohlen Stöpsel mit Kapillarröhre *e* und der Kappe *c*. Beim Gebrauch ist ein kleiner Kunstgriff anzuwenden: Man füllt *a* fast voll, setzt dann *b* langsam ein, wobei die Flüssigkeit in den hohlen Stöpsel und sogar etwas in die Kapillare dringt. Ist dies geschehen, so setzt man *b* mit einem Ruck fest auf *a*, wobei die Flüssigkeit in einem Strahl aus der Mündung der Kapillare spritzt. Den auf der abgeschnittenen Fläche des oberen Endes der Kapillare *d* hängengebliebenen kleinen Überschuß der Flüssigkeit wischt man am besten mit dem Finger schnell ab (nicht mit Fließpapier, das Flüssigkeit aus der Kapillare herausaugen würde) und setzt die Kappe *c* auf. Dies alles muß im temperierten Wasserbad geschehen. Nach dem Aufsetzen der Kappe kann sich das Volumen durch Temperaturänderung unbeschadet verändern, das Gewicht bleibt ja konstant. Beim Abwischen achte man auf eine sorgfältige Entfernung der Flüssigkeit aus der ringförmigen Vertiefung zwischen *a* und *b*.

Beispiel: Die Wasserfüllung eines Pyknometers unbekanntes Inhalts ergab bei 20° 48,861 g, die Füllung einer Zuckerlösung bei 20° 56,538 g. Nach Tabelle 10 wiegt 1 ccm Wasser von 20° 0,99716 g in Luft, daher Pyknometerinhalt $\frac{48,861}{0,99716} = 49,000$ ccm. Die scheinbare Dichte $\frac{20}{56,538}$ ist also $\frac{56,538}{48,861} = 1,15712$.

Nach der Tabelle 12 für scheinbare Dichten 20/20° entspricht eine solche von 1,15712 einer Konzentration von 35,7 (genau 35,72) % Zucker (Balling, Brix). Zu demselben Resultat kommen wir auf folgende Weise: Reduzieren wir die Wägung auf den luftleeren Raum, so erhalten wir, Tabelle 6, 56,538 plus $57 \times 0,90 = 51$ mg, also 56,589 g der Flüssigkeit. 49 ccm des Pykno-

meters wiegen 49 g Wasser von 4° in Luftleere, daher wahre Dichte 20/4° der Lösung $= \frac{56,589}{49,000} = 1,15488$. Dies entspricht nach Tabelle 11 für wahre Dichten von Zuckerlösungen 20/4° einer Konzentration von 35,7 (genau 35,72)% Zucker.

Beispiel: Ein Pyknometer 50 ccm 20/4° faßt bei 20° 57,696 g einer Zuckerlösung. 50 ccm Wasser von 20° wiegen 49,858 g in Luft, Tabelle 10, daher scheinbare Dichte $\frac{20^\circ}{20^\circ}$ der Lösung $\frac{57,696}{49,858} = 1,1572$, also nach Tabelle 12 35,7%.

In diesen Fällen war die Eichtemperatur des Glasgefäßes, die beobachtete Temperatur und die Temperatur der gesuchten Dichte ein und dieselbe.

Jetzt der zweite Fall. Wir haben ein Pyknometer, das z. B. für 15° justiert ist, wir beobachten aber bei 20° und wollen die Dichte auch für 20° wissen, um die Tabellen für die Umrechnung der Dichte in Prozentgehalt = Konzentration, und welche für 20° Gültigkeit haben, benutzen zu können. In diesem Falle muß das Instrument entweder umjustiert werden, oder wir bringen eine Korrektur für die Glasausdehnung an.

Beispiel: Wir haben ein Pyknometer 48,010 ccm 15,4°. Es faßt also bei 15° 48,010 ccm, daher bei 20° $48 \times 5 \times 0,000025 = 0,006$ ccm mehr, also 48,016 ccm, welche von $48,016 \times 0,99716 = 47,880$ g Wasser von 20° eingenommen werden, was auch durch Auswägen bei 20° gefunden werden müßte. Die Füllung der Zuckerlösung bei 20° wog 55,397 g, daher scheinbare Dichte $\frac{20^\circ}{20^\circ} = \frac{55,397}{47,880} = 1,1570$, was nach Tabelle 12 35,7% ausmacht.

Der dritte Fall liegt so: Wir haben die Wasserwägung bei 20°, die Flüssigkeitswägung bei 28,7°. Gesucht wird auch hier schließlich nicht die Dichte bei einer bestimmten Temperatur, sondern der Prozentgehalt der Lösung, der natürlich bei allen Temperaturen der Lösung derselbe ist, der jedoch nur aus Tabellen mit Dichteangabe für eine bestimmte Temperatur entnommen werden kann. Nach vorigem Beispiel könnten wir unter Berücksichtigung der Glasausdehnung auf eine Wasserwägung bei 28,7° und daraus auf die Dichte bei 28,7° kommen, was uns aber wenig nützen würde, weil wir keine Tabellen für diese Temperatur besitzen, woraus wir den Prozentgehalt entnehmen könnten. Deshalb wählen wir den entgegengesetzten Weg:

Beispiel: Wasserfüllung eines Pyknometers bei 20° 20,674 g. Zuckerlösung bei 28,7° 25,818 g. Gesucht die Konzentration = Prozentgehalt. Obgleich wir, wie wir wissen, kein Dichteverhältnis aufstellen dürfen, worin der Zähler und der Nenner die Gewichte verschiedener Raumteile darstellen, können wir es dennoch tun, also $\frac{25,818}{20,674} = 1,2488$, wenn wir es unkorrigierte scheinbare Dichte 28,7/20° nennen, die zunächst nach Tabelle 12 die unkorrigierte

Konzentration von 53,02% ergibt. Dieser Betrag ist analog der Angabe einer für 20° bestimmten Balling-Spindel bei 28,7°, für welche die Tabelle 13 maßgebend ist für die Umwandlung auf 20°. Die Korrektur beträgt durch Doppelinterpolation + 0,69%, daher die wahre Konzentration $53,02 + 0,69 = 53,71\%$.

Man hat sich den Vorgang so vorzustellen: Hätten wir die Dichte der Flüssigkeit direkt bei 20° bestimmt, d. h. das Gewicht der Flüssigkeit auch bei 20° bestimmt, so hätten wir eine Zahl gefunden, welche nach Tabelle 12 einen Prozentgehalt von 53,71 ergeben hätte. Denken wir uns nun das Pyknometer mit Inhalt von 20° auf die Temperatur von 28,7° gebracht. Dabei wird durch die Ausdehnung der Flüssigkeit allein ein Teil der Flüssigkeit über die Marke steigen. Durch die Ausdehnung des Glases tritt ein geringerer Teil aber wieder zurück, so daß wir nach Entfernung der über die Marke getretenen Menge das Flüssigkeitsgewicht bei 28,7° wie oben finden würden. Infolge der Ausdehnung der Flüssigkeit und des Glases ist zwischen der Dichte bei 20° und der bei 28,7° ein Unterschied, welcher nach experimentellen Feststellungen dem Betrag in Tabelle 13, nämlich von 0,69% gleichkommt. Der Unterschied ist an und für sich größer; wäre nur die Ausdehnung der Flüssigkeit, so wäre noch mehr davon über die Marke getreten. Durch die Ausdehnung des Glases kam aber ein Teil wieder zurück oder wurde an dem Heraustreten verhindert und kam daher zur Wägung. Tabelle 13 ist also ausgearbeitet für die Ausdehnungen von Zuckerlösungen unter Berücksichtigung der Glasausdehnung des Instruments, welches für die Dichtebestimmung bei anderen Temperaturen benutzt wird als bei der, für welche es justiert ist.

Eine gewisse Umständlichkeit bei der Ausrechnung der Dichte liegt darin, daß der Nenner meist keine runde Zahl ist, in Gewichten ausgedrückt. Es ist daher angebracht, sich eines Pyknometers zu bedienen, dessen Wasserinhalt eine runde Gewichtszahl, nicht Volumenzahl, darstellt, z. B. 100 g in Luft.

Ein solches Pyknometer würde $\frac{100}{0,99716} = 100,285$ cem bei 20° enthalten.

Beispiel: Ein Pyknometer 100,285 cem 20/4° faßt bei 20° 138,250 g Melasse. Die scheinbare Dichte 20/20° ist $\frac{138,250}{100,000} = 1,3825$, was nach Tabelle 12 einer Konzentration von 75,1 Bg entspricht.

Auch kann man die Methode von Walker (Bruhns, Zentralbl. f. Zuckerindustrie 1915/16, S. 634) zur Vereinfachung der Pyknometerberechnungen anwenden. Sie besteht darin, daß man ein Pyknometer wählt, dessen Wassergehalt nahe an einer runden Zahl liegt, z. B. 50 oder 100 g in Luft gewogen. Wenn man nun Zähler und Nenner eines Bruches, in dem beide Werte annähernd gleich groß sind, um dieselbe sehr kleine Größe ändert, bleibt dennoch der Quotient praktisch unverändert. Das Wassergewicht eines Pyknometers sei 99,9035 g, also nur 0,0965 g geringer als 100,0 g. Das Flüssigkeitsgewicht sei 110,1198 g, also das scheinbare spezifische Gewicht $\frac{110,1198}{99,9035} = 1,1022$.

Wenn zum Zähler und zum Nenner die Differenz von 0,0965 addiert wird, erhält man $\frac{110,1198 + 0,0965}{99,9035 + 0,0965} = \frac{110,2163}{100} = 1,1022$, also dasselbe wie vorhin.

Übrigens gibt es auch Pyknometer im Handel, deren Wasserwert genau 50 bzw. 100 g beträgt, wodurch die Rechenarbeit vereinfacht wird.

Bei dicken Zuckerlösungen empfiehlt es sich, das Pyknometer damit etwas weniger als bis zur Marke zu füllen, den fehlenden Raum durch Wasserzusatz zu ergänzen und daraus das Volumen der Lösung zu berechnen.

Beispiel: Pyknometer leer 25,670 g faßt bei 20° 20,2165 g Wasser, zu drei Viertel etwa mit Melasse gefüllt 47,219 g. Melasse also 47,219 — 25,670 = 21,549 g. Auf 20° gebracht und mit Wasser von 20° aufgefüllt 51,9035 g. Daher Wasserzusatz 51,9035 — 47,219 = 4,6845 g. Das Gewicht des dem Volumen der Melasse entsprechenden Wasservolumens daher 20,2165 — 4,6845 = 15,532 g. Scheinbare Dichte $20/20^\circ = \frac{21,549}{15,532} = 1,38739 = 75,85\%$ nach Tabelle 12.

Domke hat zwar speziell dafür eine Tabelle zur Ermittlung der Konzentration von Zuckerlösungen bei 20° C aus dem Verhältnis

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

ausgerechnet, doch können wir diese entbehren, nachdem er uns die Tabelle 12 gegeben hat.

B. Hydrostatische Waage

Die Bestimmungen mit der hydrostatischen Waage sind sehr genau, man kann damit die Dichte auf eine Einheit der fünften Dezimale bestimmen, also z. B. 1,00001 statt 1,00000. Bei Anwendung von 100 g bzw. 100 ccm würde die Waage 100,001 statt 100,000 anzeigen müssen, was eine gute chemische Waage leicht zu leisten imstande ist. Wie steht es aber mit der Temperaturbeobachtung hierbei? Nach Tabelle 13 macht ein Temperaturunterschied von 5° bei 70 Bg 0,4 Bg (abgerundet) aus. Nach Tabelle 11 ist die Dichte bei 70,4 Bg = 1,349682, bei 70,0 Bg = 1,347174, der Unterschied von 0,4 Bg entspricht also dem Unterschied von 1,349682 — 1,347174 = 0,00250 in der Dichte bei 5° Differenz. Will man also die Dichte auf 0,00001 genau haben, so muß die Temperatur auf $\frac{5 \times 0,00001}{0,00250} = 0,02^\circ$ genau bestimmt werden.

Bei Anwendung von Senkkörpern von 1 Liter Verdrängung und unter Berücksichtigung vieler anderer Umstände hat Kohlrausch die Dichte mit einer Genauigkeit bis auf eine Einheit in der siebenten Dezimale bestimmt.

Im allgemeinen wird diese Bestimmungsart in Fabriklaboratorien nicht angewendet, weshalb wir uns darauf beschränken, hier auf die betreffende Stelle in der mehrfach erwähnten Arbeit von Brendel¹⁾ hinzuweisen.

¹⁾ Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1923, S. 44.

C. Mohr-Westphalsche Waage

Die Einrichtung dieser Waage und ihr Gebrauch ist aus der Abb. 40 ersichtlich. Der auf einer feinen Schneide im Achsenlager *H* ruhende Balken befindet sich im Gleichgewicht, wenn das mit einem kleinen Thermometer versehene Senkkörperchen mittels eines sehr feinen Platindrahtes in der aus der Abbildung 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 Waage verlegt.

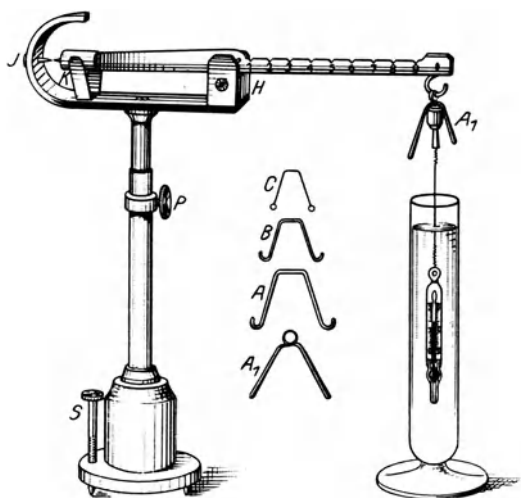


Abb. 40. Mohr-Westphalsche Waage

Die Waage steht ein, wenn sich die bei *K* befindliche Spitze genau der Spitze *S* am Stativ gegenüber befindet. Es ist dazu erforderlich, daß der Fuß der Waage horizontal steht. Mittels der bei *S* im Verein mit zwei entsprechend gestellten Füßen angebrachten Schraube, welche den Adjustierstrich entbehrlich macht, läßt sich das leicht erreichen. Das Gleichgewicht läßt sich eventuell durch Anhängen feiner Stanniolstreifen, die dann zusammengeballt werden und in dem Gewindengang der Hakenschraube unterzubringen sind, bewirken. Dann läßt man den Senkkörper in Wasser von der vorgeschriebenen Temperatur tauchen und hängt dabei einen der beiden größten Hängereiter an den Haken, wie die Abbildung es zeigt. Eine besondere Beachtung beansprucht die Einsenkungstiefe des Senkkörpers. Die Regel lautet, daß nicht allein die Drahtdrehung, sondern noch ein dieser Drehung gleich langes Stück einfachen Drahtes sich in der Flüssigkeit befindet. Diese Einsenkstiefe, wie sie die Abb. 40 ersichtlich macht, ist demnach bei jedem Gebrauche der Waage einzuhalten. Vermöge der Einrichtung, den oberen Teil der Waage höher oder niedriger —

mittels der Schraube P — stellen zu können, ist diese Anforderung leicht zu erfüllen. Ist das Reitergewicht richtig, so muß jetzt wieder Gleichgewicht vorhanden sein.

Zur Ermittlung der Dichte einer Flüssigkeit läßt man den Thermometer-senkkörper, mit dem zugleich die Richtigkeit der Temperatur der zu prüfenden Flüssigkeit kontrolliert wird, in der aus der Abbildung ersichtlichen Weise in die Flüssigkeit eintauchen; den dadurch entstehenden Gewichtsverlust gleicht man durch Aufsetzen bzw. Einhängen der beigegebenen Reitergewichte aus.

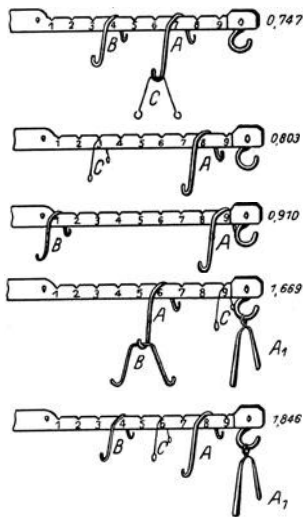


Abb. 41

Gebrauch der Reitergewichte der Mohr-Westphalschen Waage

Die beiden größten dieser Gewichte, A und A_1 , Abb. 38, sind je gleich dem Gewicht 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 oder 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 20° , so ist Gleichgewicht vorhanden, wenn das Gewicht A_1 am Haken hängt. Die Waage zeigt alsdann 1,000, die scheinbare Dichte des Wassers $20/20^\circ$. Die Dichte ist eine scheinbare, weil die Gewichte, also die durch den Senkkörper verdrängte Wassermenge $= 5\text{ g}$ wie auch das Gewicht der Reiter A und $A_1 = 5\text{ g}$, sich auf die Wägung in Luft beziehen.

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

Bei Flüssigkeiten, welche ein geringeres spezifisches Gewicht als Wasser besitzen, bleibt A_1 fort, und man erhält dann $0, \dots$, je nach der Einhängung der anderen Gewichte. Die Abb. 41 zeigt einige Beispiele, welche die Art und Weise der Belastung des Balkens und des Gebrauchs der Reitergewichte veranschaulichen.

Nach dem Gebrauch 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.

Beispiel. Nach der Verteilung der Reiter ergibt sich die Zahl 1,2488, und dies ist die scheinbare Dichte $20/20^\circ$, da die Waage für 20° justiert ist und

bei dieser Temperatur gearbeitet wurde. Das entspricht nach Tabelle 12 für scheinbare Dichte $20/20^{\circ}$ einem Prozentgehalt von 53,02.

Mit einer Mohrschen Waage für z. B. 20° können wir auch bei anderen Temperaturen arbeiten, sofern wir die Resultate zunächst auf 20° beziehen.

Beispiel. Eine für 20° justierte Mohrsche Waage zeige für einen Zuckersaft bei $28,7^{\circ}$ die unkorrigierte scheinbare Dichte $28,7/20^{\circ} = 1,2488$. Dann ist nach Tabelle 12 die unkorrigierte Konzentration 53,02%. Da wir mit einem Glaskörper gearbeitet haben, können wir die Tabelle 13 benutzen, nach welcher die Reduktion auf $20^{\circ} + 0,69$ ausmacht. Daher die richtige Konzentration $53,02 + 0,69 = 53,71\%$.

Man befließige sich jedoch, bei der Arbeit möglichst nahe an der Justier-temperatur zu bleiben, und zwar muß die Normaltemperatur desto mehr innegehalten werden, je unreiner, je niedriger der Reinheitsquotient der Zuckерlösung ist, da die Tabelle 13 für reine Zuckерlösungen ausgearbeitet ist.

Im allgemeinen darf man große Ansprüche an die Genauigkeit dieser Methode nicht stellen, da man die vierte Dezimale meist nur auf fünf Einheiten genau bestimmen kann, was bei einer 25%igen Zuckерlösung 0,1 Bg ausmacht, Tabelle 12. Ein Temperaturunterschied der Flüssigkeit von 2° wird von den meisten Waagen gar nicht oder sehr wenig empfunden werden. Dennoch ist die Methode bei laufenden Betriebsuntersuchungen sehr brauchbar, man muß sich nur vor allem über die Anwendung der entsprechenden richtigen Tabellen im klaren sein. Hätte man z. B. bei einer für 20° justierten Waage die scheinbare Dichte $20/20^{\circ} = 1,2891$ gefunden, was einer Konzentration von 60% Zucker entspricht, und geht mit dem Betrage von 1,2891 irrtümlich in die Tabelle 11 für wahre Dichten $20/4^{\circ}$ hinein, so findet man 60,5%. Der hierdurch verursachte Fehler ist also etwa fünfmal größer als der, welcher durch die Unempfindlichkeit der Waage entstehen könnte. Ein Übelstand tritt sowohl bei der Mohrschen Waage als auch bei der hydrostatischen auf. Das ist die ungleichmäßige Benetzung des eintauchenden Platindrahtes in Wasser und in der zu prüfenden Flüssigkeit.

Es sei ausdrücklich darauf hingewiesen, daß es jetzt auch Mohr-Westphalsche Senkkörper mit dazugehörigen Reitergewichten gibt, bei denen nicht die scheinbare Dichte $20/20^{\circ}$, sondern die wahre Dichte $20/4^{\circ}$ angezeigt wird. Bei diesen Waagen ist erstens — wie bei der vorigen — Gleichgewicht vorhanden, wenn der Senkkörper ohne Reiter in der Luft hängt, zweitens, wenn der Senkkörper in Wasser von 20° taucht und die Reiter die Zahl 0,9982 anzeigen, d. h. die wahre Dichte $20/4^{\circ}$ des Wassers¹⁾.

Man überzeuge sich also in jedem Fall davon, mit welcher Waage man es zu tun hat. Ist beim Eintauchen des Glaskörpers in Wasser von 20° Gleichgewicht vorhanden, wenn der größte Reiter am Haken hängt, so ist dies ein Zeichen, daß hier die scheinbare Dichte $20/20^{\circ}$ angezeigt wird, und man ver-

¹⁾ Deutsches Arzneibuch, 6. Aufl.

wendet die Domkesche Tabelle 12. Ist dagegen beim Eintauchen des Glaskörpers in Wasser von 20° Gleichgewicht vorhanden, wenn die Reiter die Zahl 0,9982 anzeigen, so haben wir es mit einem Senkkörper mit dazugehörigen Reitern nach dem System wahre Dichte $20/4^{\circ}$ zu tun (Herzog-Hanner, Die chem. u. phys. Prüfungsmeth. des Deutschen Arzneibuches, 6. Auflage).

In diesem Fall sind die gefundenen Werte noch nicht ganz richtig. Nur für Wasser stimmt der Wert 0,9982, während für Flüssigkeiten, deren spezifisches Gewicht geringer oder größer ist als das des Wassers, die abgelesenen Werte noch einer kleinen Korrektur (Gans, Pharmaz. Ztg. 1927, S. 1357) bedürfen.

Dichte	Korrektur
0,6	+ 0,0005
0,8	+ 0,0002
1,0	\pm 0,0000
1,2	- 0,0002
1,4	- 0,0005

Beispiel. Auf einer Mohr-Westphalschen Waage, die für die wahre Dichte $20/4^{\circ}$ justiert ist, wird bei einer Zuckerlösung die Zahl 1,3052 abgelesen. Die korrigierte Zahl wird daher sein $1,3052 - 0,0003 = 1,3049$, was nach Tabelle 11 einem Prozentgehalt von 63,1 Zucker entspricht.

Aus den vorstehenden Angaben ersieht man, daß die Anwendung eines Senkkörpers mit dazugehörigen Reitern nach dem System wahre Dichte $20/4^{\circ}$, wie es jetzt das Deutsche Arzneibuch, 6. Auflage, fordert, keinen ersichtlichen Vorteil gegenüber dem Senkkörper mit dazugehörigen Reitern nach dem System scheinbare Dichte $20/20^{\circ}$ gibt, da wir die Tabelle 12 für scheinbare Dichte $20/20^{\circ}$ besitzen.

Soll ein Senkkörper mit dazugehörigen Reitern eines Systems in ein anderes System umgeändert werden, so wird dies vom Fabrikanten dadurch erzielt, daß entweder das Gewicht jedes der beiden größten Reiter oder auch das Volumen des Senkkörpers etwas umgeändert wird. Die anderen kleineren Reiter bleiben unverändert. Es wird bei der Umänderung des

Systems		das Gewicht des Reiters	oder	das Volumen des Senkkörpers
scheinbare Dichte	$15/15^{\circ}$ in scheinbare Dichte	$20/20^{\circ}$	verringert um 4 mg	verringert um 0,004 ccm
scheinbare Dichte	$15/15^{\circ}$ in wahre Dichte	$20/4^{\circ}$	vergrößert um 5 mg	vergrößert um 0,005 ccm
scheinbare Dichte	$20/20^{\circ}$ in wahre Dichte	$20/4^{\circ}$	vergrößert um 9 mg	vergrößert um 0,009 ccm

Meist wird von den Waagenfabrikanten bei der Umänderung der Systeme die Umänderung im Gewicht der Reiter vorgenommen. Die Bezeichnung auf

den Senkkörpern: „5 g verdrängend“, ist dahin zu verstehen, daß 5 g Wasser von der Temperatur, die auf dem Körper mit einem roten Strich bezeichnet ist, in Luft gewogen, verdrängt werden. Manche Fabrikanten wählen aber das Volumen so, daß 5 g Wasser, in Luftleere gewogen, verdrängt werden. Im Grunde genommen ist es für uns gleichgültig, welches Volumen der Senkkörper hat, wenn nur Gleichgewicht vorhanden ist, wenn der größte Reiter am Haken hängt beim Eintauchen des Körpers in Wasser von 15 bzw. 20° bei den Systemen scheinbare Dichte 15/15° bzw. scheinbare Dichte 20/20°, und wenn Gleichgewicht vorhanden ist beim System wahre Dichte 20/4° beim Eintauchen des Körpers in Wasser von 20° und Verteilung der Reiter entsprechend der Zahl 0,9982.

D. Bestimmung mit der Spindel (Aräometer)

Das einfachste und am schnellsten ausführbare Verfahren zur Ermittlung der Dichte einer Flüssigkeit ist die Benutzung der Spindel, die in die zu prüfende Flüssigkeit getaucht wird. Sie wird um so tiefer einsinken, je leichter die Lösung ist, je geringer ihr spezifisches Gewicht.

Man unterscheidet zwei Arten von Spindeln: solche, welche das spezifische Gewicht angeben; sie sind für Flüssigkeiten jeder Art zu gebrauchen. Sie geben lediglich das wahre spezifische Gewicht der geprüften Lösung an und unter Hinzuziehung von Tabellen, welche für die verschiedenartigsten Flüssigkeiten berechnet sind, läßt sich aus jenen Zahlen der prozentuale 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 Tabellen, angeben. Bezeichnet man zu diesem Zwecke die Skala einer Spindel 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 Tabellen unnötig macht.

Die so beschaffene Saccharometerskala ist zuerst von Balling eingeführt und später von Brix aufs neue berechnet und kontrolliert worden. Man nennt daher die am Saccharometer abgelesenen Grade gleichbedeutend auch Grade nach Balling (Bg) oder Brix (Bx), die Saccharometer meist Balling- oder Brixspindeln, während der Ausdruck „Saccharometer“ mit Recht fallen gelassen worden ist, da man damit zuweilen auch das Polarimeter meint. Die Ballingspindeln geben also überhaupt nicht das spezifische Gewicht an, ebensowenig wie das Refraktometer, sondern den prozentualen Gehalt der Lösung an Trockensubstanz.

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.

Genauere Instrumente besitzen zum Zwecke solcher Temperaturbeobachtung während des Spindelns ein Thermometer im Innern der Spindel selbst, dessen



Abb. 42

Spindel (Aräometer)

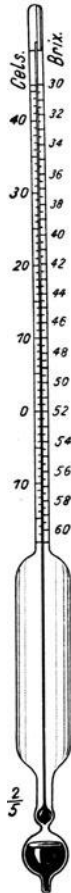


Abb. 43

Spindel mit Thermometerskala im Halse der Spindel

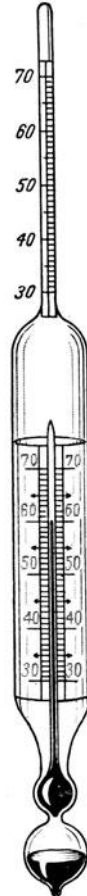


Abb. 44

Spindel mit Thermometerskala im unteren Teile der Spindel

Skala entweder, wie die Abb. 43 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 (Abb. 44). 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 schwimmt und die Wände des Gefäßes, in dem man die Wägung vornimmt, nicht berührt. Man darf deshalb diese Gefäße, meist 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 (Abb. 45). Das Einsenken der Spindel in die Flüssigkeit muß langsam und so vorsichtig geschehen, daß der über der Flüssigkeit verbleibende

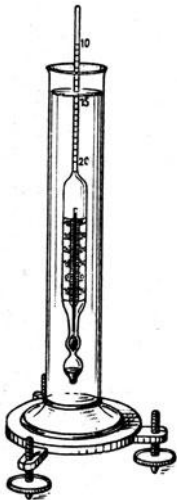


Abb. 45
Adjustiertisch mit Glas-
zylinder und Spindel

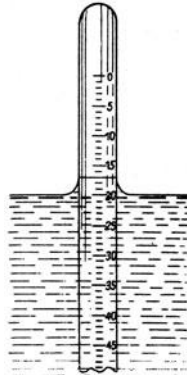


Abb. 46
Ablesung der Spindel

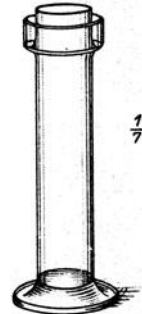


Abb. 47
Spindelzylinder nach
Winter

Teil nicht benetzt wird. Man liest auf der Skala in der Weise ab, daß man das Auge in gleiche Höhe mit der Oberfläche der Flüssigkeit bringt und dann diejenige Zahl nimmt, deren Teilstrich mit der Oberfläche eine gerade Linie 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 Abb. 46 20° , nicht etwa 17° 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 solcher 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 Abb. 47 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 Tabelle 11 ohne weiteres abgelesen werden kann.

Beispiel. 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 Tabelle 11, S. 111, ein Zuckergehalt (Trockensubstanz) von $34,4\% = \text{Grade Balling}$.

Beispiel. Eine unter denselben Bedingungen gebrauchte Ballingspindel hat $45,5^{\circ} = \text{Gewichtsprozente}$ ergeben. Dieser Angabe entspricht in der Tabelle 11, S. 111, 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.

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

Weicht die Temperatur der zur Untersuchung gelangenden 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 Waage 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 $+ 17,5^{\circ}\text{C}$, später von Domke¹⁾ für $+ 20^{\circ}\text{C}$

¹⁾ a. a. O.

berechneten Tabelle 13 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 Tabelle 13 ohne weiteres zu entnehmen.

Beispiel. Eine bei $+ 20^{\circ} \text{C}$ justierte Balling(Brix)spindel zeigt in einer Zuckerlösung von der Temperatur $+ 25^{\circ} \text{C}$ die Angabe $42,0^{\circ} \text{Bg}$. Nach Tabelle 13 ist dieser Betrag um $0,37$ zu erhöhen; die Zuckerlösung besitzt demnach einen Prozentgehalt von $42,37^{\circ} \text{Bg}$ bei $+ 20^{\circ} \text{C}$ entsprechend der Dichte $1,1888$ nach Tabelle 11.

Beispiel. Eine ebensolche Spindel zeigt in einer Zuckerlösung von der Temperatur $+ 18^{\circ} \text{C}$ die Angabe $46,4^{\circ} \text{Bg}$. Nach Tabelle 13 ist dieser Betrag um $0,15$ zu verkleinern, was $46,25^{\circ} \text{Bg}$ und eine Dichte von $1,2091$ nach Tabelle 11 ergibt.

Beispiel. Eine bei $+ 20^{\circ} \text{C}$ justierte spezifische Gewichtsspindel hat in einer Lösung bei $+ 22^{\circ} \text{C}$ die Dichte $1,2300$ ergeben. Nach Tabelle 11 entsprechen dieser Angabe $50,1^{\circ} \text{Bg}$. Diese sind nach der Tabelle 13 um $0,15$ zu vergrößern; das ergibt $50,25^{\circ} \text{Bg}$ entsprechend $1,2309$ spez. Gew. nach Tabelle 11.

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

Um beim Gebrauch der Spindeln die Tabelle 13 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 Abb. 48 zeigt, bis zum Teilstrich $10,0$ einsinken, also $10,0^{\circ} \text{Bx}$ anzeigen, während das Quecksilber des Thermometers gleichzeitig sich auf $2,5$ stellt, so würde die Lösung bei 20°C einen Gehalt von $10,0 + 2,5 = 12,5^{\circ} \text{Bx}$ haben.

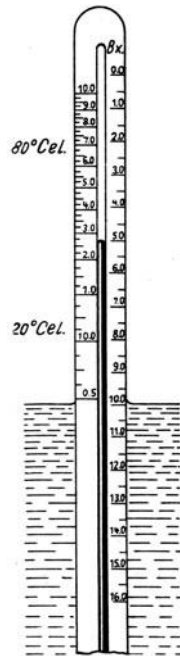


Abb. 48
Volquartzspindel mit
Korrektionsskala

¹⁾ Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1896, S. 392.

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 Tabelle 13 empirisch eingeteilt werden.

Um die Stellung des Thermometerfadens gegenüber der Korrektionskala jederzeit auf ihre Richtigkeit prüfen zu können, sind zwei Punkte, 20 und 80° C, fixiert und rot bezeichnet. Diese Punkte werden mit der Anzeige eines richtig gehenden Thermometers verglichen.

Jede Spindel ist also für eine bestimmte Temperatur, die auf dem Gerät vermerkt ist, justiert. Hat die zu untersuchende Flüssigkeit nicht die geforderte Normaltemperatur, sondern z. B. eine höhere, so ist durch die Ausdehnung der Flüssigkeit diese leichter, die Spindel hat das Bestreben zu sinken. Andererseits wird durch die Ausdehnung des Glasinstrumentes sein Volumen größer, und es will steigen. Da die Ausdehnung der Flüssigkeit größer ist als die des Glases, wird ein abgeschwächtes Sinken der Spindel resultieren, und die Angaben derselben sind nach Tabellen, welche also die Ausdehnung der Flüssigkeiten und die des Glases berücksichtigen und in einer Zahl zusammenfassen, auf die Normaltemperatur zu reduzieren, Tabelle 13.

Wir unterscheiden — wie gesagt — zwei Arten von Aräometern, a) solche, welche direkt Gewichts- oder Volumprozent angeben, und b) solche mit Angabe der Dichte. Eine Mittelstellung nimmt die Bauméspindel ein.

a) Zu dieser Klasse gehört das Saccharometer oder, wie man jetzt sagt: die Brix- oder besser Ballingspindel.

Beispiel. Eine für 20° C justierte Ballingspindel zeigt bei 28,7° einen unkorrigierten Ballinggehalt von 50,0. Die Tabelle 13 gibt eine Korrektur von + 0,7, daher wahrer Ballinggehalt 50,7, d. h. die Spindel würde bei der Temperatur der Lösung und der Glasspindel von 20° 50,7 Bg oder Prozent angeben.

Es ist falsch, zu sagen, die Lösung hat bei 28,7° 50,0 Bg und bei 20° 50,7 Bg. Die Dichtezahl ändert sich mit der Temperatur, aber nicht der Ballinggehalt oder der Prozentgehalt. Während also eine gewichtsanalytische Methode natürlich bei allen Temperaturen der Lösung in diesem Fall 50,7% ergeben würde, zeigt die Spindel nach Prozent-, Ballinggehalt bei für die Spindel abweichenden Temperaturen zunächst die unkorrigierte (auch scheinbare genannt) Konzentration, den unkorrigierten Balling- oder Prozentgehalt an, der erst auf den richtigen, wahren gebracht werden muß.

Bei dieser Art der Spindeln kann nur die Normaltemperatur für die betreffende Spindel angegeben werden, z. B. 20°. Es ist daher falsch, eine Ballingspindel z. B. mit 20/4° zu bezeichnen. Was soll da die 4 unter dem Strich? Viele Preislisten, sogar Prüfungsämter glauben sich ganz besonders genau auszudrücken, wenn sie von Saccharimetern nach Balling und Brix reden, welche für 15° C, 17,5° C oder 20° C auf Wasser gleicher Dichte bezogen sind!

Die Spindeln dieser Klasse a drücken doch nicht das Resultat eines Bruches, eines Verhältnisses aus wie die Spindeln der Klasse b! Wenn unser „Saccharimeter, Temperatur + 20° C“ in eine Zuckerlösung getaucht wird und bei 20° z. B. die Zahl 35,7 anzeigt, so heißt das, die Lösung enthält 35,7% Zucker. Hierbei wird doch auf Wasser gar kein Bezug genommen! Ganz anders steht die Sache bei den Spindeln der Klasse b, welche eine Dichte, ein Verhältnis anzeigen. Darüber siehe unter Spindel mit Dichteangabe.

Prüfung einer Ballingspindel für die Normaltemperatur 20° C. In Wasser von 20° muß sie selbstverständlich bis 0 tauchen, wobei bemerkt sei, daß die Prüfung des Nullpunktes mitunter etwas unsicher ausfällt. Die anderen Punkte prüfen wir mit einer Zuckerlösung, in welche die Spindel bei 20° z. B. bis 35,1 sinkt. Nach Tabelle 12 für die scheinbare Dichte 20/20° entspricht das einer scheinbaren Dichte 20/20° von 1,1540, was wir ohne weiteres mit der Mohr'schen Waage finden müßten. Der Brixgehalt von 35,1 entspricht aber auch nach Tabelle 11 einer wahren Dichte 20/4° von 1,15177. Ein 100-cm-Pyknometer 20/4° müßte also bei 20° 115,177 g in Luftleere oder in Luft $115 \times 0,9 = 104$ mg weniger, also 115,073 g von dieser Lösung fassen. Ferner müßte solche Lösung 35,1% Zucker im Polarimeter zeigen.

Die Bauméspindel ist eigentlich gänzlich überflüssig, sie kommt aber dennoch gelegentlich beim Melassehandel in Betracht. Wir müssen sie also kennen und können die Baumétabellen vorläufig auch nicht entbehren. Es gibt nun eine ganze Reihe von Bauméspindeln, deren Grade n bei einer gewissen Temperatur (Grad Celsius) mit der Dichte s zusammenhängen. Für die Spindeln für Dichten größer als 1 gelten folgende Definitionsformeln:

$$\begin{array}{ll}
 1. \text{ Baumé, amerikanische} \dots s \frac{15,56^0}{15,56^0} = \frac{145}{145 - n} & (60^0 \text{ F} = 15,56^0 \text{ C}) \\
 2. \text{ „ holländische (alte)} \dots s \frac{12,5^0}{12,5^0} = \frac{144}{144 - n} \\
 3. \text{ „ neue} \dots \dots \dots s \frac{17,5^0}{17,5^0} = \frac{146,78}{146,78 - n} \\
 4. \text{ „ rationale} \dots \dots \dots s \frac{15^0}{15^0} = \frac{144,3}{144,3 - n}
 \end{array}$$

Die Eichämter lassen nur die rationale zu, und es werden daher oft alle übrigen als alte bezeichnet. Man gebe stets die Definitionsformel an und begnüge sich nicht mit der Bezeichnung, z. B. „alte Baumé“. Nicht nur, daß man aus den Tabellen meist nicht ersehen kann, um welche Baumé es sich handelt, auch die Spindeln selbst lassen uns darin im unklaren. Aus der Temperatur, die auf den Spindeln angegeben ist, läßt sich der allerdings unsichere Schluß ziehen, welche Bauméspindeln wir vor uns haben. Will man sich über seine Bauméspindeln Klarheit verschaffen, so vergleiche man sie mit einer geeichten Bauméspindel, denn solche ist stets eine mit rationeller Skala. Taucht diese in einer Flüssigkeit bei irgendeiner Temperatur bis zu dem in der ersten Vertikalen angegebenen Baumégrad, dann tauchen die anderen Spindeln in derselben

Flüssigkeit und bei derselben Temperatur (also nicht bei der Normaltemperatur der Spindel) wie folgt:

B a u m é		
$\frac{15}{15} v = \frac{144,3}{144,3 - n}$	$\frac{17,5}{17,5} v = \frac{146,78}{146,78 - n}$	$\frac{12,5}{12,5} v = \frac{144}{144 - n}$
0	+ 0,05	— 0,04
40	40,73	39,89
44	44,79	43,88
48	48,86	47,87

Da die Baumegrade seinerzeit in die Tabellen eingesetzt wurden, in denen die Dichtezahlen in bezug auf den Prozentgehalt von den jetzt als richtig anerkannten neueren Zahlen etwas abweichen, so müßten die Baumégrade in diesen Tabellen geändert werden, worauf wir aber verzichten und allen Bauméspindeln und -tabellen ein möglichst schnelles und dauerndes Verschwinden wünschen. Immerhin sei Tabelle 14, eine Zusammenstellung zwischen Baumégraden und Prozentzahlen, gebracht.

b) Spindeln mit Dichteangabe. Sie geben lediglich die Dichte der geprüften Flüssigkeit an, und mit Hilfe der für die betreffende Flüssigkeit ausgearbeiteten Tabellen findet man danach den prozentischen Gehalt des gelösten Stoffes. Wenn von Dichte die Rede ist, so hat man sofort drei Fragen zu stellen: Erstens wahre oder scheinbare Dichte, zweitens Temperatur der Flüssigkeit, drittens Temperatur des Wassers als Einheit. Diese Angaben sind schon deshalb nötig, um von den vielen verschiedenen Tabellen die richtige anzuwenden.

Zunächst sei gleich bemerkt, daß alle Spindeln wahre Dichten angeben müßten. Die Temperatur, für welche die Spindeln justiert werden, kann verschieden sein, gewöhnlich ist sie 15, 17,5 oder 20°. Bezogen wird die Dichte bei den Spindeln, nicht immer bei den Tabellen, stets auf Wasser von 4°, die Eichämter schreiben das ganz ausdrücklich vor. Nur die Milchärömeter werden nach der Dichte 15/15° ausgeführt und auch von der Normaleichungskommission zugelassen. Im Handel kommen auch Spindeln nach dem Typus 15/15° für die Dichte von Glycerin vor.

Prüfung einer Spindel 20/4°. In Wasser von 20° kann die Spindel, genau genommen, nicht bis 1,000 tauchen, da die Dichte des Wassers 20/4° nicht 1,000, sondern 0,99823 ist (Tabelle 10). In einer Zuckerlösung taucht die Spindel bei 20° z. B. bis 1,1518, was nach Tabelle 11, nur diese kommt in Frage, einer Konzentration von 35,1 % entspricht. Die wahre Dichte 20/4° 1,1518 ist nicht ohne weiteres mit der Angabe der Mohrschen Waage für 20° vergleichbar, da diese die scheinbare Dichte 20/20° anzeigt. Die Mohrsche Waage müßte 1,1540 zeigen, weil die scheinbare Dichte 20/20° 1,1540 nach Tabelle 12 einer Konzentration von 35,1 % entspricht. Natürlich sind auch diese Spindeln bei anderen Temperaturen zu benutzen als bei der, für welche sie bestimmt sind.

Beispiel. Eine Spindel 20/4° zeigt in einer Zuckerlösung bei 28,7° 1,2296 an, was nach Tabelle 11 einer scheinbaren Konzentration von 50,0 Bg ent-

spricht. Nach Tabelle 13 ist dazu der Betrag von $+0,7$ Bg zu addieren = $50,7\%$, was nach Tabelle 11 der wahren Dichte $20/4^0$ $1,2334$ gleichkommt, und was die Spindel bei der Normaltemperatur von 20^0 anzeigen würde.

Hier haben wir mit einer $20/4^0$ -Spindel bei $28,7^0$ abgelesen und wollen die Dichte bei 20^0 bzw. die Konzentration wissen. Wir mußten also die Ausdehnung der Flüssigkeit wie auch die des Glases berücksichtigen und daher die Korrektur nach Tabelle 13 nehmen.

Also nochmals: Alle Dichtespindeln beziehen sich auf Wasser von 4^0 und sollen wahre Dichten anzeigen. Taucht eine Dichtespindel, die für 20^0 justiert ist, auf $1,1547$ ein, so heißt das: die wahre Dichte $20/4^0$ ist $1,1547$, d. h. ein Volumen der Flüssigkeit bei 20^0 ist $1,1547$ mal schwerer als dasselbe Volumen Wasser von 4^0 , beides in Luftleere gewogen. Für die wahre Dichte $20/4^0$ kommt nur Tabelle 11 in Frage. Danach ist eine solche Lösung eine $85,7\%$ ige. Ob jedoch alle Dichtespindeln die wahre Dichte anzeigen, ist zweifelhaft. Übrigens ist der Unterschied zwischen wahrer und scheinbarer Dichte bei Flüssigkeiten unter $1,3$ Dichte so gering, daß er innerhalb der Fehlergrenzen liegt (s. S. 77).

Über das Arbeiten mit den empfindlichen Spindeln muß einiges gesagt werden; zunächst über das Putzen. Durch übermäßiges „Putzen“ würde man jede Spindel verderben. Kieselgur, selbst Ammoniak, sind viel zu scharfe Mittel, die den Glasstengel an der Oberfläche beschädigen und eine ungleichmäßige Adhäsion hervorrufen. Es genügt, das Instrument, wenn man z. B. mit einer Zuckerlösung gearbeitet hat, unter den Strahl der Wasserleitung zu halten, dann den Finger mit etwas Seife einzureiben, damit die Anzeigestelle am Stengel leicht zu reinigen und wieder mit Wasser abzuspülen. Darauf trocknet man die Spindel mit einem weichen Tuch ab, jedoch nicht die Anzeigestelle; diese wird wie folgt behandelt: Man legt um den Finger ein weiches Tuch, befeuchtet dieses mit einigen Tropfen Alkohol und reibt damit die Anzeigestelle ganz leicht ab. Dies muß gegebenenfalls wiederholt werden. Eine reine Glasfläche läßt dabei meist einen eigentümlichen Ton hören, der durch Vibration entsteht. Die Spindel ist nun zum Gebrauch fertig. Den Zylinder fülle man so weit, daß die Flüssigkeit beim Einsenken der Spindel, die man an dem oberen unkalibrierten Teil hält, überläuft. Erst muß aber durch Schräghalten des Zylinders noch mehr Flüssigkeit entfernt werden, damit diese später auf ihrer Oberfläche an der Wandung des Zylinders kapillar hochsteigen kann. Eine genaue Ablesung kann eigentlich nur von unten gemacht werden, d. h. man hält das Auge unter die Oberflächenebene, nähert sich dieser und liest ab. Die Teilstriche sind gewöhnlich in Abständen von $1,5$ bis 2 mm gezogen, und in physikalischen Laboratorien wird gefordert, den zehnten Teil dieses Abstandes schätzen zu können, wozu allerdings Übung und eine mäßig vergrößernde Lupe gehört. Bei der Nullpunktprüfung verfährt man mit Wasser genau so, wie oben beschrieben, wobei, und das ist das Bemerkenswerte, das Wasser im Zylinder unbedingt zum Überlaufen gebracht werden muß.

Ebenso wird Wasser, welches man gegebenenfalls zum Nachgießen in einem Gefäß herbeibringt, erst durch Abschleudern von seiner Oberflächenschicht befreit. Der Grund dafür liegt darin, daß jede Flüssigkeit, auch das reinste Wasser, das mit der Luft oder mit Leitungsröhren in Berührung gekommen ist, an der Oberfläche eine Substanz absondert, welche die Adhäsion am Stengel merklich beeinflußt. Man kann sich davon leicht überzeugen: Ist das Wasser auf die beschriebene Art des Überlaufens und des Abschleuderns gereinigt und die Spindel ebenfalls rein, so erkennt man das sofort, indem man der schwimmenden Spindel von oben einen leichten Stoß nach unten versetzt. Ist alles in Ordnung, dann bleibt bei der Abwärtsbewegung der Spindel der Wulst bestehen, während er sonst zeitweise verschwindet, sich sogar um den Stengel ein Wassertrichter bildet, kurz, der Wulst unregelmäßige Gestalt annimmt. In diesem Fall muß erst Abhilfe geschaffen werden durch Mittel, die angeführt worden sind: Kommt man mit den angeführten Mitteln nicht zum Ziel, zeigt sich bei der Abwärtsbewegung des Stengels immer wieder eine Formveränderung des Wulstes, dann war die Spindel falsch behandelt, sie ist verputzt und verpatzt und für genaue Bestimmungen unbrauchbar.

Substanzen, wie der menschliche Schweiß, Tabak-, Ammoniak- und Ätherdampf, Ruß usw. und schließlich die Substanz, welche sich in jedem Wasser an der Oberfläche absondert, vor allem Fette, beeinflussen die Genauigkeit der Angaben auf zwei bis drei Einheiten in der vierten Dezimale. Ganz unreine Spindeln oder „verputzte“, welche überhaupt keinen Wulst am Stengel bilden, sondern einen Trichter, können Unrichtigkeiten bis auf einige Einheiten in der dritten Dezimale hervorrufen, also bis auf einen ganzen Ballinggrad.

Die empfindlichen Dichtespindeln haben eine Teilung nach fünf Einheiten in der vierten Dezimale, so daß eine Ablesung auf zwei Einheiten der vierten Dezimale von jedem vorgenommen werden kann. Bei empfindlichen Dichtespindeln geben die Eichämter den Fehler auf eine Einheit in der vierten Dezimale an. In jedem Fall ist die Spindel ein Präzisionsinstrument und fordert eine durchaus sachgemäße Behandlung.

In Fabriklaboratorien wird die Ablesung nicht in der hier ausgeführten Weise vorgenommen, sondern stets so, wie wir es auf S. 101 beschrieben haben, wobei allerdings Ungenauigkeiten von 0,1 bis 0,2 Bg unvermeidlich sind.

Tabellen. Wie bereits mehrfach erwähnt, benötigen wir einiger Tabellen, um aus dem gefundenen spezifischen Gewicht den prozentualen Zuckergehalt, Trockensubstanz-, Balling-, Brixgehalt der Lösung zu ermitteln (s. S. 75).

Wir verzichten hier auf die Wiedergabe der alten bekannten Tabellen von Mateczek-Scheibler für scheinbare Dichte $17,5/17,5^0$, ebenso auf die Tabellen von Scheibler für scheinbare Dichte $15/15^0$, ferner auf die Tabellen von Karl Windisch für wahre Dichte $15/15^0$ und die Tabellen der Normal-

eichungskommission für wahre Dichte $15/4^0$. Über diese Tabellen ist in der Arbeit von Brendel¹⁾ das Nähere gesagt.

Erwähnt sei noch eine neue Tabelle von Fischer und Doemens „Wahre Dichte $20/4^0$ von Zuckerlösungen“. Während in der Tabelle 11 der Normaleichungskommission die fünfte Dezimale experimentell, die sechste Dezimale rechnerisch ermittelt ist, wurde in der neuen Tabelle sogar die sechste Dezimale durch Versuche bestimmt. Die Abweichungen von der Berliner Tabelle sind — wie zu erwarten war — ganz gering. Die Tabelle befindet sich in Landolt-Börnsteins Phys.-chem. Tabellen I (1923), S. 465.

Wir begnügen uns also mit folgenden Tabellen.

Zunächst bringen wir die Tabelle 11 „Zur Bestimmung der wahren Dichte reiner Rohrzuckerlösungen aus dem Prozentgehalt“. Das ist die Tabelle der Normaleichungskommission. Hier heißt es deutlich: Wahre Dichte bei $+20^0$ C. Einheit: Dichte des Wassers bei $+4^0$ C. Also die Tabelle für wahre Dichte $20/4^0$ von Zuckerlösungen. Die Tabelle wurde zuerst veröffentlicht in Plato, Die Dichte, Ausdehnung und Kapillarität von Lösungen reinen Rohrzuckers in Wasser, Verlag Springer, Berlin 1900. Die Zahl für 0%, also für Wasser, müßte mit dem Wert in Tabelle 9 bei 20^0 übereinstimmen, was auch bis auf vier Einheiten in der sechsten Dezimale der Fall ist. Die Tabelle wenden wir vor allem an nach der Ermittlung des spezifischen Gewichts mit der Dichtespindel, weil diese wahre Dichten $20/4^0$ anzeigt (s. S. 99). Ferner auch bei der Mohr-Westphalschen Waage, aber nur wenn der Senkkörper und die dazugehörigen Reiter auf die wahre Dichte $20/4^0$ abgestimmt sind.

Die nächste Tabelle 12 ist die von Domke „Zur Ermittlung der Konzentration von Zuckerlösungen aus dem scheinbaren spezifischen Gewicht bei 20^0 “. Diese Bezeichnung ist nicht vollständig und muß durch den Zusatz „Einheit: Scheinbare Dichte des Wassers von 20^0 “ ergänzt werden. Also kürzer ausgedrückt: „Scheinbare Dichte $20/20^0$ “. Die Tabelle ist von Domke aus der Tabelle 11 abgeleitet und leistet uns große Dienste, da viele Wägezahlen in Luft nicht erst auf Luftleere gebracht zu werden brauchen. (Veröffentlicht in Zeitschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1912, S. 306 von Domke.) Die Physiker halten zwar die Veröffentlichung einer Tabelle nach scheinbaren Dichten für einen „Unfug“, wenn aber noch der Zusatz $\gamma = 0,00121$, der mittleren Dichte der Luft, gemacht wird, läßt sich auch vom wissenschaftlichen Standpunkt nichts dagegen einwenden.

Diese Tabelle 12 scheinbare Dichte $20/20^0$ ($\gamma = 0,00121$) wird also benutzt nach der Ermittlung des spezifischen Gewichts 1. mit dem Pyknometer, dessen Wasserfüllung bei 20^0 bestimmt ist, ferner 2. mit der Mohr-Westphalschen Waage bei der Justierung für die scheinbare Dichte $20/20^0$.

Die folgende Tabelle 13 ist die, von welcher auf S. 102 die Rede war, sie gehört zu Tabelle 11 und 12, stammt ebenfalls von der Normaleichungs-

¹⁾ Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1923, Techn. Teil, S. 58 u. f.

Tabelle 11
Zur Bestimmung der wahren Dichte reiner Rohrzuckerlösungen aus dem Prozentgehalt

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	1,042388	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	
20	1,080959	1,081403	1,081848	1,082292	1,082737	1,083182	1,083628	1,084074	1,084520	1,084967	
21	1,085419	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	

Tabelle 11 (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										
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
40	1,176447	1,176960	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

Tabelle 11 (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									
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	1,246204	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
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

Tabelle 11 (Schluß)

Rohrzucker- procente = Grade Ballung	Wahre Dichte bei + 20° C für die nebenstehenden Ganzen- und obenstehenden Zehntel- Rohrzuckerprocente. Einheit: Dichte des Wassers bei + 4° C									
	.0	.1	.2	.3	.4	.5	.6	.7	.8	.9
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
80	1,411715	1,412380	1,413044	1,413709	1,414374	1,415040	1,415706	1,416373	1,417039	1,417707
81	1,418374	1,419043	1,419711	1,420380	1,421049	1,421719	1,422390	1,423069	1,423730	1,424400
82	1,425072	1,425744	1,426416	1,427089	1,427761	1,428435	1,429109	1,429782	1,430457	1,431131
83	1,431807	1,432483	1,433158	1,433835	1,434511	1,435188	1,435866	1,436543	1,437222	1,437900
84	1,438579	1,439259	1,439938	1,440619	1,441299	1,441980	1,442661	1,443342	1,444024	1,444705
85	1,445388	1,446071	1,446754	1,447438	1,448121	1,448806	1,449491	1,450175	1,450860	1,451545
86	1,452232	1,452919	1,453605	1,454292	1,454980	1,455668	1,456357	1,457045	1,457735	1,458424
87	1,459114	1,459805	1,460495	1,461186	1,461877	1,462568	1,463260	1,463953	1,464645	1,465338
88	1,466032	1,466726	1,467420	1,468115	1,468810	1,469504	1,470200	1,470896	1,471592	1,472289
89	1,472986	1,473684	1,474381	1,475080	1,475779	1,476477	1,477176	1,477876	1,478575	1,479275
90	1,479976	1,480677	1,481378	1,482080	1,482782	1,483484	1,484187	1,484890	1,485593	1,486297
91	1,487002	1,487707	1,488411	1,489117	1,489823	1,490528	1,491234	1,491941	1,492647	1,493355
92	1,494063	1,494771	1,495479	1,496188	1,496897	1,497606	1,498316	1,499026	1,499736	1,500447
93	1,501158	1,501870	1,502582	1,503293	1,504006	1,504719	1,505432	1,506146	1,506859	1,507574
94	1,508289	1,509004	1,509720	1,510435	1,511151	1,511868	1,512585	1,513302	1,514019	1,514737
95	1,515455	1,516174	1,516893	1,517612	1,518332	1,519051	1,519871	1,520492	1,521212	1,521934
96	1,522656	1,523378	1,524100	1,524823	1,525546	1,526269	1,526993	1,527717	1,528441	1,529166
97	1,529891	1,530616	1,531342	1,532067	1,532794	1,533521	1,534248	1,534976	1,535704	1,536432
98	1,537161	1,537889	1,538618	1,539347	1,540076	1,540806	1,541536	1,542267	1,542998	1,543730
99	1,544462	1,545194	1,545926	1,546659	1,547292	1,547927	1,548561	1,549195	1,549829	1,550464
100	1,551800									

Tabelle 12. **Domkesche Tabelle**zur Ermittlung der Gew.-Proz. reiner Saccharoselösungen aus der scheinbaren Dichte bei 20/20°. $\gamma = 0,00121$.

Berechnet aus der von der Internationalen Kommission für einheitliche Methoden der Zuckeruntersuchung angenommenen Tafel der Kaiserlichen Normal-Eichungskommission

Gew.-Proz. Zucker (Saccharose) = Grade Balling	,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

Tabelle 12. **Domkesche Tabelle** (Schluß)

Gew.-Proz. Zucker (Saccharose) = Grade Balling	,0	,1	,2	,3	,4	,5	,6	,7	,8	,9
	Scheinbares spezifisches Gewicht bei 20° C									
45	1,2049	1,2054	1,2060	1,2065	1,2070	1,2076	1,2081	1,2087	1,2092	1,2097
46	2102	2108	2113	2118	2124	2129	2135	2140	2146	2151
47	2156	2162	2167	2173	2178	2184	2189	2194	2200	2205
48	2211	2216	2222	2227	2232	2238	2243	2249	2254	2260
49	2265	2271	2276	2282	2287	2293	2298	2304	2309	2315
50	1,2320	1,2326	1,2331	1,2337	1,2342	1,2348	1,2353	1,2359	1,2364	1,2370
51	2376	2381	2387	2392	2398	2403	2409	2415	2420	2426
52	2431	2437	2442	2448	2454	2459	2465	2471	2476	2482
53	2487	2493	2499	2504	2510	2516	2521	2527	2533	2538
54	2544	2550	2555	2561	2567	2572	2578	2584	2589	2595
55	1,2601	1,2606	1,2612	1,2618	1,2624	1,2629	1,2635	1,2641	1,2647	1,2652
56	2658	2664	2670	2675	2681	2687	2693	2698	2704	2710
57	2716	2721	2727	2733	2739	2745	2750	2756	2762	2768
58	2774	2779	2785	2791	2797	2803	2809	2815	2821	2826
59	2832	2838	2844	2850	2856	2861	2867	2873	2879	2885
60	1,2891	1,2897	1,2903	1,2909	1,2914	1,2920	1,2926	1,2932	1,2938	1,2944
61	2950	2956	2962	2968	2974	2980	2986	2992	2998	3004
62	3010	3015	3021	3027	3033	3039	3045	3051	3057	3063
63	3069	3075	3081	3087	3093	3100	3106	3112	3118	3124
64	3130	3136	3142	3148	3154	3160	3166	3172	3178	3184
65	1,3190	1,3197	1,3203	1,3209	1,3215	1,3221	1,3227	1,3233	1,3239	1,3245
66	3252	3258	3264	3270	3276	3282	3288	3295	3301	3307
67	3313	3319	3325	3332	3338	3344	3350	3356	3363	3369
68	3375	3381	3387	3394	3400	3406	3412	3418	3425	3431
69	3437	3443	3450	3456	3462	3468	3475	3481	3487	3494
70	1,3500	1,3506	1,3512	1,3519	1,3525	1,3531	1,3538	1,3544	1,3550	1,3557
71	3563	3569	3575	3582	3588	3594	3601	3607	3614	3620
72	3626	3633	3639	3645	3652	3658	3664	3671	3677	3684
73	3690	3696	3703	3709	3716	3722	3729	3735	3741	3748
74	3754	3761	3767	3774	3780	3786	3793	3799	3806	3812
75	1,3819	1,3825	1,3832	1,3838	1,3845	1,3851	1,3858	1,3864	1,3871	1,3877
76	3884	3890	3897	3903	3910	3916	3923	3929	3936	3942
77	3949	3955	3962	3969	3975	3982	3988	3995	4001	4008
78	4015	4021	4028	4034	4041	4048	4054	4061	4067	4074
79	4081	4087	4094	4101	4107	4114	4121	4127	4134	4140
80	1,4147	1,4154	1,4160	1,4167	1,4174	1,4180	1,4187	1,4194	1,4201	1,4207
81	4214	4221	4227	4234	4241	4247	4254	4261	4268	4274
82	4281	4288	4295	4301	4308	4315	4322	4328	4335	4342
83	4349	4355	4362	4369	4376	4383	4389	4396	4403	4410
84	4417	4423	4430	4437	4444	4451	4458	4464	4471	4478
85	1,4485	1,4492	1,4499	1,4505	1,4512	1,4519	1,4526	1,4533	1,4540	1,4547
86	4554	4560	4567	4574	4581	4588	4595	4602	4609	4616
87	4623	4629	4636	4643	4650	4657	4664	4671	4678	4685
88	4692	4699	4706	4713	4720	4727	4734	4741	4748	4655
89	4762	4769	4776	4783	4790	4797	4804	4811	4818	4825
90	1,4832									

Tabelle 13. Zur Umrechnung der bei verschiedenen Temperaturen abgelesenen Gewichtsprozent
(Grade Balling) auf solche für 20°C (Normaltemperatur)

Beobachtungstemp. °C	Abgelesene Gewichtsprozent (Grade Balling)															
	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75
	Der abgelesene Betrag ist zu verkleinern um:															
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	0,53	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	0,06	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	0,11	0,12	0,12	0,13	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	2,61	2,61	2,62	2,62	2,62	2,62	2,61	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

Tabelle 14

Vergleich zwischen Graden Balling, scheinbarer Dichte 20/20° C und alten Baumégraden

Grade Balling	Scheinbare Dichte 20/20°	Grade Baumé (alt)	Grade Balling	Scheinbare Dichte 20/20°	Grade Baumé (alt)	Grade Balling	Scheinbare Dichte 20/20°	Grade Baumé (alt)
65,2	1,3203	35,0	69,2	1,3450	37,0	73,2	1,3703	39,0
65,3	1,3209	35,05	69,3	1,3456	37,1	73,3	1,3709	39,0
65,4	1,3215	35,1	69,4	1,3462	37,1	73,4	1,3716	39,1
65,5	1,3221	35,15	69,5	1,3468	37,2	73,5	1,3722	39,1
65,6	1,3227	35,2	69,6	1,3475	37,2	73,6	1,3729	39,2
65,7	1,3233	35,25	69,7	1,3481	37,3	73,7	1,3735	39,2
65,8	1,3239	35,3	69,8	1,3487	37,3	73,8	1,3741	39,3
65,9	1,3245	35,35	69,9	1,3494	37,4	73,9	1,3748	39,3
66,0	1,3252	35,4	70,0	1,3500	37,4	74,0	1,3754	39,4
66,1	1,3258	35,5	70,1	1,3506	37,5	74,1	1,3761	39,4
66,2	1,3264	35,5	70,2	1,3512	37,5	74,2	1,3767	39,5
66,3	1,3270	35,6	70,3	1,3519	37,6	74,3	1,3774	39,5
66,4	1,3276	35,6	70,4	1,3525	37,6	74,4	1,3780	39,6
66,5	1,3282	35,7	70,5	1,3531	37,7	74,5	1,3786	39,6
66,6	1,3288	35,7	70,6	1,3538	37,7	74,6	1,3793	39,7
66,7	1,3295	35,8	70,7	1,3544	37,8	74,7	1,3799	39,7
66,8	1,3301	35,8	70,8	1,3550	37,8	74,8	1,3806	39,8
66,9	1,3307	35,9	70,9	1,3557	37,9	74,9	1,3812	39,8
67,0	1,3313	35,9	71,0	1,3563	37,9	75,0	1,3819	39,9
67,1	1,3319	36,0	71,1	1,3569	37,9	75,1	1,3825	39,9
67,2	1,3325	36,0	71,2	1,3575	38,0	75,2	1,3832	40,0
67,3	1,3332	36,1	71,3	1,3582	38,0	75,3	1,3838	40,0
67,4	1,3338	36,1	71,4	1,3588	38,1	75,4	1,3845	40,1
67,5	1,3344	36,2	71,5	1,3594	38,1	75,5	1,3851	40,1
67,6	1,3350	36,2	71,6	1,3601	38,2	75,6	1,3858	40,2
67,7	1,3356	36,3	71,7	1,3607	38,2	75,7	1,3864	40,2
67,8	1,3363	36,3	71,8	1,3614	38,3	75,8	1,3871	40,3
67,9	1,3369	36,4	71,9	1,3620	38,3	75,9	1,3877	40,3
68,0	1,3375	36,4	72,0	1,3626	38,4	76,0	1,3884	40,4
68,1	1,3381	36,5	72,1	1,3633	38,4	76,1	1,3890	40,4
68,2	1,3387	36,5	72,2	1,3639	38,5	76,2	1,3897	40,5
68,3	1,3394	36,6	72,3	1,3645	38,5	76,3	1,3903	40,5
68,4	1,3400	36,6	72,4	1,3652	38,6	76,4	1,3910	40,6
68,5	1,3406	36,7	72,5	1,3658	38,6	76,5	1,3916	40,6
68,6	1,3412	36,7	72,6	1,3664	38,7	76,6	1,3923	40,7
68,7	1,3418	36,8	72,7	1,3671	38,7	76,7	1,3929	40,7
68,8	1,3425	36,8	72,8	1,3677	38,8	76,8	1,3936	40,8
68,9	1,3431	36,9	72,9	1,3684	38,8	76,9	1,3942	40,8
69,0	1,3437	36,9	73,0	1,3690	38,9	77,0	1,3949	40,8
69,1	1,3443	37,0	73,1	1,3696	38,9	77,1	1,3955	40,9

Tabelle 14 (Schluß)

Grade Balling	Scheinbare Dichte 20/20°	Grade Baumé (alt)	Grade Balling	Scheinbare Dichte 20 20°	Grade Baumé (alt)	Grade Balling	Scheinbare Dichte 20/20°	Grade Baumé (alt)
77,2	1,3962	40,9	80,2	1,4160	42,4	83,2	1,4362	43,8
77,3	1,3969	41,0	80,3	1,4167	42,4	83,3	1,4369	43,9
77,4	1,3975	41,0	80,4	1,4174	42,5	83,4	1,4376	43,9
77,5	1,3982	41,1	80,5	1,4180	42,5	83,5	1,4383	44,0
77,6	1,3988	41,1	80,6	1,4187	42,6	83,6	1,4389	44,0
77,7	1,3995	41,2	80,7	1,4194	42,6	83,7	1,4396	44,1
77,8	1,4001	41,2	80,8	1,4201	42,7	83,8	1,4403	44,1
77,9	1,4008	41,3	80,9	1,4207	42,7	83,9	1,4410	44,2
78,0	1,4015	41,3	81,0	1,4214	42,8	84,0	1,4417	44,2
78,1	1,4021	41,4	81,1	1,4221	42,8	84,1	1,4423	44,2
78,2	1,4028	41,4	81,2	1,4227	42,9	84,2	1,4430	44,3
78,3	1,4034	41,5	81,3	1,4234	42,9	84,3	1,4437	44,3
78,4	1,4041	41,5	81,4	1,4241	43,0	84,4	1,4444	44,4
78,5	1,4048	41,6	81,5	1,4247	43,0	84,5	1,4451	44,4
78,6	1,4054	41,6	81,6	1,4254	43,1	84,6	1,4458	44,5
78,7	1,4061	41,7	81,7	1,4261	43,1	84,7	1,4464	44,5
78,8	1,4067	41,7	81,8	1,4268	43,2	84,8	1,4471	44,6
78,9	1,4074	41,8	81,9	1,4274	43,2	84,9	1,4478	44,6
79,0	1,4081	41,8	82,0	1,4281	43,2	85,0	1,4485	44,7
79,1	1,4087	41,9	82,1	1,4288	43,3	85,1	1,4492	44,7
79,2	1,4094	41,9	82,2	1,4295	43,3	85,2	1,4499	44,8
79,3	1,4101	42,0	82,3	1,4301	43,4	85,3	1,4505	44,8
79,4	1,4107	42,0	82,4	1,4308	43,4	85,4	1,4512	44,9
79,5	1,4114	42,1	82,5	1,4315	43,5	85,5	1,4519	44,9
79,6	1,4121	42,1	82,6	1,4322	43,5	85,6	1,4526	45,0
79,7	1,4127	42,1	82,7	1,4328	43,6	85,7	1,4533	45,0
79,8	1,4134	42,2	82,8	1,4335	43,6	85,8	1,4540	45,0
79,9	1,4140	42,2	82,9	1,4342	43,7			
80,0	1,4147	42,3	83,0	1,4349	43,7			
80,1	1,4154	42,3	83,1	1,4355	43,8			

Bei Handelsuntersuchungen wird zumeist die Bestimmung des spezifischen Gewichts der unverdünnten Melasse gefordert.

kommission und behandelt die Ausdehnung der Zuckerlösung (reinen Zuckers) und die des Glases, welche in der Wirkung entgegengesetzt gerichtet ist. Das Resultat dieser beiden Komponenten ist hier in einer Zahl zum Ausdruck gebracht. Bei reinen Zuckerlösungen kann man auch bei höheren Temperaturen mit Hilfe der Umwandlungstafel richtige Resultate erhalten, nicht aber bei unreinen Lösungen, deren Ausdehnungskoeffizient von dem für reine Zuckerlösungen abweicht. Je unreiner die Zuckerlösung ist, desto mehr muß man

bestrebt sein, die Normaltemperatur zu erreichen. Die Tabelle wird benutzt beim Arbeiten mit Spindeln, mit dem Pyknometer, der Mohrschen und hydrostatischen Waage. Zum Schluß folgt noch Tabelle 14.

4. Das Inversionsverfahren

Als „Inversion“ bezeichnet man die Umwandlung der rechtsdrehenden Saccharose in ein linksdrehendes Gemenge von Dextrose (Traubenzucker) und Lävulose (Fruchtzucker). Aus der Umkehrung der Drehungsrichtung ist der Name abgeleitet, und das entstandene Gemenge heißt Invertzucker.

(In ähnlicher Weise wie die Saccharose können auch andere Disaccharide sowie Trisaccharide invertiert werden.)

Das geringe Reduktionsvermögen der Saccharose gegen Soxhletsche alkalische Kupferlösung wird durch die Umwandlung in Invertzucker sehr gesteigert.

Sowohl die Veränderung der Drehung wie die erhöhte Reduktionskraft sind zum Nachweis und zur Mengenbestimmung des Invertzuckers verwendbar. Man kann aber auch die Saccharose selbst durch diese Hilfsmittel nachweisen und bestimmen, indem man sie invertiert und die vor und nach der Inversion erhaltenen Ergebnisse auf Grund geeigneter Formeln auf die ursprünglich vorhanden gewesene Saccharose umrechnet.

Man unterscheidet hierbei:

1. Inversionsverfahren für Messungen durch Polarisation.
2. Inversionsverfahren für Reduktionsbestimmungen.

Für beide Zwecke ist die Inversion nach Clerget geeignet. Sie wird wie folgt ausgeführt:

Man wägt von dem saccharosehaltigen Stoff das halbe Normalgewicht (13,000 g) ab, führt diese Menge mittels ungefähr 75 ccm Wasser, die in einem Meßzylinder bereit gehalten werden, ohne Verlust in ein 100-ccm-Kölbchen über und löst sie durch Umschwenken auf. Alsdann fügt man genau 5 ccm 12 n Salzsäure ($d = 1,19$) hinzu, führt ein geprüftes Thermometer in die Flüssigkeit ein und erwärmt sie durch Einstellen in ein vorher auf 70° erhitztes Wasserbad von ausreichender Größe, so daß das Thermometer 67 bis 70° zeigt.

Wenn eine Temperatur von 67° erreicht ist, wird die Flüssigkeit noch genau fünf Minuten lang unter häufigem Umschwenken auf 67 bis 70° gehalten, alsdann durch Einstellen in ein ausreichend großes Gefäß mit kaltem Wasser schnell auf 20° abgekühlt.

Da das Anwärmen 2½ bis 5 Minuten dauern kann, wird die Gesamterwärmung 7½ bis 10 Minuten währen; jedenfalls soll sie nach höchstens zehn Minuten unterbrochen werden.

Zweckmäßig ist es, ein Wasserbad mit Doppelboden zu benutzen, in dessen runde Ausschnitte die Kölbchen gestellt werden. Der Wasserstand muß mindestens bis an den Halsansatz der Kölbchen reichen; der Wärmegrad des Wassers wird durch eine kleine Flamme auf der richtigen Höhe erhalten.

Nach dem Abkühlen auf 20° wird das Thermometer unter vorsichtigem Zurücksülen der anhängenden Zuckerlösung aus dem Kölbchen gezogen, dann mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt, gemischt und, wenn nötig, gefiltert.

Eine Aufhellung der erhaltenen 0,6 n sauren Flüssigkeit mit Bleisalzen ist nicht durchführbar, weil sich dabei große Mengen Chlorblei abscheiden und die Drehung geändert wird. Wenn die Farbe zu dunkel ist, muß man passend abgewogene Mengen aschenfreier Knochenkohle zusetzen und deren Einfluß auf die Drehung durch einen besonderen Versuch feststellen.

A. Bestimmung der Saccharose durch Polarisation vor und nach der Inversion

In Stoffen, die neben der Saccharose andere drehende Stoffe enthalten, kann man die Saccharose meistens durch Benutzung der Inversion nach Clerget bestimmen. Voraussetzung ist hierbei, daß die Drehung der fremden Stoffe durch die Inversion nicht erheblich verändert wird, also als gleichbleibende Größe betrachtet werden kann.

Unter diesen Umständen dient der Unterschied der Drehungen vor und nach der Inversion als Maß für die vorhandene Saccharose, ein Verfahren, das zuerst von Clerget angegeben und später von verschiedenen Forschern¹⁾ zu höherer Genauigkeit durchgearbeitet worden ist.

Eine Lösung von 26,000 g Saccharose (sogenanntes Normalgewicht) zu 100,00 ccm polarisiert bei 20° im 200-mm-Rohr 100,0° Ventzke.

Werden 13,000 g Saccharose (also das halbe Normalgewicht) nach Clerget invertiert, so zeigt die Lösung nach dem Auffüllen zu 100,00 ccm bei 20° und Polarisieren bei 20° im 200-mm-Rohr 16,50° Ventzke. Hieraus berechnet sich, nach Verdopplung dieser Zahl, die Drehungsverminderung für das Normalgewicht Saccharose zu 133,00° Ventzke bei 20°²⁾.

Die ältere Zahl für die Drehungsverminderung, nämlich 132,66° Ventzke, muß jedoch vorläufig noch beibehalten und in diesem Buch als maßgebend angesehen werden, weil man sich auf eine andere Zahl (sowie auch auf eine etwaige bequemere Ausführungsart der Inversion) noch nicht hat einigen können. Auch kommt in Betracht, daß die obige Zahl in dem geltenden Zuckersteuergesetz durch Verordnung festgelegt ist. Sie ist daher allen nachfolgenden Berechnungen zugrunde gelegt.

Die Linksdrehung des Invertzuckers ist von dem Wärmegrad, bei dem die Ablesung geschieht, stark abhängig, und zwar in dem Maße, daß sie für 1° Abkühlung und das Normalgewicht um 0,5° Ventzke zunimmt, also bei 0° $132,66 + 20 \times 0,5 = 142,66^\circ$ Ventzke beträgt.

¹⁾ Tuchschnid, Journ. prakt. Chem. II², S. 235; Reichardt und Bittmann, Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1882, S. 764; Zulkowski, Österr.-ung. Zeitschr. 1883, S. 466; Meissl, ebenda 1883, S. 475; Herzfeld, Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1890, S. 165.

²⁾ Schrefeld, Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1920, Techn. Teil, S. 408.

Bezeichnet man also mit

Z (Zucker) den gesuchten Saccharosegehalt,

P die Polarisation des Normalgewichts vor der Inversion,

J die verdoppelte Polarisation des halben Normalgewichts nach der Inversion (Clerget-Lösung),

t den Wärmegrad bei der Polarisation der Clerget-Lösung,

so ist die Drehungsverminderung gleich $(P - J)$, und die allgemeine Formel lautet:

$$Z = \frac{100 \times (P - J)}{142,66 - 0,5 t}$$

Wenn die Clerget-Lösung nach links dreht, also J negativ ist, so muß der Betrag J zu P zugezählt, bei Rechtsdrehung dagegen abgezogen werden.

Bezeichnet man mit S die Drehungsverminderung des ganzen Normalgewichts und wird die invertierte Lösung bei 20° polarisiert, so vereinfacht sich die allgemeine Formel zu

$$Z = \frac{100 S}{132,66} \text{ [sogenannte Clerget-Formel] }^1,$$

oder, was auf dasselbe hinausläuft:

$$Z = 0,7538 \times S.$$

Verändert sich die Drehung der neben Saccharose vorhandenen Stoffe stark mit dem Wärmegrad, so darf auch die Polarisation vor der Inversion nur bei demselben Wärmegrad wie nach der Inversion vorgenommen werden, also bei 20° .

Um diesen Wärmegrad der Flüssigkeit während der Ablesung am Polarisometer einhalten zu können, bedient man sich des Wassermantelrohres mit Thermometer (Abb. 33 auf S. 71).

Sind neben Saccharose erhebliche Mengen rechtsdrehender Stoffe (z. B. Dextrose) anwesend, so kann die Drehung nach der Inversion über dem Nullpunkt des Polarisometers liegen.

Beispiel 1. Ein als „flüssige Raffinade“ im Handel befindlicher Sirup polarisierte vor der Inversion bei $15^\circ + 27,1^\circ$ Ventzke und nach der Inversion bei $15^\circ - 13,7^\circ$ Ventzke. Mithin beträgt der Gehalt an Saccharose

$$Z = \frac{100 (27,1 + 2 \times 13,7)}{142,66 - 0,5 \times 15} = 40,25\%.$$

¹⁾ Clerget (Ann. chim III, 26, 175) hatte die Drehungsverminderung bei 0° zu 144° Ventzke gefunden. Die obige, heute maßgebende Formel hat Herzfeld aufgestellt (Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1888, S. 699 und 742).

Beispiel 2. Ein mit Stärkesirup vermischter Saccharosesirup polarisierte vor der Inversion + 71,4° Ventzke, nach der Inversion + 8,4° Ventzke, beides bei 20°. Der Gehalt an Saccharose beträgt hiernach

$$Z = \frac{100 (71,4 - 2 \times 8,4)}{132,66} = 41,1\%.$$

Besonders wichtig ist die Bestimmung der Saccharose neben Raffinose. Die Inversion wird dabei genau so ausgeführt wie oben beschrieben. Bei der Berechnung ist zu berücksichtigen, daß auch die Rechtsdrehung der Raffinose sich durch die Inversion erheblich vermindert. Eine Lösung von 26,000 g wasserfreier Raffinose zu 100 ccm dreht bei 20° im 200-mm-Rohr + 185,2° Ventzke, nach der Inversion nur + 94,9° Ventzke.

Bezeichnet also

Z (Zucker) den Gehalt an Saccharose,

R den Gehalt an Raffinose,

P die Polarisierung bei 20° vor der Inversion,

J die verdoppelte Polarisierung des halben Normalgewichts nach der Inversion bei 20°,

so setzt sich P zusammen aus $Z + 1,852 R$

und J aus $-0,3266 Z + 0,949 R$.

Um aus diesen beiden Gleichungen den Wert Z zu bestimmen, muß man den ebenfalls unbekanntem Wert R daraus fortschaffen. Dies geschieht,

indem man die Gleichung für P mit $\frac{0,949}{1,852} = 0,5124$ umrechnet. Sie lautet

$$\text{dann} \quad 0,5124 P = 0,5124 Z + 0,949 R$$

$$\text{davon ab} \quad J = -0,3266 Z + 0,949 R$$

$$\text{ergibt} \quad 0,5124 P - J = 0,839 Z$$

$$\text{oder} \quad Z = \frac{0,5124 P - J}{0,839} \quad [\text{Saccharose nach der Raffinoseformel}]^1).$$

Beispiel 3. Ein Nachzucker vom Strontianverfahren polarisierte vor der Inversion + 94,5° Ventzke, nachher - 13,8° Ventzke. Hieraus ergibt sich

$$Z = \frac{0,5124 \times 94,5 + 2 \times 13,8}{0,839} = 90,6\%.$$

Sind neben Saccharose nur solche anderen Zuckerarten anwesend, deren Drehung durch die Inversion nach Clerget nicht verändert wird, z. B. Dextrose, Lävulose, Invertzucker, Milchezucker, so stören diese nicht die Bestimmung der Saccharose durch deren Drehungsverminderung.

¹⁾ Herzfeld, Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1890, S. 195.

Den Gehalt an Raffinose R berechnet man schließlich nach der Formel

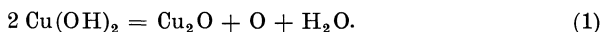
$$R = \frac{P - Z}{1,852} \text{ (Raffinoseformel),}$$

weil der Unterschied zwischen der Gesamtdrehung vor der Inversion (P) und dem in Ventzkegraden ausgedrückten Saccharosegehalt (Z) durch Raffinose hervorgerufen wird, diese aber 1,852mal so stark dreht wie das gleiche Gewicht Saccharose. Im obigen Beispiel 3 sind also $\frac{94,5 - 90,6}{1,852} = 2,1\%$ Raffinose festzustellen.

B. Bestimmung der Saccharose durch Inversion und Kupferreduktion

A. Für diesen Zweck kann man Saccharoselösungen ebenfalls nach Clerget invertieren, wie schon beschrieben.

Der entstehende Invertzucker wird durch Kochen mit alkalischen Kupferlösungen oxydiert, indem sich Kupferoxydul als roter Niederschlag ausscheidet.



Es sind schon viele dafür brauchbare Lösungen vorgeschlagen worden; für die deutsche Zuckerindustrie kommt jedoch nur die sogenannte **Fehlingsche Lösung** (in der von Soxhlet abgeänderten Zusammensetzung, daher richtiger als Soxhletsche Lösung zu bezeichnen) in Betracht. Sie wird wie folgt hergestellt:

a) 69,2 g chemisch reines kristallisiertes Kupfersulfat ($\text{CuSO}_4 + 5 \text{ H}_2\text{O}$) werden zu 1000 ccm in destilliertem Wasser gelöst;

b) 346 g chemisch reines kristallisiertes Kaliumnatriumtartrat ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 + 4 \text{ H}_2\text{O}$), „Seignettesalz“ genannt, werden zusammen mit 100 g chemisch reinem Natriumhydroxyd (NaOH), „Ätznatron, mit Alkohol gereinigt“, unter fortwährendem Umschwenken zu 1000 ccm gelöst.

Diese beiden Lösungen müssen getrennt aufbewahrt werden; erst unmittelbar vor dem Gebrauch sind gleiche Raumteile miteinander zu mischen.

Je 25 ccm von beiden, also 50 ccm Fehlingsche Lösung, reichen nur für die Oxydation von etwa 250 mg Invertzucker aus. Jedoch ist es aus später zu erörternden Gründen im allgemeinen zweckmäßig, dieser Grenze nicht zu nahe zu kommen, so daß sie schon bei 200 mg zu ziehen ist.

Man richtet es so ein, daß 50 ccm der invertierten Zuckerlösung höchstens diese Menge enthalten. Bei der hierzu erforderlichen Verdünnung wird zugleich die in der Clerget-Lösung enthaltene freie Salzsäure durch Zusatz der gleichwertigen Menge Natronlauge abgestumpft, damit die für die Reduktionswirkung wichtige Alkalität der Fehlingschen Lösung nicht durch die Zuckerlösung vermindert wird.

Das Wesentliche und in allen Fällen Gleichbleibende bei den Reduktionsbestimmungen soll schon hier beschrieben werden, während die Einzelheiten und

die zu benutzenden Reduktionstabellen erst bei den für die verschiedenen Zuckerstoffe geeigneten Abänderungen aufgeführt werden.

Die sogenannte „Kupferreduktion“ wird in Erlenmeyerkolben ausgeführt. Andere Gefäße, z. B. sogenannte Philippsbecher und insbesondere Porzellanschalen oder -kasserollen, dürfen dafür nicht verwendet werden. Der Grund hierfür liegt darin, daß während des Kochens die Berührung der Flüssigkeit mit der Luft so weit verhindert werden soll, wie es ohne weitere besondere Hilfsmittel möglich ist. Das gefällte Kupferoxydul wird sonst durch den Sauerstoff der Luft leicht in Oxyd umgewandelt und löst sich als solches in der alkalischen Kochmischung wieder auf, so daß dadurch eine zu geringe Kupferreduktion gefunden werden kann.

Für 50 ccm Fehlingsche Lösung + 50 ccm Zuckerlösung wählt man einen Erlenmeyerkolben (von Jenaer Glas), der 300 ccm zu fassen vermag. Nachdem die drei Flüssigkeiten in der Reihenfolge: 25 ccm Kupferlösung, 25 ccm Seignettesalznatronlauge und 50 ccm Zuckerlösung (oder eine geringere Menge Zuckerlösung und die Ergänzung mit destilliertem Wasser zu 50 ccm) in den Kolben gebracht und durch Umschwenken vollständig vermischt worden sind, setzt man den Kolben auf ein Drahtnetz, das mit einer Asbestpappe bedeckt ist, die einen der Bodenweite des Erlenmeyerkolbens entsprechenden kreisrunden Ausschnitt besitzt. Bei der genormten Form der Kolben wird das Loch 80 mm Durchmesser haben müssen¹⁾.

Man erhitzt die Mischung mit starker Flamme so schnell wie möglich zum Sieden; diese Anwärmung soll $3\frac{1}{2}$ bis höchstens 4 Minuten dauern. Von dem Eintritt des Kochens an wird das Erhitzen noch genau zwei Minuten lang fortgesetzt, und zwar mit so weit verkleinerter Flamme, daß die Flüssigkeit noch gerade weitersiedet. Jedes Umschwenken des Kolbens während des Anwärmens oder Siedens ist zu unterlassen, weil es leicht zu fehlerhaften Ergebnissen führt.

Nach Ablauf der Zeitdauer werden sofort 100 ccm durch Auskochen sauerstofffrei gemachtes und wieder erkaltetes destilliertes Wasser, das man in einem Zylinder bereit hält, hinzugegossen. Die dadurch eintretende Abkühlung verhindert eine etwaige weiter fortschreitende Einwirkung des Zuckers auf die Kupferlösung.

Die Menge der Flüssigkeit beträgt nun etwa 200 ccm. Das darin ausgeschiedene Kupferoxydul muß mit möglicher Beschleunigung durch ein aschenfreies Filter (Schleicher & Schüll Nr. 589, weißes Band, 12 cm Durchmesser) abgetrennt werden. Hierbei ist die Berührung des Niederschlages mit der Luft auf das Unvermeidliche zu beschränken: da er meistens dem Boden anhaftet, darf der Erlenmeyerkolben nicht schräg gestellt werden, solange noch

¹⁾ Es sei darauf hingewiesen, daß die Asbestpappe über dem Drahtnetz und nicht darunter liegen muß. Der glatte Rand des Ausschnittes soll dicht am Glase anliegen und die Seitenwände des Kolbens vollständig von der Flamme abschließen.

alkalische Flüssigkeit darin vorhanden ist. Ist das Filtrat anfangs nicht völlig klar, so muß es zurückgegossen und nochmals auf das Filter gebracht werden.

Bei sachgemäßer Anordnung dauert das Filtern von 200 ccm etwa zwei Minuten. Es ist darauf zu achten, daß das Filter stets bis nahe an seinen Rand gefüllt bleibt. Sobald die blaue Flüssigkeit hierzu nicht mehr ausreicht, schichtet man vorsichtig kaltes destilliertes Wasser auf sie, mit dem man vorher den Kolben ausgespült hat. Die dem Glase anhaftenden Teile des Niederschlages werden ebenfalls mit kaltem Wasser unter Reiben mit einer Federfahne auf das Filter geschwemmt. Ist dies erledigt und die blaue Lösung

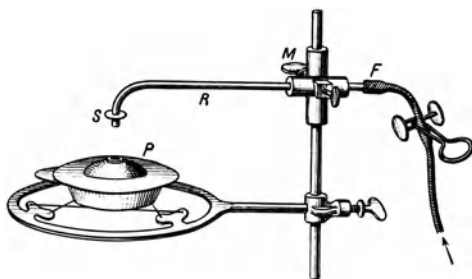


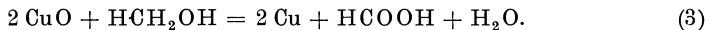
Abb. 49. Vorrichtung zur Reduktion des KupfERNiederschlags mittels Wasserstoff

aus der Spitze des Filters abgelaufen, so wäscht man mit heißem destilliertem Wasser aus, bis das Papier keinen oder höchstens noch einen kaum bemerkbaren blauen Schein zeigt.

Das feuchte Filter mit dem Kupferoxydul wird vorsichtig zusammengelegt und in einem gewogenen Platinschälchen (z. B. Aschenschale) bis zum völligen Verbrennen des Papiers (und etwaiger mitgefällter organischer Stoffe) über freier, anfangs nicht zu großer Flamme erhitzt. Hierbei färbt sich das Oxydul schwarz, indem es durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft auf der Oberfläche in Kupferoxyd übergeht (siehe Gleichung 5). Handelt es sich um geringe Mengen, die nur eine dünne Schicht auf dem Filter bildeten, so kann man durch kräftiges Glühen die Umwandlung vollständig machen und das Kupferoxyd nach dem Erkalten über Chlorcalcium in einem Trockner (sogenannten Exsiccator) wägen. Dickere Massen von Oxydul sind schwer zu oxydieren und müssen daher zu Kupfer reduziert werden. Dies geschieht entweder unter Erhitzen mittels eines darübergeleiteten Stromes von Wasserstoffgas¹⁾ oder (einfacher) durch Methylalkohol.

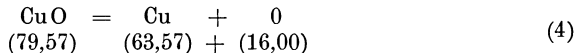
¹⁾ Wasserstoff wird in bekannter Weise aus Zink und Schwefelsäure entwickelt und, nachdem die Luft vollständig aus dem Gefäß verdrängt ist, mit Hilfe der abgebildeten gekrümmten Röhre R unter den Deckel P des Platinschälchens geleitet. Man erhitzt das Schälchen anfangs mit kleiner Flamme, dann bis zum

Schneller und einfacher als mit Wasserstoff läßt sich das Kupferoxyd mittels Dämpfen von Methylalkohol in Kupfer umwandeln¹⁾. Man verbrennt das Filter mit dem Niederschlage am besten in einem kleinen, vorher gewogenen Porzellantiegel, legt auf ihn einen durchlochten Deckel und tröpfelt aus einer Glasröhre oder einer kleinen Pipette etwas reinen Methylalkohol hinein. Das Kupferoxyd wandelt diesen in Formaldehyd und Ameisensäure um, indem es seinen Sauerstoff vollständig abgibt. (Scharfer Geruch!)



Es kommt hierbei darauf an, den richtigen Wärmegrad zu treffen, bei dem die Umwandlung in Kupfer restlos vor sich geht. Gegen die Wiederaufnahme von Sauerstoff aus der Luft wird das Metall durch den Deckel und einen kleinen, im Tiegel verdampfenden Überschuß von Methylalkohol genügend geschützt. Etwas Erfahrung und einige Geschicklichkeit lassen das Ziel leicht erreichen. Man hat es dabei in der Hand, in wenigen Minuten den Versuch zu wiederholen, indem man den Tiegel erhitzt und abermals Methylalkohol auftröpfelt. Die Wägungen müssen nach kurzem Stehen des Tiegels an der Luft, wobei der Rest des Alkohols verdunstet, gleich bleibendes Gewicht ergeben.

Hat man den Niederschlag als Kupferoxyd gewogen, so kann man ihn nach der Gleichung



also durch Vervielfältigen mit 0,80²⁾ in Kupfer umrechnen.

Ist im Laboratorium Leitungswasser von genügendem Druck (mindestens 1 Atm.) oder ein Verbindungsrohr mit der Luftpumpe der Fabrik vorhanden, so kann man sich zum Filtern des Kupferoxyduls auch eines Freseniusschen Asbestfilters³⁾ bedienen. Dieses muß man in folgender Weise selbst herstellen:

schwachen Glühen seines Bodens und läßt es ohne Unterbrechung des Gasstromes erkalten.

Da das Platin durch die Berührung mit dem reduzierten Kupfer bald brüchig wird, benutzt man alte Aschenschälchen mit Undichtigkeiten, da diese hierbei nicht stören, besser Quarz- oder Porzellanschälchen oder -tiegel mit passenden durchlochtem Deckeln. Porzellengefäße zerspringen leicht, wenn sie in Berührung mit dem feuchten Filter schnell erhitzt werden.

Zur Entfernung des Kupfers nach dem Wägen gießt man etwas Salpetersäure in die Schälchen, erwärmt bis zur Auflösung und spült mit Wasser nach. Vor der abermaligen Verwendung müssen die Gefäße schwach geglüht werden und vor dem Wägen wieder vollständig erkalten. Quarz- und Porzellengefäße sollen zuvor wenigstens eine Viertelstunde lang im Waagekasten oder daneben stehenbleiben. Ist die Luft im Laboratorium feucht, so stellt man die Geräte ebenso lange in einen Trockner, bevor man sie wägt.

¹⁾ Bruhns, Zentralbl. Zuckerind. 1897, Nr. 3.

²⁾ Die Abrundung von 0,7989 zu 0,80 ist hier zulässig.

³⁾ Diese Vorrichtung wird auch Soxhletsches oder (meistens) Allihnsches Asbestfilter genannt, jedoch ist sie von R. Fresenius zuerst beschrieben worden.

In das abgebildete Rohr von schwer schmelzbarem Glase schiebt man an die verengte Stelle ein ganz kleines, fein durchlöcherntes, wie ein Trichter kegelförmig zusammengebogenes Platinblech („Platinkonus“). Auf dieses schichtet man mit mäßigem Druck etwa 2 cm hoch ausgeglühten langfaserigen Asbest und schließlich eine dünne Lage von kurzem, in Wasser aufgeschwemmtem Asbest. Man saugt mit der Wasserstrahl-Luftpumpe (Abb. 50) durch das Filterrohr so lange Wasser, bis es klar abläuft und kein Asbest mehr mitgerissen wird, verdrängt das Wasser mit etwas Spiritus und diesen mit Äther, erwärmt das Rohr zunächst im Trockenschrank und dann vorsichtig über dem Brenner,

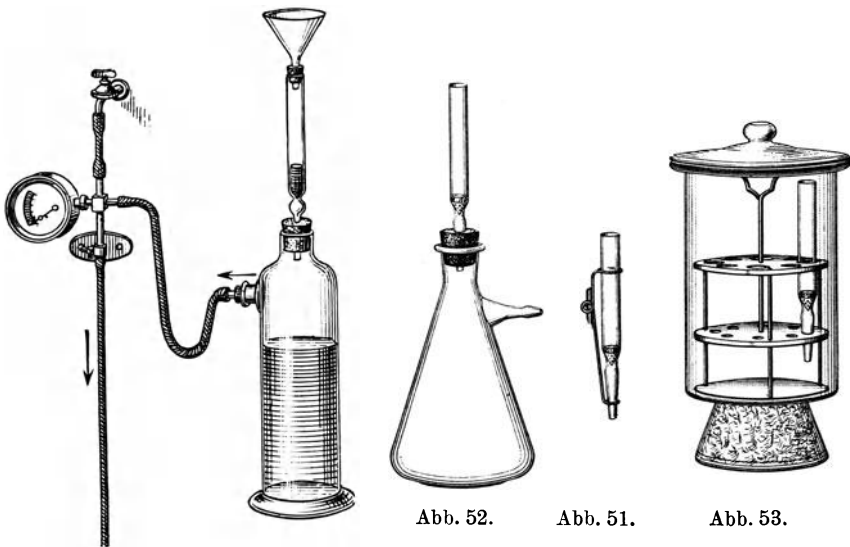


Abb. 50. Asbestrohr mit Saugflasche und Luftpumpe

Abb. 51. Allihnsches Rohr mit Drahtschlinge

Abb. 52. Allihnsches Rohr mit Saugflasche

Abb. 53. Exsiccator für Allihnsche Rohre

läßt es im Trockner (Abb. 53) über geglühtem Chlorcalcium erkalten und wägt es, nachdem man es in einer Drahtschlinge („Halter“) aus Aluminium-, Kupfer- oder Messingdraht (Abb. 51) an der Waagschale aufgehängt hat. Benutzt man immer denselben Halter, so braucht man nur das Gesamtgewicht von Rohr + Halter festzustellen.

Zum Gebrauch setzt man einen Trichter mit Stopfen auf das Rohr und dieses auf die Saugflasche (Abb. 52), die dann durch einen Schlauch mit der Wasserstrahl-Luftpumpe¹⁾ oder der Vakuumleitung verbunden wird.

¹⁾ Die Wasserstrahlpumpen von Geissler, nach Finkener oder Wetzel bestehen aus Glas und leisten Gutes, sie sind aber zerbrechlich. Man benutzt daher vorteilhaft die in Abb. 50 dargestellte metallene Luftpumpe von Körting, die auch durch eine weitere (nicht mit dargestellte) Vorrichtung als Gebläse dienen kann.

Sobald in der auf S. 124 beschriebenen Art das Kupferoxydul ausgefällt worden ist, gießt man in das auf der Saugflasche befestigte Asbestrohr etwas destilliertes Wasser, setzt den Trichter auf, füllt ihn mit der zu filternden Kochmischung und läßt die Pumpe wirken. Bei richtiger Dichte der Asbestschicht läuft die Flüssigkeit schon unter gelindem Saugen in starkem Strahl hindurch, während das Kupferoxydul auf und in dem oberen Teil des Asbestes vollständig zurückgehalten wird. Man gießt die Flüssigkeit möglichst ununterbrochen nach, spült den Erlenmeyerkolben mit kaltem destilliertem Wasser aus und reinigt ihn mit einer Federfahne (Abb. 55) oder einem Gummiwischer, bis das gesamte Kupferoxydul in das Rohr gespült ist. Dann wäscht man es



Abb. 54
Spritzflasche



Abb. 55
Federfahne

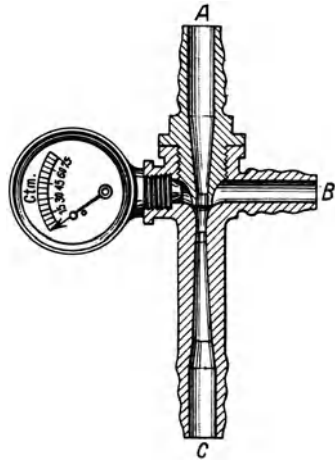


Abb. 56
Wasserstrahl-Luftpumpe

darin mit heißem Wasser so lange aus, bis alle gelösten Stoffe entfernt sind. Hierzu sind noch ungefähr 100 bis 150 ccm destilliertes Wasser erforderlich. Man achte darauf, daß in dem oberen Teile des Rohres nicht Teilchen der Kochflüssigkeit dem Fortspülen entgehen! Bei dieser Arbeit leistet die Spritzflasche (Abb. 54) gute Dienste. Man benutzt eine Flasche mit kaltem und eine zweite mit heißem destilliertem Wasser; der Hals der letzten wird mit Korkschalen oder mit dickem Bindfaden umgeben, damit man sie trotz der Hitze bequem anfassen kann.

Zuletzt nimmt man den Trichter ab, läßt die Pumpe mit voller Kraft wirken, um das Waschwasser soweit wie möglich abzusaugen, und mäßigt darauf wieder die Wirkung, um mehrmals mit etwas Alkohol und schließlich mit Äther nachzuspülen, da diese Flüssigkeiten langsamer durchlaufen müssen.

Das Filtern und Auswaschen soll nur wenige Minuten dauern; den Rest des im Rohr enthaltenen Äthers läßt man im erwärmten Trockenschrank verdunsten¹⁾.

Bei vorsichtiger Arbeit und reinen Zuckerlösungen kann man das lebhaft rot gebliebene Kupferoxydul als solches in dem bis zum gleichbleibenden Gewicht getrockneten Asbestrohr wägen. Sicherer (und bei unreinen Zuckerlösungen unerlässlich) ist es, das Oxydul zunächst durch Erhitzen des Rohres über der Flamme in schwarzes Kupferoxyd zu verwandeln:



wobei etwaige organische Stoffe, die sich zuweilen dem Niederschlage beimischen, zu Kohlensäure und Wasser verbrennen. Diesen Vorgang kann man durch langsames Durchsaugen von Luft beschleunigen.

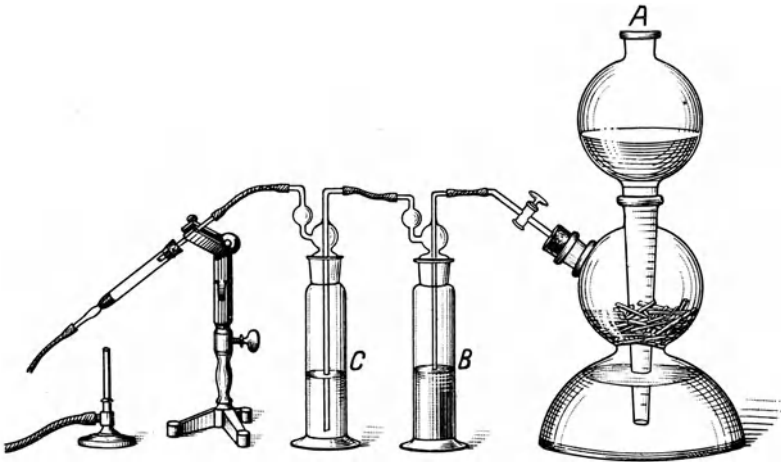


Abb. 57. Vorrichtung zur Reduktion des Kupferniederschlags im Asbestrohr durch Wasserstoff

Es ist jedoch nicht ratsam, wenigstens nicht bei größeren Mengen Niederschlag, das so entstandene Kupferoxyd zu wägen, weil die Oxydation leicht unvollständig bleibt. Man verwandelt es deshalb durch Wasserstoff in Kupfer, wie schon oben beschrieben. Besondere Vorsicht ist jedoch hierbei insofern zu empfehlen, als das Wasserstoffgas vorher mit Wasser oder alkalischer Permanganatlösung (Abb. 57) gereinigt (Flasche B) und durch Schwefelsäure getrocknet (Flasche C) werden muß, damit das Asbestrohr nicht zerspringt. Auch muß die Luft aus allen diesen Gefäßen erst durch den in dem Gefäß A aus Zink und Schwefelsäure entwickelten Wasserstoff vollständig verdrängt

¹⁾ Es ist nicht ratsam, das Verdunsten des Äthers mittels Durchsaugens von Luft zu bewirken, weil das Rohr sich dabei so stark abzukühlen pflegt, daß Tau auf dem Asbest niedergeschlagen wird, mithin der Vorteil möglichst schnellen und vollständigen Austrocknens wieder verlorengeht.

werden, um eine Explosion wegen Entstehung von Wasserstoff-Luftgemisch („Knallgas“) zu verhüten. Man überzeugt sich also zunächst davon, daß aus der Spitze *E* des abwärts geneigten Asbestrohres *D* reiner Wasserstoff entweicht, indem man die Spitze in Wasser eintaucht und die Blasen in einem mit Wasser gefüllten Probeglas auffängt, bis dieses mit Gas gefüllt ist. Hebt man das Glas dann mit dem Finger verschlossen heraus und nähert es mit der Mündung nach unten einer Flamme, so darf kein pfeifender Knall hörbar werden, sondern höchstens ein ganz schwaches Geräusch entstehen und ruhige Verbrennung nachfolgen.

Das geschwärzte Kupferoxyd wird nun unter weiterem Überleiten von Wasserstoffgas vorsichtig und schwach mit der Flamme erhitzt; die Umwandlung in Kupfer nach der Gleichung



geht schon bei etwa 135° vor, es entsteht dabei Wasser, und dieses muß von dem Gasstrom vorwärts getrieben werden, damit es das heiße Glas nicht zersprengt. Es empfiehlt sich nicht, das Gas an der Spitze *E* anzuzünden, weil dies ebenfalls leicht zur Beschädigung des noch feuchten Rohres führt. Ist die Umwandlung beendet, also die Farbe nicht mehr schwarz, sondern durchweg kupferrot, so erhitzt man noch kurze Zeit ein wenig stärker und läßt das Rohr dann im Wasserstoffstrom vollständig erkalten. Alsdann kann es gewogen werden; das sich ergebende Mehrgewicht ist Kupfer.

Bei sehr sorgfältiger Arbeit kann man das Asbestrohr ohne weiteres zu einer zweiten Bestimmung, bei geringen Niederschlägen auch noch zu einer dritten benutzen; immerhin wird dabei die Genauigkeit leicht leiden. Am sichersten ist es, das Kupfer auf dem Asbest jedesmal mit starker Salpetersäure zu lösen und mit Wasser vollständig fortzuwaschen. Hierzu bedient man sich zweckmäßig wieder der Saugflasche. Ein gut hergerichtetes Asbestrohr darf nach dieser Behandlung und dem Trocknen nur sehr wenig an Gewicht abgenommen haben; ein Verlust von 1 bis 2 mg wird jedoch selten zu vermeiden sein, weil alle Asbestsorten sowohl von Laugen (Fehlingsche Lösung!) als auch von starker Salpetersäure etwas aufgelöst werden. Das ganze Verfahren ist daher für die Gewichtsbestimmung des ausgeschiedenen Kupfers, auch schon wegen seiner Umständlichkeit, wenig zu empfehlen. Es ist aber für die Handelsanalysen noch vorgeschrieben.

B. Inversion in stärkerer Verdünnung. Gegen die Inversion nach Clerget ist einzuwenden, daß sie nicht ganz zu den höchsten erreichbaren Reduktionen führt, sondern zu etwas geringeren. Soll also die Menge der Saccharose durch das Reduktionsvermögen des aus ihr entstehenden Invertzuckers bestimmt werden, so findet man in vielen Fällen etwas zu niedrige Beträge.

Der Grund für diese Abweichung liegt darin, daß bei dem Verfahren nach Clerget neben der Inversion, die in einer Spaltung der Molekel der Saccharose besteht, in geringem Grade ein entgegengesetzter Vorgang verläuft, den man

Reversion nennt. Dabei entstehen aus den Bestandteilen des Invertzuckers, besonders aus der Lävulose, dextrinartige Stoffe von größeren Molekeln, die weniger stark reduzieren¹⁾.

Man führt daher besser die Inversion der Saccharose mit verdünnten Lösungen aus, wenn sie als Vorbereitung für Reduktionsbestimmungen dienen soll, und zwar:

- a) nach Soxhlet, wenn man größere Mengen, und
 - b) nach Bruhns, wenn man nur kleine Mengen der invertierten Lösung herstellen will.
- a) Inversion nach Soxhlet (30-Minuten-Inversion). 9,500 g Saccharose werden in einem 1000-ccm-Meßkolben mit etwa 700 ccm heißem



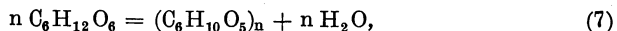
Abb. 58
Probeglas
mit Ringmarke



Abb. 59
Reischauer-
scher Stern

destilliertem Wasser gelöst. Dann setzt man 100 ccm 0,2 n Salzsäure hinzu und erhitzt die Flüssigkeit 30 Minuten lang im Wasserbade auf 100°. Nach dem sofortigen schnellen Abkühlen auf Zimmerwärme fügt man 100 ccm 0,2 n Natronlauge hinzu und füllt bei 20° zu 1000 ccm auf. Die aus reiner Saccharose

¹⁾ Sie drehen auch weniger stark nach links als Invertzucker und Lävulose; dieser Fehler wird aber bei der Polarisierung der invertierten Lösung dadurch ausgeglichen, daß man die Clerget-Formel zur Berechnung benutzt, die auf der durch Beobachtungen festgestellten, also dabei wirklich erreichbaren Linksdrehung beruht. — Den chemischen Vorgang der Bildung von Reversionsstoffen nennt man „Kondensation“, weil mehrere Molekeln der Monosen sich unter Austritt der Elemente des Wassers zu größeren Molekeln „verdichten“, z. B. nach der Formelgleichung



und die entstehenden Stoffe werden als „Kondensationsdextrine“ oder „Aufbaudextrine“ bezeichnet, im Gegensatz zu den „Abbaudextrinen“, die sich z. B. bei der Einwirkung von Säuren auf Stärke bilden. Die Reversionsstoffe spielen eine große Rolle bei Kunsthonigen und dergleichen (s. S. 327).

auf diese Weise hergestellte Lösung ist neutral und enthält genau 10,000 g Invertzucker; nötigenfalls muß sie weiter verdünnt werden. Sie ist nur wenige Tage haltbar.

b) Inversion nach Bruhns (7-Minuten-Inversion). 0,950 g Saccharose werden in einem 100-ccm-Kölbchen mit etwas destilliertem Wasser gelöst und mit 6,0 ccm n Salzsäure und Wasser zur Marke aufgefüllt. Nach dem Mischen gießt man von dieser Flüssigkeit in ein Probeglas, das für etwa 22 ccm mit einer Ringmarke versehen und an der Stelle etwas eingezogen ist (Abb. 58). Man stellt die Lösung mit Hilfe eines pipettenartigen Glasröhrchens genau auf diese Marke ein und bringt das Probeglas in einen Reischauerschen Stern (Abb. 59), der in einem lebhaft siedenden Wasserbade steht. Genau sieben Minuten später zieht man das Glas wieder heraus und stellt es sofort in ein Gefäß, das mit kaltem Wasser so hoch gefüllt ist, daß es darin zu schwimmen vermag. Nach dem Abkühlen auf Zimmerwärme ergänzt man mit destilliertem Wasser die kleine Menge verdunsteter Flüssigkeit und mischt durch mindestens zehnmaliges Wenden des Probeglasses.

10,00 ccm der Lösung entsprechen 95,0 mg Saccharose = 100,0 mg Invertzucker, die ihrerseits etwa 10 ccm der Fehlingschen Kupfersulfatlösung entsprechen. Für die Herstellung der richtigen Kochmischung muß man also noch außer der Kupfersulfatlösung 10,0 ccm 0,06 n Natronlauge (zum Abstumpfen der Inversionssäure) und 10,0 ccm Seignettesalz-Natronlauge hinzufügen.

Braucht man mehr als 20 ccm der invertierten Lösung, so füllt man mehrere Probegläser damit an und stellt sie nacheinander mit je einer Minute Abstand in das Wasserbad, damit das Wasser nie aufhört, lebhaft zu sieden.

Dieses Inversionsverfahren eignet sich für alle Zuckerstoffe, während das Soxhletsche bei sehr unreinen leicht versagt. — Übrigens kann man sich von der Vollständigkeit der Inversion mit geringer Mühe überzeugen, indem man ein Probeglas acht Minuten lang erhitzt und feststellt, ob die Reduktionskraft der Zuckerlösung dadurch erhöht worden ist. Das Verfahren wird hauptsächlich bei der Messung des Restkupfers nach dem Rhodan-Jodkaliumverfahren (S. 163) angewendet. Ferner dient es (bei länger fortgesetzter Erhitzung) zum Zurückführen der Reversionsstoffe in Monosen, die sich durch weitere Steigerung der Kupferausscheidung kundgibt. (Siehe Untersuchung von Kunsthonig usw., S. 326.)

C. Bestimmung des Kupfers oder des „Kupferrestes“ mit Meßflüssigkeiten

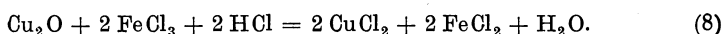
Im allgemeinen läßt sich die Menge des ausgeschiedenen oder auch die des in Lösung gebliebenen Kupfers leichter mit gewissen Normallösungen bestimmen als durch das beschriebene Gewichtsverfahren. Besonders bei häufig wiederkehrenden und Massenuntersuchungen wird man solche Messungen den Wägungen vorziehen, weil sie schneller und mit einfacheren Mitteln durchzuführen sind.

Es ist zu unterscheiden:

1. die Messung des ausgeschiedenen Kupferoxyduls mittels Permanganat- oder Jodlösung;
2. die Messung des in der Lösung gebliebenen Kupfers („Restkupfers“) mittels Thiosulfatlösung.

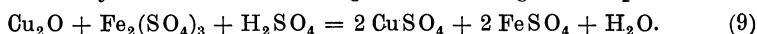
I. Messung des ausgeschiedenen Kupferoxyduls

a) Nach einem von Fr. Mohr¹⁾ 1859 für Zuckerbestimmungen angegebenen Verfahren wird das ausgefällte Kupferoxydul auf dem Papierfilter mit einer Lösung von Eisenchlorid aufgelöst. Es entsteht dabei Eisenchlorür und Kupferchlorid:



Das Eisenchlorür wird mit Permanganat wieder in Eisenchlorid zurückverwandelt und aus dem Verbrauch an Permanganatlösung die Menge des Kupferoxyduls berechnet.

Im Jahre 1873 ersetzte Fr. Mohr das Eisenchlorid durch das noch besser geeignete Eisenoxysulfat; die Gleichung lautet dann ganz entsprechend:



Dieses Verfahren hat sich bewährt²⁾ und wird noch angewandt, mit dem (unwesentlichen) Unterschied, daß man statt Eisenoxysulfats dessen Doppelsalz mit Ammonsulfat, den Eisenalaun ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 24 \text{H}_2\text{O}$) zur Auflösung des Kupferoxyduls benutzt.

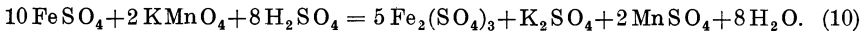
Man verfährt so, daß man das ausgeschiedene Kupferoxydul zunächst auf dem Filter gut mit heißem Wasser auswäscht, um alle organischen Stoffe, in erster Reihe die etwa anwesende Saccharose und die Weinsäure des Seignettesalzes, vollständig zu entfernen. Alsdann tröpfelt man eine Lösung von Eisenoxysulfat oder Eisenalaunlösung [Ferriammonsulfat, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $24 \text{H}_2\text{O}$] langsam auf das Oxydul, bis es vom Filter verschwunden ist, und wäscht gut mit kaltem Wasser nach. Die Eisenlösung enthält zweckmäßig etwa 100 g des Salzes im Liter. In dem Filtrat befindet sich nunmehr eine dem Kupferoxydul chemisch gleichwertige Menge Eisenoxydul, und dieses kann man nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure mittels 0,1 n Kaliumper-

¹⁾ Lehrbuch der Titrimethode, 1. Aufl., S. 206.

²⁾ Später ist dieses Verfahren wiederholt, unter anderen 1897 von Müller (Braunschweig), zuletzt 1906 von Bertrand, empfohlen worden. Beide bedienen sich jedoch anders zusammengesetzter alkalischer Kupferlösungen, so daß z. B. die von Bertrand ausgearbeiteten Reduktionstabellen nicht mit den in diesem Buch enthaltenen, für Fehlingsche (Soxhletsche) Lösung geltenden, übereinstimmen.

Wenn eine Reduktionsbestimmung „nach Bertrand“ von einem Zuckertechniker verlangt werden sollte, so ist mit Fehlingscher (Soxhletscher) Lösung zu arbeiten und die Mohrsche Messung des Kupferoxyduls mit Eisenalaun und Permanganat auszuführen. Die Ergebnisse werden nach den in den einzelnen Abschnitten angeführten Tabellen berechnet.

manganatlösung messen, indem es dadurch wieder in Eisenoxyd (Ferrisulfat) zurückverwandelt wird:



Da die Eisenlösung dickere Schichten von Kupferoxydul nicht immer schnell genug aufzulösen vermag, ist es vorteilhaft, einen möglichst großen Teil des Oxyduls im Erlenmeyerkolben zu belassen, darin wiederholt mit kaltem Wasser auszuwaschen und dieses über das Filter laufen zu lassen. Auch braucht man die Innenwand des Kolbens nicht mit der Federfahne zu säubern. Nach Beendigung des Auswaschens setzt man den Trichter auf den Erlenmeyerkolben und löst schließlich mit dem Filtrat auch das an dem Glase haftende Oxydul durch Umschwenken auf.

Statt des Papierfilters kann man vorteilhaft einen mit Asbest beschickten Goochtiiegel (Porzellantiiegel mit Siebboden) benutzen und die Abtrennung der Kochflüssigkeit von dem Niederschlag durch Saugwirkung beschleunigen. Man hat dazu nicht unbedingt eine Saugpumpe nötig. Auf einfache Weise läßt sich die Filterung wie folgt durchführen:

Man setzt den Goochtiiegel mittels eines Gummiringes luftdicht auf eine Saugflasche. Diese ist ein dickwandiger Erlenmeyerkolben mit seitlichem Rohransatz. Auf den Ansatz schiebt man einen Schlauch, der einen Quetschhahn trägt. Füllt man alsdann den Tiegel mit der Kochflüssigkeit und saugt an dem Gummischlauch, indem man den Quetschhahn öffnet, so entsteht in der Flasche eine schwache Luftverdünnung, die genügt, um die Flüssigkeit schnell durch den Asbest hindurchzudrücken. Hat man den Quetschhahn vor Beendigung des Saugens wieder geschlossen, so hält die Wirkung eine Zeitlang an, so daß man Flüssigkeit nachgießen kann, damit der Tiegel gefüllt bleibt. Das Auswaschen wird ebenso wie bei Verwendung eines Papierfilters ausgeführt, es geht sehr schnell vor sich.

Man kann alsdann den Goochtiiegel auf den Erlenmeyerkolben setzen, in dem die Reduktion ausgeführt worden ist, und ihn mit der Eisenlösung füllen. Einfacher ist es, den ausgewaschenen Asbestbausch mit Hilfe eines scharfkantigen Glasstabes zu lockern, das Innere des Tiegels damit auszuwischen und den Asbest mit kaltem Wasser in den Fällungskolben zu schwemmen, ohne daß dabei etwas von dem Kupferoxydul verlorengeht. Schließlich fügt man die Ferrisulfatlösung oder Eisenalaunlösung sowie 10 ccm 6 n Schwefelsäure hinzu und nimmt die Messung mit 0,1 n Kaliumpermanganatlösung in Gegenwart des in der Flüssigkeit schwimmenden Asbestes vor, da dieser das Erkennen des Endpunktes nicht erschwert. Nach Beendigung der Messung kann man den Asbest wieder in dem Goochtiiegel sammeln, mit Wasser bis zum Verschwinden der Säure auswaschen und zu einer neuen Untersuchung verwenden.

Hat man den Niederschlag im Tiegel selbst mit Eisenlösung aufgelöst und genügend nachgewaschen, so kann man den Tiegel ohne weiteres von neuem benutzen.

Auch das Asbestrohr (Abb. 51) eignet sich gut zum Abtrennen des Kupferoxyduls von der Kochmischung. Man verfährt damit ebenso wie bei der Gewichtsbestimmung des Kupfers (S. 128), löst aber nach dem Auswaschen den Niederschlag durch Eisenlösung, die man hindurchsaugt, auf und wäscht mit kaltem Wasser nach. Das Filtrat wird in den Erlenmeyerkolben gespült, worin der Rest des reduzierten Kupferoxyduls zurückgeblieben ist. Das vollständig ausgewaschene Asbestrohr kann ohne weiteres wieder zu einer neuen Filterung dienen. Sicherer ist es, den Asbest jedesmal zu erneuern, um nicht durch einen etwa zurückgebliebenen Rest von Eisensalz die nachfolgende Bestimmung fehlerhaft zu machen. Dagegen kommt es hier auf das Gewicht des Rohres und eine Abnahme des Asbestes natürlich nicht an, und deshalb kann das Filterrohr für diese Ausführung der Invertzuckerbestimmungen als zweckmäßig empfohlen werden.

Wichtig ist¹⁾, daß man die zur Lösung des Kupferoxyduls benutzte Eisenlösung erst dann mit 10 ccm 6 n Schwefelsäure versetzt, wenn die Gesamtmenge und das Waschwasser in dem Fällkolben vereinigt sind, und daß man darauf sofort Permanganatlösung zulaufen läßt, bis eine schwache, bleibende Rötung eintritt.

Die Bereitung und die Feststellung des Wirkungswertes der 0,1 n Permanganatlösung ist im Anhang (S. 525) beschrieben. Da die Flüssigkeit in Berührung mit Kautschuk und anderen organischen Stoffen leicht zersetzt wird, muß man sie in eine Bürette füllen, deren Glashahn mit wenig Paraffinöl oder besser überhaupt nicht geschmiert ist. Die Bürette und besonders der Hahn bedürfen häufiger Reinigung wegen des sich bildenden braunen Überzugs von Mangansuperoxydhydrat. Man entfernt ihn durch Stoffe, die leicht oxydierbar sind, z. B. Lösungen von Eisenvitriol (Ferrosulfat), Oxalsäure, Rhodankalium u. dgl. Bevor man neue Permanganatlösung einfüllt, muß die Bürette auf das sauberste mit Wasser ausgespült werden.

1 ccm 0,1 n Permanganatlösung entspricht 6,357 mg Kupfer oder 7,957 mg Kupferoxyd. Da die Lösung bei unzureichender Behandlung leicht ihren Wirkungswert verändert, muß man diesen von Zeit zu Zeit nachprüfen und das Ergebnis der Kupferbestimmung nötigenfalls entsprechend umrechnen.

Beispiel. Hat eine Zuckerlösung so viel Kupferoxydul ausgefällt, daß 30,0 ccm KMnO_4 -Lösung verbraucht wurden, und entsprechen 25,00 ccm 0,1 n Natriumoxalatlösung 24,75 ccm KMnO_4 -Lösung, so erfordert das Oxydul

$$30 \times \frac{25,00}{24,75} = 30,30 \text{ ccm } 0,1 \text{ n Lösung, mithin enthält es } 30,30 \times 6,357 = 192,6 \text{ mg Cu, entsprechend } 30,30 \times 7,957 = 241,1 \text{ mg CuO.}$$

b) Statt der Abscheidung des Kupferoxyduls aus der Kochmischung kann man es darin belassen und mittels zugesetzter 0,1 n Jodjodkaliumlösung

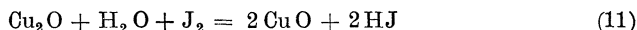
¹⁾ Nach Schoorl und Regenbogen, Zeitschr. f. analyt. Chem. **56**, 197 (1917).

wieder in Kupferoxyd zurückverwandeln. Dieses Vorgehen ist an folgende Bedingungen gebunden:

Die Oxydation findet nur in saurer Lösung statt. Man darf aber nicht ansäuern und dann erst Jodlösung zusetzen, weil inzwischen Cuprosulfat in Lösung gehen könnte, ein Salz, das viel schneller als das in Wasser unlösliche Kupferoxydul von dem Sauerstoff der Luft zu Cuprisulfat oxydiert wird. Folglich muß zuerst Jodjodkaliumlösung zu der abgekühlten Kochflüssigkeit hinzugefügt werden, und zwar im Überschuß, weil sonst ein Rest von Kupferoxydul dennoch wegen Oxydation durch Sauerstoff der Messung entginge. Den Überschuß mißt man darauf unverzüglich mit Thiosulfatlösung zurück. — Das Verfahren kann mit Vorteil nur dann angewendet werden, wenn geringe Mengen Kupferoxydul ausgeschieden sind, z. B. bei Invertzuckerbestimmungen in normalen Rohzuckern, Raffinaden oder dergleichen. Alsdann fügt man eine stets gleichbleibende kleine Menge Jodjodkaliumlösung, z. B. 10,00 ccm, mittels Pipette zu der abgekühlten Kochmischung, ferner unter Umschwenken 25 ccm 6 n Schwefelsäure und etwas Stärkelösung. Unmittelbar nach der Auflösung des Kupferoxyduls muß man aus einer Bürette 0,1 n Thiosulfatlösung zulaufen lassen, bis die von Jodstärke schwarzblau gefärbte Mischung hellgrün wird und während einer Minute beim Umschwenken nicht mehr nachbläut.

Stark verunreinigte Zuckerlösungen können wegen ihres Gehaltes an Nichtzuckerstoffen Jod aufnehmen und dadurch einen höheren Gehalt an reduzierenden Stoffen vortäuschen. Mithin eignet sich dieses Verfahren nur für reinere Zuckerstoffe.

Beispiel. 10 g eines Rohzuckers wurden zu der Reduktionsbestimmung benutzt; die erkaltete Kochmischung wurde mit 10,00 ccm einer Jodjodkaliumlösung versetzt, die 9,90 ccm 0,1 n Thiosulfatlösung entsprachen. Zum Zurückmessen des Jodüberschusses waren 3,30 ccm erforderlich, folglich entspricht das ausgefällte Kupferoxydul $9,90 - 3,30 = 6,60$ ccm 0,1 n Thiosulfatlösung. Nach der Formelgleichung



ist das Kupfer auch bei dieser Messung einwertig, so daß 1 ccm 0,1 n Lösung 6,357 mg Cu entspricht. Das Ergebnis lautet also: $6,60 \times 6,357 = 41,9$ mg Cu für 10 g Zucker.

Werden unreine Zuckersäfte untersucht, so muß geprüft werden, ob sie eine merkliche Menge Jod in saurer Lösung zu binden vermögen. Man verfährt zu diesem Zweck genau ebenso wie bei der Reduktionsbestimmung, jedoch ohne zu erhitzen. Verbraucht man dann z. B. für die zugesetzten 10,00 ccm Jodjodkaliumlösung nur 9,70 ccm 0,1 n Thiosulfatlösung, so bezeichnet man diese Zahl als den „Jodtiter“ der Zuckerlösung, und die Berechnung stellt sich alsdann für das obige Beispiel wie folgt: $9,70 - 3,30 = 6,40$ ccm \times 6,357 mg Cu = 40,7 mg Cu für 10 g Untersuchungsstoff.

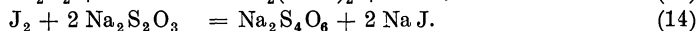
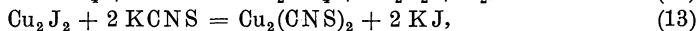
II. Messung des in der Lösung gebliebenen Kupfers („Restkupfers“)

Sehr schnell und bequem ausführbar ist die Reduktionsbestimmung nach dem „Rhodan-Jodkaliumverfahren“. Man mißt dabei die Menge des nicht reduzierten Kupferoxyds, ohne zuvor das ausgeschiedene Kupferoxydul zu entfernen. Zieht man dieses „Restkupfer“ von dem gesamten, ursprünglich in der Flüssigkeit als Oxydsalz vorhanden gewesenen Kupfer ab, so erhält man das ausgeschiedene (reduzierte) Kupfer. Die Messung sowohl des gesamten Kupfers (des „Kupfertiters“) als auch des Restkupfers geschieht mit einer Thiosulfatlösung, die zweckmäßig 0,1387 n stark ist.

Das Verfahren wird wie folgt ausgeführt:

1. Die Ermittlung des Kupfertiters. Mit einer etwa 10 ccm fassenden Pipette (die man für alle Versuche benutzen muß) wird die übliche Kupfersulfatlösung (etwa 70 g im Liter enthaltend) in einen Erlenmeyerkolben von 200 ccm Fassung eingemessen. Man fügt dann 10,0 ccm Seignettesalz-Natronlauge, 70 ccm destilliertes Wasser und 5 ccm einer Rhodan-Jodkaliumlösung hinzu. Diese enthält 65 g Rhodankalium und 10 g Jodkalium sowie 2 ccm n Natronlauge in 500 ccm. Solange die Mischung alkalisch ist, tritt keine sichtbare Veränderung ein. Alsdann gießt man 10 ccm 6 n Schwefelsäure aus einem kleinen Meßzylinder hinzu, schwenkt um und läßt unverzüglich aus einer Bürette die Thiosulfatlösung zulaufen.

Es tritt Trübung und Braunfärbung von ausgeschiedenem Jod ein. Diese Färbung verschwindet bei weiterem Zusatz von Thiosulfatlösung, bildet sich aber schnell von neuem und so fort, bis sie schließlich kaum noch bemerkbar wird. Dann fügt man etwa 5 ccm einer klaren Stärkelösung hinzu (1 g lösliche Stärke in 100 ccm Wasser). Die Mischung wird dadurch schwarzblau, und man läßt nun unter Umschwenken so lange kleine Mengen Thiosulfatlösung zulaufen, bis die blaue Farbe der Jodstärke verschwunden ist und auch binnen zwei bis drei Minuten nicht wieder erscheint. Die Flüssigkeit enthält dann einen rahmgelben Niederschlag von Kupferrhodanür, und die chemischen Vorgänge bei dieser Messung werden durch folgende Formelgleichungen dargestellt:



Nach der Gleichung (12) bildet sich Kupferjodür und freies Jod, nach (13) setzt sich das so entstandene Kupferjodür sofort um mit dem Rhodankalium zu Kupferrhodanür und Jodkalium. Gleichzeitig wird durch das zugefügte Thiosulfat das freie Jod ebenfalls (unter Bildung von Natriumtetrathionat) wieder in Jodnatrium zurückverwandelt (14), so daß nun abermals die gleiche Menge Jodid wie zu Anfang auf weitere Mengen Kupfersulfat gemäß Gleichung (12) einzuwirken vermag. Da alle diese Vorgänge ausreichend schnell

verlaufen, macht das ganze den Eindruck einer Messung von Jod mit Thiosulfat. Der entstehende Niederschlag von Kupferrhodanür wirkt dabei nicht störend.

Man kann die Messung auch (nach de Haen, 1853) mit Jodkalium allein, ohne Rhodankalium, ausführen, doch benötigt man dann mindestens 3 g Jodkalium statt 0,1 g bei dem Rhodan-Jodkaliumverfahren, so daß die Untersuchungen dadurch sehr kostspielig werden.

2. Prüfung der Seignettesalz-Natronlauge auf genügende Reinheit. Sowohl das Seignettesalz als auch das Natronhydrat, woraus die alkalische Mischung hergestellt wird, müssen bestimmten Ansprüchen an Reinheit genügen. Es sind daher folgende Prüfungen damit auszuführen:

a) 10 g Natronhydrat (Sorte: „mit Alkohol gereinigt“ in Stangenform) müssen sich in 50 ccm 6 n Salzsäure, die man vorher mit etwa 200 ccm destilliertem Wasser verdünnt hat, klar und ohne Färbung lösen. Man kühlt die Flüssigkeit während des AuflöSENS gut ab und setzt darauf einige Kriställchen Jodkalium und etwas Stärkelösung hinzu. Es darf dadurch höchstens eine leichte Bläuung in einer Minute auftreten (Eisen oder salpetrige Säure); bei stärkerer Bläuung ist das Natronhydrat für das Rhodan-Jodkaliumverfahren nicht brauchbar. Man führt diese Prüfung natürlich aus, bevor die Seignettesalz-Natronlauge hergestellt wird.

b) Das Seignettesalz wird am besten als eigens für die Herstellung Fehling'scher Lösung bestimmte und geprüfte Sorte gekauft. Immerhin führt man vorsichtshalber die Prüfung auch selbst in folgender Weise aus:

Ermittlung des „Zweiminutentiters“. Mit den bei der Feststellung des Kupfertiters unter 1 benutzten Pipetten mißt man 10,00 ccm Kupferlösung und 10,0 ccm Seignettesalz-Natronlauge ab, fügt alsdann aber nur 20 ccm destilliertes Wasser hinzu, schwenkt den Erlenmeyerkolben um, streut (um leichtes und gleichmäßiges Sieden zu bewirken) eine geringe Menge Talkumpulver auf die Oberfläche der Mischung, erhitzt sie auf dem beim Gewichtsverfahren (S. 124) beschriebenen Drahtnetz mit ausgeschnittener Asbestpappe¹⁾ mit großer Flamme zum Sieden und hält sie dann weiter mit kleiner Flamme genau zwei Minuten lang in schwachem Sieden. Sofort nach dem Ablauf dieser Zeit gießt man aus einem Meßzylinder 50 ccm zimmerwarmes destilliertes Wasser hinzu, nachdem man dieses durch Schütteln in einer halb damit gefüllten Flasche mit Luft gesättigt hat. Dann stellt man den Erlenmeyerkolben in eine ganz flache Porzellanschale oder ein Petrischälchen, stülpt ein kleines Becherglas über die Mündung und läßt auf das Becherglas einen Strahl kalten Wassers laufen, bis die Kochmischung auf 15° oder noch weiter abgekühlt ist. Die Arbeit soll bis hierher ohne Unterbrechung und möglichst schnell durchgeführt werden. Jedes Umschwenken während des Anwärmens, Kochens oder Abkühlens ist zu unterlassen.

¹⁾ Die Asbestpappe erhält für das Rhodan-Jodkaliumverfahren einen kreisrunden Ausschnitt von nur 60 bis 65 mm Durchmesser, entsprechend der kleineren Form des Erlenmeyerkolbens.

Man mißt alsdann den Kupfergehalt der auf mindestens 15° abgekühlten Kochmischung mit der Thiosulfatlösung in der gleichen Weise, wie unter 1 (S. 137) angegeben ist. Hierbei darf sich gegenüber dem Kupfertiter höchstens ein Minderverbrauch von 0,2 ccm ergeben, andernfalls ist das Seignettesalz unbrauchbar.

3. Den Reduktionsbestimmungen wird der so ermittelte Zweiminutentiter zugrunde gelegt. Die Bestimmungen werden ebenso ausgeführt, nur daß man dabei statt 20 ccm Wasser entweder 10 ccm Zuckerlösung + 10 ccm Wasser oder 20 ccm Zuckerlösung zusetzt¹⁾. Die Nachbläunungen treten bei unreinen Zuckerlösungen etwas langsamer ein, doch ist stets das Ende der Messung scharf zu erkennen. Wenn viel Kupferoxydul ausgeschieden ist, färbt es den Niederschlag rötlich, so daß der Umschlag ähnlich wie bei Lackmus von Blau nach Rot geht.

Die für das „Restkupfer“ verbrauchte Menge Thiosulfatlösung wird von dem Zweiminutentiter abgezogen, und der verbleibende Betrag kann entweder auf Kupfer umgerechnet werden, oder man liest aus den später aufgeführten Tabellen (S. 164 ff.) ohne weiteres die Milligramm Saccharose, Invertzucker usw. ab, die der verbrauchten Thiosulfatlösung entsprechen. 1 ccm 0,1387 n Thiosulfatlösung zeigt $63,57 \times 0,1387 = 8,817$ mg Cu an.

Beispiel. a) 10,03 ccm CuSO_4 -Lösung verbrauchten 19,97 ccm Thiosulfat (Kupfertiter).

b) 10,03 ccm CuSO_4 + 10,0 ccm Seignettesalz-Natronlauge verbrauchten 19,87 ccm Thiosulfat (Zweiminutentiter).

c) 10,03 ccm CuSO_4 + 10,0 ccm Seignettesalz-Natronlauge + 20 ccm Zuckerlösung (= 4 g Saccharose) verbrauchten 18,54 ccm Thiosulfat.

Die ausgeschiedene Kupfermenge beträgt hiernach

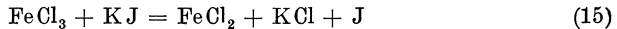
$$\begin{array}{l} \text{für 4 g Saccharose } 1,33 \times 8,817 = 11,7 \text{ mg,} \\ \text{also „ 10 g „ „ } 11,7 \times 2,5 = 29,2 \text{ „ } ^2). \end{array}$$

4. Auch bei dem Rhodan-Jodkaliumverfahren spielt die Eigenschaft unreiner Zuckerlösungen, Jod aufzunehmen, eine gewisse, jedoch geringe Rolle. Man stellt daher den Jodtiter (s. S. 301) fest, indem man 10,00 ccm Kupferlösung, 10,0 ccm Seignettesalz-Natronlauge, 20 ccm Zuckerlösung, 50 ccm destilliertes Wasser, 5 ccm Rhodan-Jodkaliumlösung und 10 ccm 6 n Schwefelsäure in der angegebenen Reihenfolge zusammenmischt und sofort 0,1387 n Thiosulfatlösung und Stärkelösung bis zum Verschwinden der blauen Farbe zusetzt. Außer bei Melassen wird man selten nötig haben, den Jodtiter zu berücksichtigen.

¹⁾ In besonderen Fällen können natürlich auch andere Mengen Zuckerlösung verwendet werden, doch sind sie dann jedesmal mit destilliertem Wasser zu 20 ccm zu ergänzen, so daß die Gesamtmenge der Kochmischung stets 40 ccm beträgt.

²⁾ Diese Zahl stimmt für das Kochen mit Zusatz von Talkum als Siedekörper. Ohne diesen Zusatz beträgt die Kupferauscheidung etwa 37 mg für 10 g reine Saccharose.

Bemerkt sei hier noch, daß mäßige Mengen Bleisalze in der Zuckerlösung keinen Einfluß auf die Ergebnisse des Rhodan-Jodkaliumverfahrens ausüben. Dagegen muß Kalk vor der Ausführung der Reduktionsbestimmungen vollständig durch Kaliumoxalat ausgefällt werden, da selbst geringe Mengen die Kupferausscheidung merklich vermindern. Die durch Eisenoxydsalze bewirkte Störung: Ausscheidung von Jod unter Entstehung von Eisenoxydulsalzen nach der Formelgleichung



läßt sich durch Zusatz von Fluornatrium oder Natriumphosphat zu der wie gewöhnlich verdünnten und abgekühlten Kochmischung verhindern¹⁾.

III. Bestimmung des Reduktionsvermögens durch Messung mit der Zuckerlösung

Da die für Reduktionsbestimmungen benutzten Mengen Fehlingscher Lösung auf 50 bzw. 20 ccm zu begrenzen sind, wenn Unbequemlichkeiten vermieden werden sollen, so ist auch die Zuckermenge, namentlich bei Anwesenheit von viel Invertzucker, so klein zu bemessen, daß noch nicht das gesamte Kupfer ausgeschieden wird. 50 ccm Fehlingscher Lösung entsprechen ungefähr 250 mg Invertzucker für sich allein oder 200 bis 210 mg Invertzucker in Gegenwart von 10 bis 20 g Saccharosæ. 20 ccm Fehlingsche Lösung darf man also nur mit höchstens 100 mg Invertzucker oder mit 86 mg Invertzucker in Gegenwart von 4 bis 8 g Saccharose zusammenbringen. Es empfiehlt sich aber, diesen äußersten Grenzen nicht allzu nahe zu kommen, also Einwagen zu benutzen, die höchstens neun Zehntel der angegebenen Mengen enthalten.

Vielfach wird man sich daher durch einen Vorversuch davon überzeugen müssen, welche Menge Zucker oder Zuckerlösung für die Reduktionsbestimmung verwendbar ist. Dies geschieht, indem man von einer beliebigen Auflösung bekannten Gehaltes, z. B. bei normalem Rohzucker von der Polarisationslösung (26 g/100 ccm), verschiedene Mengen mit je 5 ccm der kurz vorher gemischten Fehlingschen Lösung in Probiergläsern zusammenbringt, diese Gläser in einen Reischauer'schen Stern (Abb. 59) stellt und das Ganze fünf bis zehn Minuten in kochendem Wasser erhitzt. Beim Herausheben erkennt man leicht diejenige Mischung, die noch schwach blau geblieben ist, also noch etwas Restkupfer enthält. Hiernach berechnet man die anzuwendende Zuckermenge.

Beispiel. 5 g eines verdorbenen Rohzuckers wurden zu 50 ccm in Wasser gelöst, und von dieser Lösung wurden 1, 2, 3 und 5 ccm mit je 5 ccm Fehlingscher Lösung erhitzt. Die Mischung (2 + 5) war noch blau, die (3 + 5) dagegen „entfärbt“ (gelbbraunlich). Mithin sind für 50 ccm Fehlingsche Lösung $0,2 \times 10 = 2,0$ g, für 20 ccm aber $0,2 \times 4 = 0,8$ g Rohzucker zur Reduktionsbestimmung zu verwenden.

¹⁾ Das Rhodan-Jodkaliumverfahren kann vorteilhaft auch für anderweitige Kupferbestimmungen, z. B. in Kupfersalzen, Metallegierungen, Münzen usw., verwendet werden.

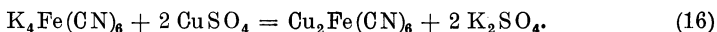
D. Benutzung desselben Verfahrens zu genauen Bestimmungen

a) Verfahren nach Soxhlet

In vergrößertem Maßstabe, nämlich mit 50 ccm Fehlingscher Lösung, läßt sich dieses Verfahren zu genauen Reduktionsbestimmungen verwenden. Dieses Vorgehen hat den Vorteil — wie Soxhlet zuerst nachwies¹⁾ —, daß die Saccharose dabei kein Kupfer reduziert, wenn man es so einrichtet, daß der Invertzucker allein die gesamte Kupfermenge ausscheidet.

Es ist also zu ermitteln, wieviel von der (ursprünglich Invertzucker enthaltenden oder auch vorher invertierten) Zuckerlösung gerade hinreicht, um eine gewisse Menge alkalischer Kupferlösung von bestimmtem, vorher festgestelltem Wirkungswert vollständig zu zersetzen.

Zur annähernden Bestimmung des Endpunktes dieser Messung dient das Verschwinden der blauen Farbe der Fehlingschen Lösung. Da jedoch gleichzeitig das lebhaft rot gefärbte Kupferoxydul ausgeschieden wird, ist der genaue Endpunkt, nämlich die gerade eben eintretende vollständige Ausfällung des Kupfers, mit dem Auge nicht ohne weiteres zu erkennen. Man muß vielmehr einen kleinen Teil der Kochmischung durch ein Papierfilter von dem Niederschlage befreien und dann erst die Farbe der Flüssigkeit prüfen. Ist auch hierbei ein blauer Schein nicht mehr wahrnehmbar, so dient zu noch schärferer Prüfung der Zusatz einiger Tropfen Ferrocyankaliumlösung und verdünnter Essigsäure. Wenn noch gelöstes Kupfer vorhanden ist, bildet sich eine braune Färbung von Ferrocyankupfer nach der Formelgleichung



Die Färbung muß also zum Verschwinden gebracht werden, d. h. es ist so lange Zuckerlösung zu der kochenden Fehlingschen Lösung zuzusetzen, bis sie nicht mehr eintritt.

Um zunächst den Titer der Fehlingschen Lösung festzustellen, verfährt man wie folgt:

Man löst in einem 100-ccm-Kölbchen 9,500 g chemisch reine Saccharose in 75 ccm Wasser, fügt 5,0 ccm Salzsäure ($d = 1,19$) hinzu und invertiert nach der Vorschrift auf S. 119. Die abgekühlte, mit Wasser verdünnte und bei 20° bis zur Marke aufgefüllte und gut gemischte Flüssigkeit enthält nunmehr 10,000 g Invertzucker. Man mißt 50,00 ccm von ihr (= 5,000 g Invertzucker) mit einer Pipette ab und bringt sie in einen Literkolben, fügt zum Abstumpfen der Salzsäure so viel Natriumcarbonatlösung hinzu, daß ein hineingeworfenes Stückchen Lackmuspapier sich gerade blau färbt, füllt mit destilliertem Wasser von 20° bis zur Marke auf und mischt.

Die so entstandene Flüssigkeit enthält in 1 ccm 5 mg Invertzucker. Zum Gebrauch wird sie in eine in 0,1 ccm geteilte Quetschhahnbürette (Abb. 60) gefüllt.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 21, 299 (1880).

Man mißt nun mit einer (bei diesem Verfahren stets wieder zu benutzenden) Pipette 25 ccm Kupfersulfatlösung in eine Porzellanschale von etwa 14 cm Durchmesser, fügt die gleiche Menge Seignettesalz-Natronlauge sowie 50 ccm destilliertes Wasser hinzu und erhitzt die Mischung auf einem untergelegten Asbestring zum Kochen. Als bald läßt man aus der Bürette vorsichtig und allmählich Zuckerlösung zufließen, während man den Inhalt der Schale mit einem

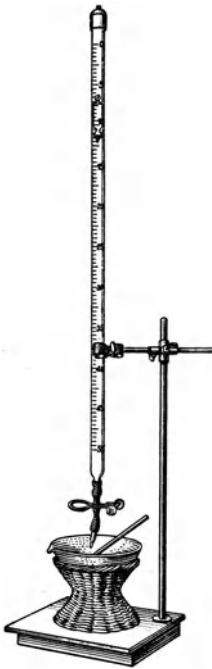


Abb. 60. Quetschhahn-
bürette zur titrimetri-
schen Bestimmung des
Invertzuckers

Glasstabe umrührt, ohne daß das Kochen aufhört. Beobachtet man, daß die blaue Farbe zu verschwinden beginnt, so bringt man mit dem Glasstabe einen Tropfen der Flüssigkeit auf Filtrierpapier und setzt dicht daneben mit einem anderen Glasstabe einen Tropfen von der mit Essigsäure vermischten Ferrocyaniumlösung. Die beiden Flüssigkeiten sollen in dem Papier zusammenfließen. Entsteht hierbei eine braune Zone, so ist noch Kupfer im Überschuß, und man muß weiter vorsichtig, zuletzt tropfenweise Zuckerlösung in die Schale zusetzen und aufkochen, bis schließlich die erneute Prüfung keine Färbung mehr ergibt. Arbeitet man zu langsam und rührt unnötig stark, so oxydiert sich ein geringer Teil des ausgeschiedenen Kupferoxyduls durch den Sauerstoff der Luft und löst sich als Kupferoxyd wieder auf, so daß dann die Farblosigkeit mit Ferrocyanium gar nicht oder doch zu spät erreicht wird. Sollte man zu viel Zuckerlösung zugesetzt haben, so muß ein neuer Versuch gemacht werden.

Hat man den Endpunkt ordnungsmäßig erreicht, so muß trotzdem die Messung wiederholt werden, weil die Kochdauer stets zwei Minuten erheblich überschritten haben wird. Man füllt also (nach dem Ablesen!) die Bürette wieder bis zum Nullstrich an und setzt zu der neuen, zum Kochen erhitzten Fehlingschen Lösung die im ersten Versuch festgestellte Menge Zuckerlösung auf ein mal zu, kocht etwa eine halbe Minute und macht die Kupferprobe. Es wird stets noch eine weitere kleine Menge Zuckerlösung nötig sein, um den Endpunkt zu erreichen; man fügt sie unter Kochen und mehrfacher Wiederholung der Prüfung tropfenweise hinzu.

Da 1 ccm der Invertzuckerlösung, wie angegeben, 5 mg Invertzucker enthält, entsprechen die angewandten 50 ccm Fehlingscher Lösung, wenn z. B. 48,6 ccm Zuckerlösung verbraucht wurden, $48,6 \times 5 = 243$ mg Invertzucker.

Die Ausführung der Zuckerbestimmungen nach diesem Verfahren ist der beschriebenen Titerstellung vollkommen gleich.

Beispiel: Von der nach Clerget-Herzfeld invertierten Lösung eines Sirups (18 g/100 ccm) mißt man 50,00 ccm in einen Literkolben, macht mit Natriumcarbonatlösung neutral, füllt zur Marke auf und gießt die Flüssigkeit in die Bürette. 50 ccm Fehlingsche Lösung werden durch 66,8 ccm vollständig zersetzt. Diese 66,8 ccm enthalten also 243 mg Invertzucker. Von dem Sirup entsprechen sie $66,8 \times \frac{6500}{1000} = 434,2$ mg, und dessen Gehalt ist mithin $\frac{243 \times 100}{434,2} = 55,96\%$ Invertzucker, die aus $55,96 \times 0,95 = 53,16\%$ Saccharose entstanden sind.

Ist in einem Zuckerstoff neben dem Invertzucker auch Saccharose enthalten, so beeinflußt diese die Bestimmung des Invertzuckers nach dem Soxhletschen Verfahren nicht erheblich. Hierin liegt ein gewisser Vorteil dieses Verfahrens, weil man dabei keine Reduktionstafeln nötig hat.

b) Verfahren nach Lane und Eynon¹⁾

Die Prüfung mit Ferrocyankalium auf Kupfer kann man vorteilhaft durch Beimischen eines sogenannten „inneren Endanzeigers“ zu der Kochmischung ersetzen.

Als Endanzeiger verwendet man gewisse organische Farbstoffe, die durch Invertzucker in alkalischer Mischung beim Kochen entfärbt werden, z. B. Methylenblau. Die Entfärbung tritt erst dann ein, wenn Kupferoxydsalz in der Kochmischung nicht mehr vorhanden ist und ein geringer Überschuß von Invertzucker zugesetzt wird. Man muß nach folgender Vorschrift verfahren:

10,00 oder 25,00 ccm frisch gemischte Fehlingsche Lösung werden in einem 300 bis 400 ccm fassenden Stehkolben kalt mit 15 ccm der passend verdünnten Zuckerlösung aus einer Bürette gemischt und auf einem Drahtnetz erhitzt. Schon 15 Sekunden nach dem Beginn des Siedens kann man beurteilen, ob das Kupfer fast ganz reduziert ist. Sollte es hiervon noch weit entfernt sein, so fügt man weitere 10 ccm Zuckerlösung hinzu, kocht wieder etwa 15 Sekunden und fährt in dieser Weise fort, bis man sich dem Endpunkt ausreichend genähert hat, also die blaue Farbe der Kochmischung fast verschwunden ist. Alsdann setzt man einige Tropfen gefilterte Methylenblaulösung (1 g reines Methylenblau in 100 ccm destilliertem Wasser) hinzu, ohne das Kochen zu unterbrechen, und weiter tropfenweise von der Zuckerlösung, bis die Farbe der Kochmischung in Rot oder Orange umschlägt. Der Kolben soll dabei möglichst nicht von dem Drahtnetz abgehoben werden und die Kochdauer möglichst nicht drei Minuten nach dem Zusatz der letzten 10 ccm Zuckerlösung überschreiten. Die Bürette muß mit einem bajonettförmig gebogenen Auslaufrohr versehen sein, damit sie nicht von dem Dampfstrom getroffen wird (Abb. 61), denn dieser muß ohne

¹⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 42. Nr. 9. S. 32 (1923).

Unterbrechung fort dauern, um die Luft am Eindringen in den Kolben zu verhindern, weil das Methylenblau sich sonst alsbald wieder färbt. Die Bürette hält man zweckmäßig während der Zusätze in der Hand; sie ist mit einem Quetschhahn auszurüsten, weil Glashähne bei einer Erwärmung durch den Dampf leicht versagen.

Diese erste Ausführung gilt nur als Vorversuch. Bei der erforderlichen Wiederholung setzt man zu der Fehlingschen Lösung vor dem Erwärmen fast die ganze Menge Zuckerlösung, die bei dem ersten Versuch gebraucht wurde, so daß zur Beendigung der Ausfällung des Kupfers, also bis zur Entfärbung des Methylenblauen, möglichst nicht mehr als noch 1 ccm der Zuckerlösung nötig ist. Die Mischung wird auf dem schon beschriebenen Drahtnetz mit darübergerlegter Asbestpappe erhitzt und 2 Minuten lang in mäßigem Kochen erhalten. Dann fügt man, ohne die Flamme zu entfernen, 3 bis 5 Tropfen Methylenblaulösung hinzu und weitere Zuckerlösung tropfenweise, bis der Farbumschlag eintritt. Dies soll nur 1 Minute in Anspruch nehmen, so daß die gesamte Kochdauer sich also auf 3 Minuten erstreckt. Ist die Entfärbung zweifelhaft, so kann man den Kolben 1 bis 2 Sekunden lang abheben und gegen ein weißes Blatt halten, das auf dem Tische liegt. Länger darf das Kochen nicht unterbrochen werden, weil die Bläuung des Farbstoffs dann wieder auftreten würde.

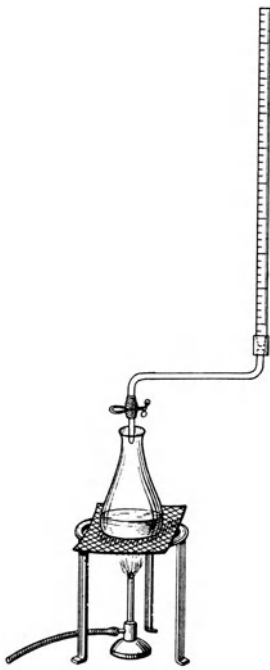


Abb. 61

Bürette nach Lane und Eynon

Die Kupferlösung muß auch bei diesem Verfahren einen genau bestimmten Gehalt haben, weil sie hier die eigentliche Meßflüssigkeit bildet, im Gegensatz zu der Thiosulfatlösung bei den anderen Meßverfahren. Auch die Pipetten, mit denen sie abgemessen wird, müssen geeicht sein, d. h. genau 5,00 bzw. 12,50 ccm ablaufen lassen. Da die Kristalle des Kupfersulfats ($\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$) erhebliche Mengen Mutterlauge einzuschließen pflegen, erscheinen sie beim Zerreiben etwas feucht, und man muß das Pulver an der Luft zwischen Filterpapier liegen lassen, bis eine Probe davon in 24 Stunden nicht mehr an Gewicht abnimmt. Erwärmen über 25° ist zu vermeiden, weil sonst auch etwas Kristallwasser entweichen kann. Von dem gewichtsbeständigen, möglichst fein zerriebenen Pulver sind nach der Vorschrift von Fehling 34,64 g zu 500 ccm aufzulösen.

Die zur Berechnung des Invertzuckers aus den verbrauchten Kubikzentimetern Zuckerlösung dienenden Tafeln sind auf den S. 170 bis 172 zu finden. Bei der Aufstellung dieser Tafeln wurde so vorgegangen, daß vor dem Erhitzen 0,4 bis 0,8 ccm weniger Zuckerlösung mit der Fehlingschen Lösung vermischt wurden, als zur Beendigung der Messung nötig waren, und während der dritten Kochminute wurde dieser Rest in Mengen von je 2 Tropfen mit Zeitabständen von je 10 bis 15 Sekunden zugesetzt, bis der Farbenumschlag eintrat. Diesem Vorgehen muß man daher auch bei der Anwendung des Verfahrens möglichst nahekommen suchen. Bei Anwesenheit größerer Mengen Saccharose ergibt der Vorversuch meistens einen höheren Verbrauch als der zweite; bei 10 g Saccharose in 100 ccm Zuckerlösung pflegen beide Zahlen gleich zu sein. Hohe Saccharosegehalte verursachen Abweichungen von 1 bis 2 ccm zwischen Doppelbestimmungen, weil kleine Unterschiede in der Kochdauer die von der Saccharose reduzierte Kupfermenge merklich beeinflussen. Für sehr invertzuckerarme Zucker ist das Verfahren also weniger zu empfehlen als für invertzuckerreiche.

Was die Anwendung der in diesem Abschnitt beschriebenen Verfahren zur Zuckerbestimmung betrifft, so wird die Eigenart der zu untersuchenden Stoffe sowie die größere oder geringere Anforderung an Genauigkeit und Schnelligkeit der Untersuchungen die Auswahl des einen oder des anderen Verfahrens bestimmen. Die in den folgenden Abschnitten dieses Buches enthaltenen Vorschriften zur Ausführung der Untersuchungen geben für die einzelnen Fälle Auskunft, und es wird dem verständigen Zuckertechniker mit dieser Hilfe nicht schwer fallen, jedesmal das Verfahren herauszufinden und es sachgemäß auszuführen, welches am besten, sichersten und schnellsten zum Ziele führt.

Besonderer Wert ist bei der Vorbereitung aller Untersuchungen auf eine sorgfältige Probenahme zu legen. Ohne diese ist die beste und genaueste Bestimmung wertlos, da sie dann keinen sicheren Schluß erlaubt, ob die ganze Masse, aus der die untersuchte Probe stammt, durchschnittlich der gefundenen Zusammensetzung entspricht. Die Probenahme ist um so schwerer, je größer die Menge des Stoffes ist, aus der ein Muster gezogen werden soll, und je ungleichmäßiger sie in ihren einzelnen Teilen ist.

Für besonders wichtige, in großen Mengen gehandelte Waren sind beeidigte Probennehmer von den Handelskammern und anderen Körperschaften öffentlich angestellt, die nach besonderen Vorschriften Proben für die Untersuchungen der beeidigten Handelschemiker zu nehmen haben. Bei Untersuchungen für den Fabrikbetrieb muß der Chemiker sich davon überzeugen, daß richtige Durchschnittsproben geliefert werden, und häufig die Proben selbst an Ort und Stelle nehmen.

Die Fälle, für die besondere Handelsvorschriften bei der Probenahme innezuhalten sind, werden in den folgenden Abschnitten ausdrücklich hervorgehoben, und dabei sind die geltenden Vorschriften wörtlich abgedruckt.

E. Das Reduktionsvermögen der Saccharose

Wie schon aus den vorhergehenden Abschnitten zu ersehen ist, entstehen bei den Bestimmungen des Invertzuckers in den Erzeugnissen der Zuckerfabriken besondere Schwierigkeiten dadurch, daß auch die Saccharose von alkalischer Kupferlösung beim Kochen angegriffen (oxydiert) wird.

Diese Oxydation ist zwar nur eine so geringe und so langsam verlaufende, daß man jahrzehntelang im Zweifel gewesen ist, ob die chemisch reine Saccharose überhaupt ein „Reduktionsvermögen“ besäße, oder ob die beobachteten Kupferausscheidungen durch geringe Mengen von Verunreinigungen oder „Zersetzungsstoffen“ der Saccharose herrührten. Es zeigte sich jedoch¹⁾, daß die Mengen Kupferoxydul sich beliebig vermehren lassen, indem man das Kochen der Saccharose mit Fehlingscher Lösung länger fortsetzt. Hieraus geht hervor, daß nicht etwa sehr kleine Mengen fremder reduzierend wirkender Stoffe die Ursache der Reduktion sein können, denn sonst müßte deren Wirkungskraft sich auf ein geringes Maß beschränken, daß vielmehr die Saccharose selbst langsam fortschreitend oxydiert wird.

Das Reduktionsvermögen der Saccharose würde, wie man aus den Zahlen der Tabelle 15 schließen kann, kaum in Betracht kommen, wenn man nur mit geringen Einwaagen, z. B. Bruchteilen eines Gramms, zu arbeiten hätte. Dies ist aber bei der Untersuchung von Zuckerstoffen aus dem Grunde nicht immer möglich, weil es von größter Wichtigkeit ist, neben viel Saccharose sehr geringe Mengen von Invertzucker zu erkennen und analytisch genau zu bestimmen; denn die ersten Spuren von Invertzucker sind die Anzeichen beginnender Zersetzung in den Erzeugnissen der Zuckerfabriken, und auf ihre Erkennung muß daher die größte Sorgfalt verwendet werden. Die Einwaagen für die Untersuchung müssen also möglichst groß sein; man wägt z. B. 10 bis 20 g des zuckerhaltigen Stoffes für jede einzelne gewichtsanalytische Bestimmung ab, und bei diesen Mengen spielt das geringe Reduktionsvermögen der Saccharose selbst bei einer Kochdauer von nur 2 Minuten eine große Rolle. Die Tabelle 16 gibt an, wieviel Milligramm Kupfer von verschiedenen Mengen Saccharose in 2 Minuten Kochzeit ausgeschieden werden.

Diese Tabelle zeigt die auf den ersten Blick überraschende Tatsache, daß die ausgeschiedene Kupfermenge bei stets eingehaltener Kochdauer von 2 Minuten nicht entsprechend der eingewogenen Saccharose steigt, ja sogar bei etwa 12,5 g für 50 cem Fehlingsche Lösung den höchsten Betrag erreicht. Die letzte Spalte der Tabelle lehrt, daß die auf 1 g Saccharose berechnete Kupfermenge stetig abnimmt, so daß ein bestimmtes Reduktionsvermögen der Saccharose doch nicht zu bestehen scheint.

¹⁾ Bruhns, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1899, S. 85.

Tabelle 15

Kupferausscheidung aus Fehlingscher Lösung durch Saccharose¹⁾
bei verschiedenen Kochdauern

50 ccm Fehlingscher Lösung + x g Saccharose zu 50 ccm gelöst

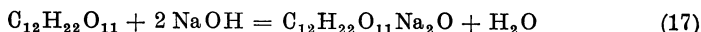
Kochdauer Min.	Saccharose			
	0 g (Selbstreduktion der Fehlingschen Lösung + Kupfer im Papierfilter)	2 g	5 g	10 g
2	2,4 mg Cu	—	—	44 mg Cu
15	12 " "	110 mg Cu	188 mg Cu	194 " "
30	16 " "	207 " "	283 " "	300 " "
45	26 " "	271 " "	377 " "	394 " "

Tabelle 16

Kupferausscheidung durch reine Saccharose
Kochdauer 2 Minuten

50 ccm Fehlingsche Lösung 50 ccm Saccharoselösung		20 ccm Fehlingsche Lösung 20 ccm Saccharoselösung		Für 1 g Saccharose ber. Cu-Menge mg
Saccharose g	ausgefälltes Kupfer (im Mittel) mg	Saccharose g	ausgefälltes Kupfer (im Mittel) mg	
2,5	18	1,0	7,2	7,2
5,0	30	2,0	12,0	6,0
10,0	37	4,0	14,8	3,7
12,5	41	5,0	16,4	3,3
15,0	41	6,0	16,4	2,7
17,5	35	7,0	14,0	2,0
20,0	35	8,0	14,0	1,75

Diese zu falschen Schlüssen verleitende Tatsache läßt sich nach Bruhns dadurch erklären²⁾, daß die Saccharose mit dem Natronhydrat der Fehlingschen Lösung Natriumsaccharat bildet nach der Formelgleichung:



wobei die Saccharose wie eine (sehr schwache) Säure wirkt, also das Alkali bindet und dadurch hindert, die Reduktion (bzw. die Oxydation der Saccharose) zu beeinflussen. Daß diese Deutung richtig ist, ergibt sich aus Untersuchungen, die mit alkalischen Kupferlösungen von einerseits höherem, andererseits geringerem Alkaligehalt, als in der Fehlingschen Lösung enthalten ist, angestellt worden sind. Es zeigte sich dabei, daß bei gleicher Kochdauer die Vermehrung des Alkalis auch zu einer Vermehrung des ausgeschiedenen Kupferoxyduls, die Verminderung dagegen auch zu einer Verminderung führte.

¹⁾ Diese von Bruhns a. a. O. mitgeteilten Zahlen beziehen sich auf eine frisch geschleuderte Raffinade. Auf seine späteren Veröffentlichungen über diesen Gegenstand (z. B. Centralbl. Zuckerind. 1929, S. 853) sei noch hingewiesen.

²⁾ Centralbl. f. d. Zuckerind. 31, 964 (1922/23).

Wenn schon hieraus hervorgeht, daß man bei Reduktionsbestimmungen möglichst genau die Menge der in der Kochmischung enthaltenen Saccharose kennen und die Kochdauer genau einhalten muß, so kommen noch weitere Schwierigkeiten hinzu:

1. durch die sogenannte Selbstreduktion der Fehlingschen Lösung (siehe die Spalte 2 in der Tabelle 15) und
2. durch die Änderung in dem Reduktionsvermögen des Invertzuckers, die in Gegenwart von viel Saccharose entsteht.

Die Selbstreduktion der Fehlingschen Lösung spielt allerdings nur eine sehr geringe Rolle, wenn die zur Herstellung der Lösung verwendeten Stoffe chemisch rein sind. Es ist auf deren Reinheit also großer Wert zu legen. Bei den Verfahren mit Bestimmung des Kupferrestes wird der Einfluß der Selbstreduktion schon durch die Titerstellung ausgeschaltet, weil der Titer um den entsprechenden Betrag niedriger gefunden wird. Bei den Gewichtsverfahren sowie den Messungen des ausgeschiedenen Kupfers mit Permanganat- oder Jodlösung ist eine Titerstellung der Fehlingschen Lösung nicht möglich, und so ist man alsdann darauf angewiesen, daß in den aufgestellten Reduktionstafeln der Einfluß der Selbstreduktion einer aus reinen Zutaten hergestellten Fehlingschen Lösung schon mitberücksichtigt ist.

Was die Änderung in dem Reduktionsvermögen des Invertzuckers in Gegenwart von viel Saccharose betrifft, so besteht sie in einer mehr oder weniger beträchtlichen Erhöhung der Kupferausscheidung. Diese Erscheinung erklärt sich ebenfalls aus der obenerwähnten Bindung von Alkali durch die Saccharose, und zwar unter Hinzuziehung der Beobachtung, daß schwächer alkalische Kupferlösungen auf Invertzucker stärker reduzierend wirken, also gerade umgekehrt, wie bei Saccharose. Je mehr Saccharose also zugegen ist, desto geringer wird die wirksame Alkalität der Fehlingschen Lösung, und desto merklicher tritt die Erhöhung im Reduktionsvermögen des Invertzuckers hervor.

Die angeführten Umstände nötigen den Analytiker, bei den Reduktionsbestimmungen folgendes auf das gewissenhafteste zu beachten:

a) Die Menge der in der Kochmischung enthaltenen Saccharose muß möglichst annähernd bekannt sein.

b) Die Kochdauer von zwei Minuten¹⁾ ist auf das genaueste einzuhalten und mit einer Sekunden anzeigenden Uhr zu messen; auch die Anwärmezeit soll nur in den bei den einzelnen Tabellen angegebenen Zeitdauern schwanken, also weder kürzer noch länger sein.

c) Sofort bei Beendigung der Kochdauer ist die Flamme auszulöschen und die bei den einzelnen Verfahren angegebene Menge kalten destillierten Wassers zu der Kochmischung zu geben, um die weitere Wirkung der Fehling-

¹⁾ Andere Kochzeiten, z. B. 3 Minuten, wie früher bei bestimmten Untersuchungen üblich, sind nicht mehr zulässig.

sehen Lösung auf die Saccharose (oder etwaige andere Stoffe), die sogenannte Nachreduktion, zu verhindern.

d) Die Alkalität der Seignettesalz-Natronlauge darf nicht erheblich von einem mittleren Wert abweichen. Sie wird bestimmt, indem man 10,0 ccm der Flüssigkeit mit *n* Salzsäure und Phenolphthalein als Anzeiger mißt. Der Verbrauch muß zwischen 23,6 und 24,0 ccm Salzsäure liegen.

e) Die Kupfersulfatlösung und die Seignettesalz-Natronlauge dürfen erst unmittelbar vor dem Beginn der Reduktionsbestimmung miteinander vermischt werden, da beim Stehenlassen der fertigen Mischung eine (geringe) Selbstreduktion eintreten kann¹⁾.

Nach allen diesen Auseinandersetzungen ist es klar, daß die Bestimmung von Invertzucker, namentlich neben Saccharose, nicht nach einer für alle Fälle feststehenden Formel, etwa mittels eines bestimmten Umrechnungsfaktors von Kupfer auf Invertzucker, durchführbar ist, wie Fehling angenommen und schon Soxhlet widerlegt hatte, sondern daß dazu Reduktionstabellen nötig sind, die auf Grund von Versuchen mit genau eingewogenen Mengen von Invertzucker und Saccharose ausgearbeitet worden sind. Die für die verschiedenen Fälle geeigneten Tabellen sind folgende:

A. Für die Gewichtbestimmung des Kupfers:

- | | | | | | |
|----|---------------------------------------|----------------|---------------------------|-------------------|--|
| a) | Bei beliebiger Einwaage ²⁾ | die Tabelle 17 | nach Meissl und Hiller | | |
| | | (S. 154), | | | |
| b) | „ 20 g Einwaage | die Tabelle 20 | nach Bruhns ³⁾ | (S. 164 bis 168), | |
| c) | „ 10 g „ „ „ | 18 „ | Herzfeld | (S. 157 bis 158), | |
| d) | „ 5 g „ „ „ | 19 „ | Baumann | (S. 160), | |
| e) | „ 2,5 g „ „ „ | 29 „ | Schrefeld | (S. 302). | |

¹⁾ Für die täglichen qualitativen Prüfungen des Betriebes verwendet man mit Vorteil Müllersche Lösung, eine alkalische Kupferlösung, die an Stelle von Ätznatron die chemisch gleichwertige Menge Natriumcarbonat enthält, also 70 g kristallisiertes Kupfersulfat, 346 g Seignettesalz und 133 g chemisch reines wasserfreies Natriumcarbonat in 2000 ccm. Man kann diese abgewogenen Mengen zusammen in destilliertem Wasser auflösen, da die fertige dunkelblaue Flüssigkeit im Gegensatz zur Fehlingschen Lösung längere Zeit haltbar ist. Die Müllersche Lösung wirkt nur so schwach auf Saccharose ein, daß sie einen etwaigen Invertzuckergehalt der Säfte und Zucker deutlicher hervortreten läßt. Man benutzt zur gleichzeitigen Prüfung einer Anzahl von Proben ein kochendes Wasserbad als Wärmequelle.

²⁾ Das Wort „Einwaage“ ist hier so zu verstehen, daß möglichst annähernd diese Menge an Saccharose in der Kochmischung enthalten sein soll. Untersucht man z. B. 10 g Rohzucker von 95 Polarisation, so sind darin zwar nur 9,5 g Saccharose enthalten, es genügt aber, die Tabelle 18 von Herzfeld zu benutzen. Wägt man aber z. B. 5 g Melasse von etwa 50% Zuckergehalt ein, so sind darin nur etwa 2,5 g Saccharose enthalten und man muß die Tabelle 29 von Schrefeld benutzen.

³⁾ Bei 20 g Einwaage liefert Fehlingsche Lösung so fein verteiltes Kupferoxydul, daß es häufig durch das Filter läuft. Man bedient sich zweckmäßiger des Rhodan-Jodkalium-Verfahrens mit der entsprechenden Einwaage von 8 g und benutzt die zugehörige Spalte der Tabelle 20.

B. Für die Messung des Restkupfers die Tabelle 20 nach Bruhns (S. 164 bis 168) für alle Einwaagen.

C. Für die Messung mittels Zuckerlösung die Tabellen 21 und 22 nach Lane und Eynon (S. 170 bis 172).

Die Tabellen selbst befinden sich in den Abschnitten Zucker und Melasse.

F. Bestimmung des Gehaltes an reduzierenden Stoffen („Invertzucker“)

Die Bestimmung des Invertzuckers in Gegenwart größerer Mengen von Saccharose bietet insofern Schwierigkeiten, als sie durch Polarisierung nur sehr ungenau ausgeführt werden kann und bei den Reduktionsbestimmungen die Saccharose selbst durch Ausscheidung kleiner Mengen von Kupferoxydul aus der Fehlingschen Lösung störend wirkt.

1. Polarisierung. Der große Unterschied zwischen der Rechtsdrehung der Saccharose

$$([\alpha]_D^{20} = + 66,4 \text{ Kreisgrade})$$

und der Linksdrehung des Invertzuckers

$$([\alpha]_D^{20} = - 20,7 \text{ Kreisgrade})$$

ermöglicht es, in einem Gemisch von reiner Saccharose und reinem Invertzucker diese beiden Bestandteile durch einfache Polarisierung genau zu bestimmen, wenn man das Gesamttrockengewicht kennt. Die Aufgabe wird gelöst durch die folgenden beiden Gleichungen mit zwei Unbekannten:

$$S + J = T \text{ (Prozent Trockenstoffe)}$$

und

$$S - 0,31 J = P \text{ (Grad Ventzke Polarisierung)},$$

worin S die Procente Saccharose und J die Procente Invertzucker bedeuten, und die Linksdrehung des Invertzuckers zu etwa einem Drittel von der Rechtsdrehung des gleichen Gewichtes Saccharose angenommen ist. Es ergibt sich hieraus:

$$S = \frac{P + 0,31 T}{1,31} \% \text{ Saccharose}$$

und

$$J = \frac{T - P}{1,31} \% \text{ Invertzucker.}$$

Dieses Verfahren hat jedoch wenig praktischen Wert, weil in den Rübenzuckerfabriken, und auch sonst, Gemische dieser beiden Zuckerarten in reinem Zustand nicht vorkommen. Als tatsächliche Hindernisse für die Anwendung sind ferner anzuführen:

1. daß in Gemischen, die erhebliche Mengen von Invertzucker enthalten, der Gehalt an Trockenstoffen nur mit umständlichen Hilfsmitteln genau genug ermittelt werden kann,

2. daß die Polarisierung von den anwesenden Nichtzuckerstoffen störend beeinflußt werden kann und

3. daß in reduzierend wirkenden Zuckerstoffen häufig Dextrose und Lävulose nicht in gleichen Mengen vorhanden sind und deshalb die spezifische Drehung ihres Gemisches von der des Invertzuckers wesentlich abweichen kann.

2. Reduktion Fehlingscher Lösung. Hierbei ist in erster Reihe das Reduktionsvermögen der Saccharose zu berücksichtigen.

10 g chemisch reine Saccharose, mit destilliertem Wasser zu 50 ccm gelöst und mit 50 ccm Fehlingscher Lösung genau 2 Minuten gekocht, scheiden rund 42 mg Kupferoxydul (= 37 mg Kupfer = 46 mg Kupferoxyd) aus.

10 g Weißzucker oder Raffinade liefern bei der gleichen Behandlung 30 bis 44 mg Kupfer. Wird weniger gefunden, so ist die Bestimmung als nicht vorschriftsmäßig ausgeführt zu betrachten; wird mehr gefunden, so ist dadurch die Anwesenheit geringer Mengen von fremden reduzierenden Stoffen angezeigt, die man technisch unter der Bezeichnung „Invertzucker“ zusammenfaßt, und die in vielen Fällen auch wirklich aus Dextrose und Lävulose bestehen.

Alle Reduktionsbestimmungen mit Fehlingscher Lösung erfordern größte Sauberkeit der Gefäße und genaueste Einhaltung der Vorschriften, da besonders bei Anwesenheit größerer Mengen von Saccharose leicht abweichende Ergebnisse erhalten werden. Zu niedrige Zahlen erhält man durch zu kurze Kochdauer, Anwesenheit von Kalksalzen oder Spuren unlöslicher Stoffe¹⁾, Umschwenken der Kochmischung²⁾, Wiederauflösung des ausgeschiedenen Kupferoxyduls bei Oxydation durch den Sauerstoff der Luft, Undichtheit des Filters. Zu hohe Zahlen entstehen durch zu heftiges Kochen, unreine Gefäße, manche reduzierend wirkende organische Stoffe, wie Kautschuk, Staub usw., mangelhaftes Auswaschen des Kupferoxyduls.

G. Bestimmung von Invertzucker neben viel Saccharose

Von größter Bedeutung für die Sicherheit des Betriebes der Rohzuckerfabriken und der Zuckerraffinerien ist es, die allerersten Anfänge von Invertzuckerbildung in den Säften, Zuckern, Abläufen und der fertigen Ware zu entdecken, um durch geeignete Gegenmittel die oft schnell fortschreitende Vermehrung der Inversion verhüten zu können.

¹⁾ Hier scheint ein Widerspruch vorzuliegen, weil unlösliche Stoffe, falls sie nicht verbrennlich sind, das Gewicht des Kupfers erhöhen müßten. Vgl. Bruhns, Zentralbl. Zuckerind. 1922, S. 1474.

²⁾ Wie Ofner (Zeitschr. Zuckerind. Tschechosl., Rep. 1925/26, S. 372) nachwies, führt das Umschwenken zur Wiederauflösung von Kupferoxydul, so daß sich hieraus die zum Teil erheblichen Minderbefunde bei der Untersuchung feiner Raffinaden usw. (Österr. Zeitschr. 1913, S. 540) wohl erklären lassen.

Als grobe Vorprüfung dient hierbei die Prüfung der Alkalität der Säfte und Zuckerstoffe gegen Phenolphthalein. Tritt deutliche Rötung ein, so liegt im allgemeinen keine Gefahr der Bildung von Invertzucker vor, solange sie im Betriebe bestehen bleibt. Jede längere Erhitzung und namentlich Überhitzung steigert das Reduktionsvermögen der Zuckerstoffe, während die Alkalität sich vermindert und schließlich verschwindet.

Zur Bestimmung kleiner Mengen Invertzucker neben viel Saccharose dienen die auf S. 149 schon erwähnten verschiedenen Tabellen. Zu ihrer Anwendung werden noch die folgenden Anweisungen gegeben.

A. Die Gewichtbestimmung des ausgefällten Kupfers

Die hierzu verwendeten Zuckerlösungen müssen vollkommen frei von Schwebestoffen sein; sie sind daher unter Zusatz von Tonerderei oder Kieselgur auf das sorgfältigste zu filtrieren. Ist eine Klärung mit Bleiessig vorhergegangen, so muß das noch in der Lösung vorhandene Blei durch Natriumcarbonat oder Natriumphosphat nebst Kaliumoxalat ausgefällt werden. Kaliumoxalat fällt gleichzeitig das etwa anwesende Calcium, durch das die Kupferauscheidung vermindert werden kann. Trübes Durchlaufen wird durch Zurückgießen auf das Filter oder nötigenfalls durch Zumischen von Kieselgur vor dem Filtern verhindert.

Da 50 ccm Fehlingsche Lösung nur etwa 250 mg Invertzucker für sich allein, und in Gegenwart von Saccharose entsprechend weniger Invertzucker zu bestimmen erlauben, so muß die Höhe der zu verwendenden Einwaage vorher ausgeprobt werden. Zu dieser Vorprüfung löst man 10 g des Zuckerstoffs zu 100 ccm auf, mißt von dieser Flüssigkeit je 1, 2, 4, 6 und 8 ccm in Probegläser, fügt je 5,0 ccm Fehlingsche Lösung hinzu und erhitzt die in einen Reischauerschen Stern gestellten Gläser 5 Minuten lang in einem kräftig siedenden Bade mit ganz niedrigem Wasserstand.

Beispiel. Das Probeglas mit 6 ccm Zuckerlösung zeigt noch blaue Färbung, das mit 8 ccm nicht mehr. Man kann also 0,6 g Stoff auf 5 ccm oder 6 g auf 50 ccm Fehlingsche Lösung wirken lassen. Bleibt dagegen nur die Mischung von 4 ccm mit 5 ccm Fehlingscher Lösung blau, so darf man zur Bestimmung auch nicht mehr als 4 g Stoff verwenden.

a) Einwaage wechselnd entsprechend der Vorprüfung. Zur Ausführung der Bestimmung ist eine besondere Auflösung von dem Zuckermuster herzustellen. 27,5 g werden in einem 125-ccm-Kölbchen mit Wasser gelöst. Mittels eines hineingeworfenen Stückchens Lackmuspapier prüft man, ob die Lösung alkalisch ist: sie muß dann mit verdünnter Essigsäure neutral gemacht werden. Hierauf fügt man zur Klärung eine Lösung von Bleiacetat (neutralem essigsaurem Blei)¹⁾ hinzu, füllt mit Wasser zur Marke

¹⁾ Bleiessig (basisch essigsaures Blei) darf nicht benutzt werden, weil dadurch Dextrose und Lävulose in Gegenwart anderer, mit Bleiessig fällbarer Stoffe mit niedrigerissen werden. Sind Zuckerstoffe alkalisch, so kann sich

auf, mischt und filtert. Besitzt man keinen Meßkolben für 125 ccm, so kann man die Lösung unbeschadet der Genauigkeit des Ergebnisses auch in einem Meßzylinder (etwa für 200 ccm Fassung) zur Marke 125 ccm auffüllen, dann mischen und filtern.

Von dem klaren Filtrat gießt man 100 ccm in einen 100/110-ccm-Kolben und füllt zur Ausfällung des in der Flüssigkeit noch vorhandenen Bleies mit einer verdünnten Lösung von Natriumcarbonat zur zweiten Marke auf¹⁾, mischt und filtert. Das nunmehr erhaltene Filtrat muß völlig klar sein und gegebenenfalls wiederholt auf das Filter zurückgegossen werden. 50 ccm dieses Filtrates enthalten 10 g des Zuckerstoffs. Hat die Vorprobe ergeben, daß nur eine geringere Menge zur Invertzuckerbestimmung verwendet werden darf, so muß man weniger abmessen, also z. B. für 4 g Stoff nur $50 \times 4/10 = 20$ ccm. Jedenfalls ist die zu verwendende Menge mit destilliertem Wasser zu 50 ccm zu ergänzen, dann mit 50 ccm Fehlingscher Lösung 2 Minuten zu kochen usw., wie auf S. 124 beschrieben ist.

Zur Umrechnung des erhaltenen Kupfers auf Invertzucker ist das in dem untersuchten Zuckerstoff vorliegende Mengenverhältnis von Saccharose zu Invertzucker ($S:I$) zu ermitteln, da diese beiden Zucker sich gegenseitig in ihrer Reduktionskraft beeinflussen.

Geht man von der im groben zutreffenden Voraussetzung aus, daß 2 mg Kupfer von 1 mg Invertzucker ausgeschieden werden — wobei also die Reduktion durch die Saccharose nicht berücksichtigt wird —, so erhält man die Gleichung $Cu/2 = Z$ (annäherndes Gewicht des Invertzuckers in Milligramm); hieraus folgt

$$\frac{100 \times Z}{1000 \times p} = Y$$

(annähernde Prozente des Invertzuckers, wenn p die Einwaage bei der Reduktion anzeigt). Ferner ist dann

$$\frac{100 \times \text{Pol}}{\text{Pol} + Y} = S \text{ die Verhältniszahl für die Saccharose}$$

basisch essigsäures Blei bilden, deshalb muß man sie vorher neutral machen. Nur bei sehr geringen Mengen Invertzucker, wie sie z. B. in den handelsüblichen Rübenroh-zuckern vorkommen können, ist es zulässig, die Klärung mit Bleiessig auszuführen, weil dadurch merkliche Ausfällungen von Dextrose oder Lävulose nicht eintreten. In solchen Fällen kann man also auch von der geklärten, zur Polarisierung benutzten Lösung ausgehen, wie S. 156 näher beschrieben ist.

¹⁾ Nach dem Beschluß der deutschen Handelschemiker (Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1914, Allgem. Teil, S. 102) soll Natriumcarbonat statt des vordem benutzten Natriumsulfates verwendet werden, weil schwefelsäures Blei nicht genügend unlöslich ist. Nach neueren Untersuchungen ist es noch zweckmäßiger, das Blei mit einer Auflösung von Natriumphosphat und Kaliumoxalat zu fällen, wie schon oben erwähnt ist.

und

$100 - S = I$ die Verhältniszahl für den Invertzucker,

mithin ist $S : I$ das Mengenverhältnis der Saccharose zu dem Invertzucker.

Mit den nach diesen Formeln berechneten Werten $S : I$ und Z wird aus der Tabelle 17 die Umrechnungszahl U ermittelt, die dann durch die Schlußberechnung

$$\frac{100 \times Cu}{1000 \times p} \times U$$

die richtigen Prozente Invertzucker liefert.

Tabelle 17

Umrechnungszahlen (U) für die Bestimmung von Invertzucker im Zucker¹⁾

Verhältnis von Saccharose zu Invertzucker ($S : I$)	Annäherndes Gewicht des Invertzuckers (Z)						
	200 mg	175 mg	150 mg	125 mg	100 mg	75 mg	50 mg
	Umrechnungszahlen (U)						
0: 100	0,564	0,554	0,545	0,538	0,532	0,530	0,530
10: 90	0,563	0,553	0,544	0,538	0,532	0,529	0,529
20: 80	0,562	0,552	0,543	0,537	0,532	0,527	0,527
30: 70	0,561	0,551	0,542	0,537	0,532	0,526	0,526
40: 60	0,559	0,550	0,541	0,536	0,531	0,525	0,524
50: 50	0,557	0,549	0,540	0,535	0,531	0,523	0,522
60: 40	0,556	0,547	0,538	0,532	0,528	0,521	0,519
70: 30	0,555	0,545	0,535	0,529	0,525	0,519	0,516
80: 20	0,554	0,543	0,533	0,527	0,522	0,517	0,513
90: 10	0,546	0,536	0,531	0,526	0,521	0,516	0,512
91: 9	0,541	0,536	0,526	0,521	0,516	0,512	0,507
92: 8	0,536	0,531	0,521	0,516	0,512	0,507	0,503
93: 7	0,536	0,531	0,521	0,512	0,507	0,503	0,498
94: 6	0,531	0,526	0,516	0,507	0,503	0,498	0,489
95: 5	0,526	0,521	0,512	0,503	0,494	0,489	0,485
96: 4	0,521	0,512	0,507	0,493	0,489	0,477	0,469
97: 3	0,507	0,503	0,498	0,489	0,477	0,462	0,451
98: 2	0,499	0,489	0,485	0,473	0,458	0,433	0,400
99: 1	0,477	0,473	0,465	0,451	0,433	0,412	0,381

Beispiel. Ein invertzuckerhaltiger Nachzucker polarisierte 90,1 (Pol). Bei der Vorprüfung blieb die Mischung von 6,0 ccm Zuckerlösung mit 5,0 ccm Fehlingscher Lösung blau. Mithin könnten 60 ccm Lösung verwendet werden, doch sind nach den allgemeinen Vorschriften nur 50 ccm zulässig. Diese ent-

¹⁾ Meissl und Hiller, Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1889, S. 735.

sprechen 5,0 g Zucker (p) und lieferten 242 mg Kupfer (Cu). Mithin lautet die Berechnung:

$$\frac{242}{2} = 121 \text{ mg} = Z,$$

$$\frac{100 \times 121}{1000 \times 5} = 2,42\% = Y,$$

$$\frac{100 \times 90,1}{90,1 + 2,42} = 97,4 = S,$$

$$100 - 97,4 = 2,6 = I,$$

also:

$$S : I = 97,4 : 2,6 \text{ (abgerundet } 97 : 3).$$

Z wird auf 125 mg abgerundet, und die entsprechende senkrechte Spalte in der Tabelle 17 liefert in der Zeile 97 : 3 die Umrechnungszahl 0,489. Dann lautet die Schlußrechnung:

$$\frac{100 \times 242}{1000 \times 5} \times 0,489 = 2,4\% \text{ Invertzucker.}$$

Wie das Beispiel zeigt, ist die Ermittlung der Zwischenwerte wenig genau, deshalb darf auch das Endergebnis nur mit zwei Ziffern bezeichnet werden.

Handelt es sich um sehr kleine Invertzuckergehalte (höchstens 1%), so ist eine viel höhere Genauigkeit der Bestimmung erforderlich und auch erreichbar. Man benutzt alsdann Einwaagen von 20 oder 10 g.

b) Einwaage von 20 g Zucker. 55 g Zucker werden mit etwa 70 ccm Wasser gelöst, mit Bleiacetat geklärt, zu 125 ccm aufgefüllt (Meßzylinder genügt!), gemischt und gefiltert. 100 ccm des Filtrates (= 44 g Zucker) werden mit Phosphat-Oxalatlösung (S. 152) zu 110 ccm aufgefüllt und der entstandene Niederschlag durch ein Filter abgetrennt. Die Flüssigkeit muß völlig klar ablaufen; in 50 ccm sind nunmehr 20 g Zucker enthalten. Sie werden mit 50 ccm frisch gemischter Fehlingscher Lösung 2 Minuten gekocht, mit 100 ccm kaltem destilliertem Wasser vermischt, und es wird weiter verfahren, wie auf S. 124 angegeben¹⁾.

c) Einwaage von 10 g Zucker. Mit dieser Einwaage werden nach einer besonderen Arbeitsvorschrift des Instituts für Zuckerindustrie, Berlin, die Invertzuckergehalte der Rohzuckermuster für den Handel untersucht. Die Vorschrift ist also für die Handelschemiker maßgebend und muß für entsprechende Untersuchungen auch in den Zuckerfabriken innegehalten werden. Sie wird daher hier wörtlich aus der „Anweisung für einheitliche Betriebsuntersuchungen in Zuckerfabriken“, 3. Ausgabe, 1932, S. 76, wiedergegeben:

¹⁾ Die Lösung wird zweckmäßiger nach dem Rhodan-Jodkalium-Verfahren untersucht; s. Anmerkung 3, S. 149.

„57,7 ccm der Polarisationsflüssigkeit werden durch Zusatz einer Lösung von kohlen-saurem Natron entbleit, zu 75 ccm aufgefüllt und filtriert. Vom Filtrat werden 50 ccm (= 10 g Rohzucker) in einen Erlenmeyerkolben (etwa 250 ccm Inhalt) gebracht, in welchem vorher 25 ccm der Lösung I mit 25 ccm der Lösung II vermischt sind. Der Inhalt des Kolbens wird nach gründlichem Umschwenken auf einem Drahtnetz, auf welchem eine mit einem 6,5 cm Durchmesser haltenden kreisrunden Ausschnitt versehene Asbestplatte liegt, mittels eines kräftigen Dreibrenners erhitzt, so daß nach etwa 3 Minuten der Inhalt des Kolbens ins Sieden gerät. Von dem Moment an, wo die Blasen von allen Teilen der Flüssigkeit aufsteigen und die Flüssigkeit so stark aufzuwallen beginnt, wie es der Hitze des Dreibrenners entspricht, kocht man noch genau 2 Minuten bei der Flamme eines Einbrenners weiter. Alsdann wird der Kolben von der Flamme entfernt und rasch 100 ccm kaltes destilliertes luftfreies Wasser eingegossen. Die Flüssigkeit wird nun mit Hilfe der Luftpumpe durch ein gewogenes sogenanntes Allihnsches Rohr¹⁾ filtriert, wobei jedes Schütteln der Lösung zu vermeiden und darauf zu achten ist, daß die Asbestschicht während der ganzen Filtration stets von etwas Flüssigkeit bedeckt ist. Den Niederschlag von Kupferoxydul bringt man mit Hilfe einer Federfahne mittels kalten Wassers vollständig auf das Filter, wäscht mit 300 bis 400 ccm heißem Wasser, zum Schluß mit etwas Alkohol und Äther aus. Nach vorhergehendem Trocknen wird das Kupferoxydul durch Glühen unter gleichzeitigem Durchsaugen von Luft in Kupferoxyd übergeführt. Bei geringen Mengen Kupfer wird das Kupferoxyd als solches gewogen und die entsprechende Menge Kupfer durch Multiplikation mit 0,8 daraus berechnet. Bei größeren Kupfermengen ist die Überführung des Kupferoxyds in metallisches Kupfer durch Reduktion im Wasserstoffstrom unerläßlich. Die Berechnung des Invertzuckergehaltes erfolgt unter Benutzung der Herzfeldschen Tabelle²⁾.“

Die qualitative Prüfung auf Invertzucker erfolgt in gleicher Weise. Ist die ausgefallene Menge Kupferoxydul sehr gering, so kann unter Umständen von der weiteren Behandlung und Wägung des Niederschlages Abstand genommen werden. Bei allen phenolphthaleinsauren Zuckern und bei solchen,

¹⁾ Man benutzt dazu starkwandige Rohre aus schwer schmelzbarem Glase von etwa 2 cm Weite und 12 bis 14 cm Länge, welche mit einem halb so langen, schwach konischen Hals von 0,5 bis 0,7 cm Weite versehen sind: An die Stelle, wo der verengte Hals ansetzt, bringt man einen durchlöcherten Platinkonus von etwa 1 cm Durchmesser, dessen Löcher mittels eines spitzen Instruments von außen nach innen gestochen sind. Darüber schichtet man eine etwa 2 cm hohe Schicht Asbest, den man folgendermaßen präpariert hat: Langfaseriger, bester Asbest wird mit der Schere in etwa 1 cm lange Stückchen zerschnitten und durch Abschlämmen mit Wasser von feineren Beimengungen befreit. Darauf wird abwechselnd zwei- bis dreimal mit verdünnter Natronlauge, verdünnter Salpetersäure und Wasser ausgekocht und alsdann ausgeglüht.

²⁾ Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1885, S. 1012.

Tabelle 18

Zur Bestimmung des Invertzuckers, wenn annähernd 10 g Saccharose in der Kochmischung enthalten sind¹⁾

50 ccm Fehlingsche Lösung + 50 ccm Zuckerlösung, 2 Minuten Kochen,
100 ccm ausgekochtes und erkaltetes Kühlwasser

Kupfer mg	Kupferoxyd mg	Invertzucker		Kupfer mg	Kupferoxyd mg	Invertzucker	
		mg	bei 10 g Einwaage ‰			mg	bei 10 g Einwaage ‰
50	62,6	5	0,05	112	140,2	36	0,36
52	65,1	6	0,06	114	142,7	37	0,37
54	67,6	6,5	0,065	116	145,2	38	0,38
56	70,1	7,5	0,075	118	147,7	39	0,39
58	72,6	8	0,08	120	150,2	40	0,40
60	75,1	9	0,09	122	152,7	41	0,41
62	77,6	9,5	0,095	124	155,2	42	0,42
64	80,1	10,5	0,105	126	157,7	43	0,43
66	82,6	11,5	0,115	128	160,2	44	0,44
68	85,1	12,5	0,125	130	162,7	45	0,45
70	87,6	13,5	0,135	132	165,2	46	0,46
72	90,1	14,5	0,145	134	167,7	47	0,47
74	92,6	15,5	0,155	136	170,2	48	0,48
76	95,1	16,5	0,165	138	172,7	49	0,49
78	97,6	17,5	0,175	140	175,2	50,5	0,505
80	100,1	18,5	0,185	142	177,7	51,5	0,515
82	102,6	19,5	0,195	144	180,2	52,5	0,525
84	105,1	20,5	0,205	146	182,7	53,5	0,535
86	107,6	21,5	0,215	148	185,3	55	0,55
88	110,1	23	0,23	150	187,8	56	0,56
90	112,7	24	0,24	152	190,3	57,5	0,575
92	115,2	25,5	0,255	154	192,7	58,5	0,585
94	117,7	26,5	0,265	156	195,2	60	0,60
96	120,2	27,5	0,275	158	197,7	61	0,61
98	122,7	29	0,29	160	200,2	62	0,62
100	125,2	30	0,30	162		63,5	0,635
102	127,7	31	0,31	164		64,5	0,645
104	130,2	32	0,32	166	Größere Mengen Kupferoxyd müssen zu Kupfer reduziert werden	65,5	0,655
106	132,7	33	0,33	168		67	0,67
108	135,2	34	0,34	170		68	0,68
110	137,7	35	0,35	172		69	0,69

¹⁾ Herzfeld, Bruhns und Winter, Zeitschr. Ver. D. Zuckerind. 1885, S. 1012.

Tabelle 18 (Schluß)

Kupfer	Invertzucker		Kupfer	Invertzucker	
	mg	bei 10 g Einwaage ‰		mg	mg
174	70,5	0,70 ₅	246	111	1,11
176	71,5	0,71 ₅	248	112	1,12
178	72,5	0,72 ₅	250	113	1,13
180	73,5	0,73 ₅	252	114	1,14
182	75	0,75	254	115	1,15
184	76	0,76	256	116	1,16
186	77	0,77	258	117,5	1,17 ₅
188	78	0,78	260	118,5	1,18 ₅
190	79	0,79	262	119,5	1,19 ₅
192	80,5	0,80 ₅	264	121	1,21
194	81,5	0,81 ₅	266	122	1,22
196	82,5	0,82 ₅	268	123	1,23
198	83,5	0,83 ₅	270	124	1,24
200	85	0,85	272	125,5	1,25 ₅
202	86	0,86	274	126,5	1,26 ₅
204	87	0,87	276	128	1,28
206	88	0,88	278	129	1,29
208	89	0,89	280	130	1,30
210	90	0,90	282	131	1,31
212	91,5	0,91 ₅	284	132,5	1,32 ₅
214	92,5	0,92 ₅	286	133,5	1,33 ₅
216	93,5	0,93 ₅	288	134,5	1,34 ₅
218	95	0,95	290	135,5	1,35 ₅
220	96	0,96	292	137	1,37
222	97	0,97	294	138	1,38
224	98	0,98	296	139	1,39
226	99	0,99	298	140,5	1,40 ₅
228	100	1,00	300	141,5	1,41 ₅
230	101,5	1,01 ₅	302	142,5	1,42 ₅
232	102,5	1,02 ₅	304	143,5	1,43 ₅
234	103,5	1,03 ₅	306	145	1,45
236	105	1,05	308	146	1,46
238	106	1,06	310	147	1,47
240	107	1,07	312	148	1,48
242	108	1,08	314	149	1,49
244	109,5	1,09 ₅	315	150	1,50

welche sich beim Trocknen im Vakuum dunkler färben oder bräunen, muß indessen die Kupfermenge zur Wägung gebracht werden.

Nach der Tabelle 18 sind also die Invertzuckergehalte von Rohzuckern zu bestimmen und zu beurteilen gemäß den „Bedingungen für den Handel mit Rohrzucker, gültig vom 1. August 1930 an“, deren § 6 unter „Invertzucker und saure Reaktion“ angibt, daß ein Invertzuckergehalt unter 0,05% unberücksichtigt bleibt. Im übrigen ist ein Invertzuckergehalt bei Ersterzeugnissen in Höhe von 0,05 bis 0,20% bzw. bei Nacherzeugnissen von 0,05 bis 0,50% einschließlich in voller Höhe, siebenfach vom Ausbeutegrad zu kürzen. Ersterzeugnisse mit Invertzuckergehalt über 0,20% und Nacherzeugnisse mit Invertzuckergehalt über 0,50% können vom Käufer zurückgewiesen werden. Saure Reaktion (Indikator Phenolphthalein) berechtigt neben einem etwaigen Abzug für Invertzuckergehalt zu einem solchen von 0,25% Ausbeutegrad (s. S. 279).

Zur Anwendung des für die Benutzung der Tabelle 18 vorgeschriebenen Verfahrens der Invertzuckerbestimmung haben sich, wie schon angedeutet, die beidigten Handelschemiker Deutschlands verpflichtet, die sich mit Rohzuckeruntersuchungen befassen.

Die im § 6 der „Bedingungen“ angegebene Grenze von 0,05% (= 50 mg Cu = 62,6 mg CuO) für die Berücksichtigung des Invertzuckergehaltes bei der Bewertung von Rohzuckern im Handel ist nicht deshalb gewählt worden, weil man noch der früheren Ansicht wäre, daß geringere Invertzuckergehalte „quantitativ nicht mehr bestimmbar“ wären, sondern weil in Rohzuckern zuweilen geringe Mengen anderer reduzierend wirkender Stoffe enthalten sind, die eine nachteilige Wirkung auf die Haltbarkeit und Verarbeitung derartigen Rohzuckers nicht ausüben. („Bodenbendersche Stoffe“, Nachweis siehe S. 163.)

Da die Erreichung der Grenze von 50 mg Kupfer schon einen Abzug von $0,05 \times 7 = 0,35$ am Ausbeutegrad und damit einen beträchtlichen Wertverlust herbeiführt, so ist die Untersuchung mit größter Sorgfalt auszuführen und gegebenenfalls mehrmals zu wiederholen, um eine genaue Durchschnittszahl festzustellen. Es ist hier daran zu erinnern, daß 10 g chemisch reine Saccharose durchschnittlich 37 mg Kupfer = 46 mg Kupferoxyd ausscheiden; der Unterschied zwischen 0 und 0,05% Invertzucker entspricht also nur 13 mg Cu = 16 mg CuO.

d) Einwaage von 5 g Zucker. Ist nur eine geringe Menge Zucker vorhanden oder der Invertzuckergehalt höher als 1%, bis etwa 3%, so kann die Tabelle 19 zur Bestimmung des Invertzuckergehaltes mit einer Einwaage von nur 5 g benutzt werden.

Man löst 10,42 g Zucker in einem 50-ccm-Kölbchen, klärt mit Bleiacetatlösung¹⁾, füllt zur Marke auf und gießt durch ein kleines Filter. Vom Filtrat bringt man 40,0 ccm in ein anderes 50-ccm-Kölbchen, setzt Natriumcarbonatlösung (und Wasser) bis zur Marke zu und filtert. In 30,0 ccm dieses Filtrates sind dann 5 g Zucker enthalten, sie werden mit 20 ccm Wasser und 50 ccm Fehlingscher Lösung 2 Minuten gekocht usw., wie auf S. 124 beschrieben ist.

Tabelle 19

Zur Bestimmung des Invertzuckers, wenn annähernd 5 g Saccharose in der Kochmischung enthalten sind²⁾

50 ccm Fehlingsche Lösung + 50 ccm Zuckerlösung, 2 Minuten kochen, 100 ccm ausgekochtes und erkaltetes Kühlwasser

Kupfer mg	Kupferoxyd mg	Invertzucker		Kupfer mg	Kupferoxyd mg	Invertzucker	
		mg	bei 5 g Einwaage %			mg	bei 5 g Einwaage %
35	43,8	2	0,04	180	Größere Mengen Kupferoxyd müssen zu Kupfer reduziert werden	79,5	1,59
40	50,1	4,5	0,09	185		82,5	1,65
45	56,3	7	0,14	190		85	1,70
50	62,6	9,5	0,19	195		88	1,76
55	68,9	12,5	0,25	200		91	1,82
60	75,1	15	0,30	205		93,5	1,87
65	81,4	17,5	0,35	210		96,5	1,93
70	87,6	20	0,40	215		99	1,98
75	93,9	22,5	0,45	220		102	2,04
80	100,1	25,5	0,51	225		105	2,10
85	106,4	28	0,56	230		108	2,16
90	112,7	30,5	0,61	235		110,5	2,21
95	119,0	33	0,66	240		113,5	2,27
100	125,2	36	0,72	245		116,5	2,33
105	131,5	38,5	0,77	250		119,5	2,39
110	137,7	41,5	0,83	255		122	2,44
115	144,0	44	0,88	260		125	2,50
120	150,2	46,5	0,93	265		128	2,56
125	156,5	49,5	0,99	270		131	2,62
130	162,7	52	1,04	275		134	2,68
135	169,0	55	1,10	280		137	2,74
140	175,2	57,5	1,15	285		139,5	2,79
145	181,5	60,5	1,21	290		142,5	2,85
150	187,8	63	1,26	295		145,5	2,91
155	194,0	65,5	1,31	300		148,5	2,97
160	200,2	68,5	1,37	305		151,5	3,03
165		71	1,42	310		154,5	3,09
170		74	1,48	315		157,5	3,15
175		77	1,54	320	160,5	3,21	

¹⁾ Vielfach wird auch für diese Bestimmungen mit Bleiessig geklärt, jedoch ist es ratsam, neutrales Bleiacetat zu verwenden, da bei 1 bis 3% Invertzucker, namentlich in aschereichen Zuckerstoffen (z. B. Ablaufsirupen, wofür das Verfahren auch passend ist) leicht reduzierender Zucker ausgefällt werden kann. In solchen Fällen ist auch darauf zu achten, daß die Lösung vor dem Klären gegen Phenolphthalein neutral gemacht und nach dem Filtern das überschüssige Blei und der Kalk mit Phosphat-Oxalatlösung entfernt werden.

²⁾ Baumann, Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1892, S. 824.

Da die Tabelle 19 bis 3,2% Invertzucker reicht, wird man zweckmäßig alle Zucker mit 5 g Einwaage untersuchen, die zwischen 1 und 3,2% Invertzucker enthalten. Ferner können aber auch Zuckerstoffe nach diesem Verfahren behandelt werden, die viel geringere Mengen Saccharose als Rohzucker enthalten, z. B. Füllmassen, Abläufe, Dicksaft, Melasse, Schokolade usw. Man richtet es dann so ein, daß etwa 5 g Saccharose in 50 ccm Lösung enthalten sind, damit das Reduktionsvermögen der anwesenden Menge Saccharose den bei Aufstellung der Baumannschen Tabelle gewählten Verhältnissen entspricht. Natürlich sind die Prozente Invertzucker dann auf die zur Reduktion benutzte Einwaage an Untersuchungsstoff zu berechnen. Für diesen Zweck ist in die Tabelle 19 eine Spalte eingefügt, in der die Milligramm Invertzucker angegeben sind, die der ausgeschiedenen Kupfermenge bei Anwesenheit von 5 g Saccharose entsprechen.

e) [Die Tabelle für eine Einwaage von 2,5 g Zucker wird erst in dem Abschnitt „Melasse“ (S. 302) angegeben werden, da sie eigens für diesen Stoff ausgearbeitet ist, nämlich sich auf 5 g Melasse mit rund 50% Gehalt an Saccharose bezieht.]

An Stelle des Freseniuschen (sogenannten Soxhletschen oder Allihnschen) Asbestfilterrohres kann bei den Reduktionsbestimmungen ein mit Asbest beschickter Filtertiegel (Goochtiegel) aus Platin oder Porzellan verwendet werden. Glastiegel sind dafür nicht brauchbar, weil sie beim Erhitzen leicht zerspringen.

Die Reduktion mit Wasserstoff ist auch im Filtertiegel ausführbar, wenn man ihn mit einem durchlochtem Deckel versieht und durch diesen den Wasserstoff mittels eines Porzellanrohres einleitet¹⁾. Noch leichter gelingt darin die Umwandlung des Kupferoxyduls zu Kupfer mittels Methylalkohols (S. 126) oder zu Kupferoxyd durch Glühen.

Ferner werden (z. B. bei Nahrungsmitteluntersuchungen) vielfach Papierfilter zum Sammeln des Niederschlages benutzt. Allerdings hält jedes Filterpapier, auch das aschenfreie, etwas Kupfer in chemischer Verbindung mit dem Zellstoff fest, so daß es mit heißem Wasser nicht vollständig herausgewaschen werden kann. Die Menge ist jedoch bei zweckmäßigem Vorgehen so gering²⁾, daß der Fehler in der Regel vernachlässigt werden kann.

Handelt es sich also z. B. um eine größere Anzahl schnell zu erledigender Reduktionsbestimmungen oder solche, die nur Vergleichszahlen untereinander liefern sollen, so wird man das schwerfällig arbeitende Asbestfilterrohr vorteilhaft mit dem Papierfilter vertauschen, falls man nicht vorzieht, das Gewichtsverfahren dabei überhaupt nicht anzuwenden.

¹⁾ Derartige Deckel und Rohre werden vielfach verwendet (z. B. bei der Bestimmung des Kupfers als Kupfersulfür) und sind in den Handlungen vorrätig.

²⁾ Nach Bruhns, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1899, S. 80, nur etwa 1 mg Cu für ein Filter von 12 cm Durchmesser, Marke 589 von Schleicher & Schüll).

Bei allen Reduktionsbestimmungen, die in diesem Abschnitt beschrieben sind, kann man, statt das ausgeschiedene Kupferoxydul oder das daraus hergestellte Kupfer oder Kupferoxyd zu wägen, die Menge auch mit Kaliumpermanganatlösung messen, wie auf S. 133 erläutert worden ist. Hierbei ist besonders sorgfältig darauf zu achten, daß die organischen Stoffe (Saccharose, organischer Nichtzucker, Weinsäure des Seignettesalzes) vollständig aus dem Niederschlag und dem Filter ausgewaschen werden, weil sie Permanganat zersetzen und daher zu erhöhten Befunden führen können. Überschüssiges Blei braucht dagegen aus der Zuckerlösung bei diesem Verfahren nicht entfernt zu werden; man kann also z. B. die Polarisationslösung ohne weiteres verwenden.

Die Ferrisalzlösung läßt sich gleich gut im Asbestrohr, im Filtertiegel oder auf dem Papierfilter zum Auflösen des Kupferoxyduls benutzen. Müller hat sogar vorgeschlagen, das Papierfilter mit dem Niederschlag (dem zum Verhindern des Durchlaufens noch geglähte Kieselgur oder dergleichen vor dem Filtern beigemischt werden kann) in die Ferrisalzlösung zu werfen, doch wird dabei eine geringe Einwirkung des Zellstoffs auf die Permanganatlösung kaum zu verhindern sein.

Einfluß der „Bodenbenderschen Stoffe“. In einzelnen Jahren treten im Rübenrohrzucker (sowie auch in den Säften, Füllmassen und Abläufen) etwas größere Mengen reduzierend wirkender Stoffe als gewöhnlich auf, die nicht Invertzucker sind. Da ihre chemische Natur noch unbekannt ist und auch wohl wechselt, nennt man sie zusammenfassend Bodenbendersche Stoffe, weil die Erscheinung von Bodenbender¹⁾ näher untersucht wurde.

Diese Stoffe zeigen sich selbst bei alkalischer Beschaffenheit der Zucker, weil sie vom Kalk bei der Scheidung nicht wie Invertzucker zerstört werden. Hieraus ergibt sich schon das Verfahren, um ihre Menge (allerdings nur in Milligramm Kupfer ausgedrückt) zu schätzen. Kocht man nämlich den Zucker mit Natronlauge oder Seignettesalz-Natronlauge und bestimmt danach sein Reduktionsvermögen, so bleibt bei Abwesenheit Bodenbenderscher Stoffe lediglich die Reduktion der reinen Saccharose (etwa 37 mg Cu für 10 g) übrig. Ist dagegen die ausgeschiedene Menge Kupfer höher, so bildet der Überschuß ein Maß für die fremden reduzierenden Stoffe.

Das Verfahren ergibt sich hiernach wie folgt:

1. Man bestimmt, wie gewöhnlich, die Kupferausscheidung mit Fehling'scher Lösung.

2. Man versetzt die gleiche Menge Zuckerlösung, wie bei 1., zunächst nur mit der verwendeten Menge Seignettesalz-Natronlauge, wägt den Kolben mit diesem Inhalt, kocht etwa 2 Minuten lang und kühlt ihn dann schnell wieder ab. Das verdampfte Wasser wird durch destilliertes Wasser ersetzt,

¹⁾ Deutsch. Zuckerind. 1889, S. 1253, 1302.

bis dasselbe Gewicht wieder erreicht ist, alsdann wird die gleiche Menge Kupfersulfatlösung, wie bei 1., zugefügt und nun die Bestimmung wie gewöhnlich zu Ende geführt.

Ist kein Invertzucker vorhanden, so sind die beiden Kupfermengen gleich, also z. B. für 10 g Zucker 51 mg Cu und von der Saccharose sind hiervon geliefert 37 „ „ mithin reduzieren die Bodenbenderschen Stoffe von 10 g Zucker . 20 mg Cu

Nimmt man hierauf keine Rücksicht, so enthält der untersuchte Zucker nach der Tabelle 18 (scheinbar) 0,08% Invertzucker und würde nach den auf S. 159 angeführten Handelsbestimmungen um $0,08 \times 7 = 0,56\%$ an Ausbeutegrad einbüßen. Ein derartig schädigender Einfluß der Bodenbenderschen Stoffe ist jedoch noch nicht beobachtet worden.

Ist außer diesen Stoffen auch Invertzucker vorhanden — was aber nur bei neutraler oder saurer Beschaffenheit des Zuckers möglich erscheint —, so ergeben die obigen beiden Bestimmungen ungleiche Kupfermengen, und die Berechnung lautet dann z. B. bei 10 g Zucker wie folgt:

bei 1: Saccharose + Invertzucker + Bodenbendersche Stoffe	
lieferten	77 mg Cu
bei 2: Saccharose + Bodenbendersche Stoffe lieferten	57 „ „
mithin lieferte der Invertzucker	20 mg Cu
dazu die Reduktion der Saccharose	37 „ „
also beträgt der Invertzuckergehalt bei	57 mg Cu
nach der Tabelle 18	0,08%.

Zu bemerken ist jedoch, daß derartige Berechnungen nur annähernde Ergebnisse liefern. Im Zuckerhandel wird auf das etwaige Vorhandensein Bodenbenderscher Stoffe bis jetzt überhaupt nicht Rücksicht genommen, was allerdings zu bedauern ist.

B. Messung des Restkupfers

Mittels des Rhodan-Jodkalium-Verfahrens (S. 137) kann Invertzucker schnell und genau neben viel Saccharose bestimmt werden. Das Verfahren bietet hier noch folgende besondere Vorteile:

1. Das überschüssige Blei von der Klärung braucht nicht entfernt zu werden; nur wenn Kalk vorhanden ist, wird Kaliumoxalat zur Fällung benutzt und dabei gleichzeitig das Blei gefällt.

2. Selbst die kleinsten Mengen Invertzucker (bis 0,01% und weniger) sind z. B. in Raffinade genau bestimmbar; bei Rohzuckern kommt lediglich die etwaige Anwesenheit fremder reduzierend wirkender Stoffe (Bodenbenderscher Stoffe) als Hindernis für die genaue Bestimmung des Invertzuckers in Betracht.

Tabelle 20. Bestimmung von Invertzucker allein oder neben Saccharose nach dem Rhodan-Jodkalium-Verfahren¹⁾. 20 ccm Fehlingsche Lösung + 20 ccm Zuckerlösung. Zusatz von Talkpulver als Siedekörper. 2 Minuten kochen, 50 ccm zimmerwarmes lufthaltiges Kühlwasser. Abkühlen auf 15° oder tiefer. Messung mit 0,1387 n Thiosulfatlösung (34,4 g/Liter)

Thio- sulfat- lösung	Invert- zucker allein	Invertzucker in Gegenwart von Saccharose							
		0,5 g S.	1 g S.	2 g S.		4 g S.		8 g S.	
		mg I.	mg I.	mg I.	‰ I.	mg I.	‰ I.	mg I.	‰ I.
0	0								
0,1	0,9								
0,2	1,2								
0,3	1,7	0,1							
0,4	2,2	0,5							
0,5	2,7	0,9							
0,6	3,2	1,4	0,2						
0,7	3,7	1,8	0,7						
0,8	4,1	2,2	1,1						
0,9	4,6	2,7	1,6						
1,0	5,1	3,2	2,1						
1,1	5,5	3,6	2,5	0,5	0,03				
1,2	6,0	4,1	2,9	1,0	0,05				
1,3	6,5	4,5	3,3	1,5	0,08				
1,4	7,0	5,0	3,7	1,9	0,10	0,5	0,012	0,5	0,006
1,5	7,4	5,5	4,1	2,3	0,12	1,0	0,024	1,0	0,012
1,6	7,9	6,0	4,5	2,7	0,14	1,5	0,037	1,4	0,017
1,7	8,3	6,4	4,9	3,1	0,16	2,0	0,051	1,8	0,023
1,8	8,8	6,9	5,4	3,6	0,18	2,5	0,065	2,3	0,029
1,9	9,3	7,4	5,8	4,0	0,20	3,0	0,074	2,7	0,034
2,0	9,7	7,9	6,2	4,4	0,22	3,4	0,084	3,0	0,038
2,1	10,2	8,4	6,7	4,8	0,24	3,8	0,094	3,4	0,043
2,2	10,7	8,8	7,1	5,3	0,26	4,2	0,104	3,8	0,048
2,3	11,2	9,3	7,6	5,8	0,29	4,6	0,114	4,2	0,053
2,4	11,6	9,8	8,0	6,2	0,31	5,0	0,124	4,6	0,058
2,5	12,1	10,3	8,5	6,7	0,34	5,4	0,135	5,0	0,063
2,6	12,6	10,7	8,9	7,2	0,36	5,9	0,147	5,4	0,068
2,7	13,0	11,2	9,3	7,6	0,38	6,4	0,159	5,8	0,073
2,8	13,5	11,7	9,8	8,1	0,41	6,8	0,170	6,2	0,078
2,9	14,0	12,1	10,2	8,6	0,43	7,3	0,182	6,6	0,083
3,0	14,5	12,6	10,7	9,1	0,45	7,7	0,193	7,0	0,088
3,1	14,9	13,1	11,2	9,5	0,48	8,2	0,205	7,4	0,093
3,2	15,4	13,5	11,7	10,0	0,50	8,7	0,217	7,8	0,098
3,3	15,9	14,0	12,2	10,5	0,52	9,1	0,228	8,2	0,103

¹⁾ Bruhns, 1917: Deutsch. Zuckerind. 1929, S. 1237, 1316, 1337; 1930, S. 120.

Tabelle 20 (Fortsetzung)

Thio- sulfat- lösung	Invert- zucker allein	Invertzucker in Gegenwart von Saccharose							
		0,5 g S.	1 g S.	2 g S.		4 g S.		8 g S.	
		mg I.	mg I.	mg I.	‰ I.	mg I.	‰ I.	mg I.	‰ I.
3,4	16,3	14,5	12,7	10,9	0,55	9,6	0,24	8,6	0,108
3,5	16,8	14,9	13,1	11,4	0,57	10,0	0,25	9,0	0,113
3,6	17,3	15,4	13,6	11,9	0,59	10,5	0,26	9,4	0,118
3,7	17,7	15,9	14,1	12,4	0,62	11,0	0,27	9,8	0,123
3,8	18,2	16,3	14,6	12,8	0,64	11,4	0,29	10,2	0,128
3,9	18,7	16,8	15,1	13,3	0,67	11,9	0,30	10,6	0,133
4,0	19,2	17,2	15,6	13,8	0,69	12,3	0,31	11,1	0,139
4,1	19,6	17,7	16,0	14,2	0,71	12,8	0,32	11,5	0,144
4,2	20,1	18,2	16,5	14,7	0,74	13,2	0,33	11,9	0,149
4,3	20,5	18,6	17,0	15,2	0,76	13,6	0,34	12,4	0,155
4,4	21,0	19,1	17,5	15,6	0,78	14,1	0,35	12,8	0,160
4,5	21,5	19,6	18,0	16,1	0,81	14,6	0,36	13,3	0,166
4,6	22,0	20,0	18,4	16,6	0,83	15,0	0,38	13,7	0,171
4,7	22,4	20,5	18,9	17,1	0,85	15,5	0,39	14,1	0,176
4,8	22,9	21,0	19,4	17,5	0,88	15,8	0,40	14,6	0,182
4,9	23,4	21,4	19,9	18,0	0,90	16,4	0,41	15,0	0,187
5,0	23,8	21,9	20,4	18,5	0,92	16,8	0,42	15,4	0,193
5,1	24,3	22,4	20,9	18,9	0,95	17,3	0,43	15,8	0,198
5,2	24,8	22,8	21,3	19,4	0,97	17,8	0,44	16,2	0,20
5,3	25,2	23,3	21,8	19,9	0,99	18,2	0,46	16,7	0,21
5,4	25,7	23,7	22,3	20,3	1,02	18,7	0,47	17,1	0,21
5,5	26,2	24,2	22,8	20,8	1,04	19,1	0,48	17,6	0,22
5,6	26,7	24,7	23,2	21,3	1,1	19,6	0,49	18,0	0,23
5,7	27,1	25,1	23,7	21,8	1,1	20,0	0,50	18,4	0,23
5,8	27,6	25,6	24,2	22,2	1,15	20,5	0,51	18,9	0,24
5,9	28,1	26,1	24,7	22,7	1,15	21,0	0,52	19,3	0,24
6,0	28,5	26,5	25,2	23,2	1,2	21,4	0,54	19,8	0,25
6,1	29,0	27,0	25,6	23,6	1,2	21,8	0,55	20,2	0,25
6,2	29,5	27,4	26,1	24,1	1,25	22,3	0,56	20,6	0,26
6,3	30,0	27,9	26,6	24,6	1,25	22,8	0,57	21,0	0,26
6,4	30,4	28,3	27,0	25,1	1,3	23,2	0,58	21,4	0,27
6,5	30,9	28,8	27,5	25,5	1,3	23,7	0,59	21,9	0,27
6,6	31,4	29,3	27,9	26,0	1,35	24,1	0,60	22,3	0,28
6,7	31,9	29,7	28,4	26,5	1,35	24,6	0,62	22,7	0,28
6,8	32,4	30,2	28,8	27,0	1,4	25,0	0,63	23,2	0,29
6,9	32,9	30,7	29,3	27,5	1,4	25,6	0,64	23,6	0,30
7,0	33,4	31,2	29,7	28,0	1,4	26,1	0,65	24,1	0,30
7,1	33,9	31,7	30,2	28,4	1,45	26,6	0,67	24,5	0,31
7,2	34,4	32,2	30,7	28,9	1,45	27,1	0,68	24,9	0,31

Tabelle 20 (Fortsetzung)

Thio- sulfat- lösung	Invert- zucker allein	Invertzucker in Gegenwart von Saccharose									
		0,5 g S.		1 g S.		2 g S.		4 g S.		8 g S.	
		mg I.	mg I.	mg I.	% I.	mg I.	% I.	mg I.	% I.		
7,3	34,8	32,7	31,2	29,4	1,5	27,6	0,69	25,4	0,32		
7,4	35,3	33,2	31,7	29,9	1,5	28,1	0,70	25,8	0,32		
7,5	35,8	33,7	32,2	30,4	1,55	28,6	0,72	26,3	0,33		
7,6	36,3	34,2	32,7	30,9	1,55	29,1	0,73	26,8	0,34		
7,7	36,8	34,7	33,2	31,4	1,6	29,6	0,74	27,3	0,34		
7,8	37,3	35,2	33,7	31,9	1,6	30,2	0,75	27,8	0,35		
7,9	37,8	35,7	34,2	32,4	1,65	30,6	0,77	28,2	0,35		
8,0	38,3	36,2	34,7	32,9	1,65	31,1	0,78	28,7	0,36		
8,1	38,8	36,7	35,2	33,4	1,7	31,6	0,79	29,2	0,37		
8,2	39,2	37,2	35,7	33,9	1,7	32,1	0,80	29,7	0,37		
8,3	39,7	37,6	36,2	34,4	1,75	32,6	0,81	30,2	0,38		
8,4	40,2	38,1	36,7	34,9	1,75	33,0	0,83	30,6	0,38		
8,5	40,7	38,6	37,2	35,4	1,8	33,6	0,84	31,1	0,39		
8,6	41,2	39,1	37,7	35,9	1,8	34,0	0,85	31,6	0,40		
8,7	41,7	39,6	38,2	36,4	1,85	34,5	0,86	32,1	0,40		
8,8	42,2	40,1	38,7	36,9	1,85	35,0	0,88	32,6	0,41		
8,9	42,7	40,6	39,2	37,4	1,9	35,5	0,89	33,0	0,41		
9,0	43,2	41,1	39,7	37,9	1,9	36,0	0,90	33,5	0,42		
9,1	43,6	41,6	40,2	38,4	1,95	36,4	0,91	34,0	0,43		
9,2	44,1	42,1	40,7	38,9	1,95	37,0	0,92	34,4	0,43		
9,3	44,6	42,6	41,1	39,4	2,0	37,4	0,94	34,9	0,44		
9,4	45,1	43,1	41,6	39,9	2,0	37,9	0,95	35,4	0,44		
9,5	45,6	43,6	42,1	40,4	2,05	38,4	0,96	35,8	0,45		
9,6	46,1	44,1	42,6	40,9	2,05	38,9	0,97	36,3	0,45		
9,7	46,6	44,6	43,1	41,3	2,1	39,4	0,98	36,8	0,46		
9,8	47,1	45,1	43,6	41,8	2,1	39,8	1,00	37,3	0,47		
9,9	47,6	45,6	44,1	42,3	2,15	40,3	1,01	37,8	0,47		
10,0	48,0	46,1	44,6	42,8	2,15	40,8	1,02	38,2	0,48		
10,1	48,5	46,6	45,1	43,3	2,2	41,3	1,03	38,7	0,48		
10,2	49,0	47,1	45,6	43,8	2,2	41,8	1,05	39,1	0,49		
10,3	49,5	47,6	46,1	44,3	2,25	42,3	1,06	39,6	0,50		
10,4	50,0	48,1	46,6	44,8	2,25	42,8	1,07	40,1	0,50		
10,5	50,5	48,6	47,1	45,3	2,3	43,2	1,08	40,6	0,51		
10,6	51,0	49,1	47,6	45,8	2,3	43,7	1,09	41,0	0,51		
10,7	51,5	49,6	48,1	46,3	2,35	44,2	1,11	41,5	0,52		
10,8	52,0	50,1	48,6	46,8	2,35	44,7	1,12	42,0	0,53		
10,9	52,5	50,6	49,1	47,3	2,4	45,2	1,13	42,5	0,53		
11,0	53,1	51,1	49,6	47,8	2,4	45,7	1,14	43,0	0,54		
11,1	53,6	51,6	50,1	48,3	2,45	46,3	1,15	43,4	0,54		

Tabelle 20 (Fortsetzung)

Thio- sulfat- lösung	Invert- zucker allein	Invertzucker in Gegenwart von Saccharose							
		0,5 g S.	1 g S.	2 g S.		4 g S.		8 g S.	
		mg I.	mg I.	mg I.	% I.	mg I.	% I.	mg I.	% I.
11,2	54,1	52,1	50,6	48,8	2,45	46,6	1,17	43,8	0,55
11,3	54,6	52,6	51,2	49,3	2,5	47,1	1,18	44,3	0,55
11,4	55,1	53,2	51,7	49,8	2,5	47,6	1,19	44,8	0,56
11,5	55,6	53,7	52,2	50,3	2,55	48,1	1,20	45,3	0,57
11,6	56,1	54,2	52,7	50,8	2,55	48,6	1,2	45,8	0,57
11,7	56,6	54,7	53,3	51,4	2,6	49,1	1,2	46,2	0,58
11,8	57,1	55,2	53,8	51,9	2,6	49,5	1,2	46,7	0,58
11,9	57,6	55,8	54,3	52,4	2,65	50,0	1,3	47,2	0,59
12,0	58,1	56,3	54,8	52,9	2,65	50,6	1,3	47,7	0,60
12,1	58,6	56,8	55,4	53,5	2,7	51,1	1,3	48,2	0,60
12,2	59,2	57,3	55,9	54,0	2,7	51,6	1,3	48,6	0,61
12,3	59,7	57,8	56,4	54,5	2,75	52,1	1,35	49,0	0,61
12,4	60,2	58,3	56,9	55,0	2,8	52,6	1,35	49,5	0,62
12,5	60,7	58,9	57,5	55,6	2,8	53,2	1,35	50,0	0,63
12,6	61,2	59,4	58,0	56,1	2,85	53,6	1,35	50,5	0,63
12,7	61,7	59,9	58,5	56,6	2,85	54,2	1,4	51,0	0,64
12,8	62,2	60,4	59,0	57,1	2,9	54,7	1,4	51,4	0,64
12,9	62,7	60,9	59,6	57,7	2,9	55,2	1,4	51,9	0,65
13,0	63,2	61,4	60,1	58,2	2,95	55,7	1,4	52,5	0,66
13,1	63,7	62,0	60,6	58,7	2,95	56,2	1,45	53,0	0,66
13,2	64,2	62,5	61,1	59,2	3,0	56,8	1,45	53,4	0,67
13,3	64,7	63,0	61,7	59,7	3,0	57,3	1,45	53,9	0,67
13,4	65,2	63,5	62,2	60,3	3,05	57,8	1,45	54,4	0,68
13,5	65,8	64,0	62,7	60,8	3,05	58,3	1,5	54,9	0,69
13,6	66,3	64,5	63,2	61,3	3,1	58,8	1,5	55,4	0,69
13,7	66,8	65,1	63,8	61,8	3,1	59,3	1,5	55,8	0,70
13,8	67,3	65,6	64,3	62,4	3,15	59,8	1,5	56,4	0,71
13,9	67,8	66,1	64,8	62,9	3,15	60,4	1,55	56,9	0,71
14,0	68,3	66,6	65,3	63,4	3,2	60,8	1,55	57,4	0,72
14,1	68,8	67,1	65,9	63,9	3,2	61,4	1,55	57,8	0,72
14,2	69,3	67,7	66,4	64,5	3,25	61,9	1,55	58,3	0,73
14,3	69,8	68,2	66,9	65,0	3,3	62,4	1,6	58,8	0,74
14,4	70,3	68,7	67,4	65,5	3,3	63,0	1,6	59,3	0,74
14,5	70,8	69,2	68,0	66,0	3,35	63,4	1,6	59,8	0,75
14,6	71,3	69,7	68,5	66,6	3,35	64,0	1,6	60,3	0,75
14,7	71,8	70,2	69,0	67,1	3,4	64,5	1,65	60,8	0,76
14,8	72,4	70,8	69,5	67,6	3,4	65,0	1,65	61,3	0,77
14,9	72,9	71,3	70,1	68,1	3,45	65,5	1,65	61,8	0,77
15,0	73,4	71,8	70,6	68,7	3,45	66,0	1,7	62,2	0,78

Tabelle 20 (Schluß)

Thio- sulfat- lösung	Invert- zucker allein	Invertzucker in Gegenwart von Saccharose									
		0,5 g S.		1 g S.		2 g S.		4 g S.		8 g S.	
		mg I.	mg I.	mg I.	% I.	mg I.	% I.	mg I.	% I.		
15,1	73,9	72,3	71,1	69,2	3,5	66,5	1,7	62,7	0,78		
15,2	74,4	72,8	71,6	69,7	3,5	67,0	1,7	63,2	0,79		
15,3	74,9	73,3	72,2	70,2	3,55	67,6	1,7	63,7	0,80		
15,4	75,4	73,9	72,7	70,8	3,55	68,1	1,75	64,2	0,80		
15,5	76,0	74,4	73,2	71,3	3,6	68,6	1,75	64,7	0,81		
15,6	76,5	74,9	73,7	71,8	3,6	69,1	1,75	65,2	0,82		
15,7	77,1	75,4	74,3	72,3	3,65	69,6	1,75	65,7	0,82		
15,8	77,6	76,0	74,8	72,9	3,65	70,2	1,8	66,2	0,83		
15,9	78,2	76,5		73,4	3,7	70,7	1,8	66,6	0,83		
16,0	78,7	77,1		73,9	3,7	71,2	1,8	67,1	0,84		
16,1	79,3	77,7		74,4	3,75	71,7	1,8	67,6	0,85		
16,2	79,8	78,2		74,9	3,75	72,2	1,85	68,1	0,85		
16,3	80,3	78,8				72,7	1,85	68,6	0,86		
16,4	80,9	79,3				73,2	1,85	69,1	0,86		
16,5	81,4	79,9				73,8	1,85	69,6	0,87		
16,6	82,0	80,4				74,3	1,9	70,1	0,88		
16,7	82,5	81,0				74,8	1,9	70,6	0,88		
16,8	83,1	81,5						71,0	0,89		
16,9	83,6	82,1						71,5	0,89		
17,0	84,2	82,6						72,0	0,90		
17,1	84,7	83,2						72,6	0,91		
17,2	85,3	83,7						73,0	0,91		
17,3	85,8	84,3						73,5	0,92		
17,4	86,4	84,8						74,0	0,93		
17,5	86,9							74,5	0,93		
17,6	87,4							75,0	0,94		
17,7	88,0										
17,8	88,5										
17,9	89,1										
18,0	89,6										

3. Die Reduktionskraft wird in Kubikzentimetern einer schnell herzustellenden und fast unbegrenzt haltbaren Meßflüssigkeit (Thiosulfat) ausgedrückt.

4. Man kann mit viel kleineren Mengen Zucker auskommen, da die Einwaagen nur $\frac{2}{5}$ der für die Gewichtverfahren nötigen betragen wegen der Verwendung von 20 ccm Fehlingscher Lösung statt 50 ccm.

Die Tabelle 20 enthält Angaben, die den Tabellen 18, 19 und 29 zusammengekommen entsprechen. Außerdem ist die Reduktion durch Invertzucker allein (ohne Anwesenheit von Saccharose) in der zweiten Spalte angegeben.

Die Ausführung der Bestimmungen mittels des Rhodan-Jodkalium-Verfahrens ist auf S. 138 bis 139 beschrieben.

Die Herstellung und Aufbewahrung der Lösungen für das Verfahren ist im Anhang (S. 528) angegeben.

Beispiel 1. Zur Bestimmung benutzte Menge 4,00 g Rohzucker (= etwa 4 g Saccharose):

	Thiosulfat
2-Minuten-Titer von 20 ccm Fehlingscher Lösung	19,82 ccm
Restbestimmung des Kupfers nach dem Kochen	17,36 „
mithin Reduktionswert von 4 g Stoff	2,46 ccm

entsprechend (nach der Spalte „4 g S.“) 5,2 mg Invertzucker = 0,13% Invertzucker.

Beispiel 2. Zur Bestimmung benutzte Menge 2,00 g Melasse (= etwa 1 g Saccharose):

	Thiosulfat
Jodtiter von 20 ccm Fehlingscher Lösung + 2 g Melasse (in 20 ccm Lösung) + 50 ccm Wasser (ohne Kochen) . . .	19,32 ccm
Restbestimmung des Kupfers nach dem Kochen	16,16 „
mithin Reduktionswert von 2 g Stoff	3,16 ccm

entsprechend (nach der Spalte „1 g S.“) 11,5 mg Invertzucker in 2 g Stoff, also 0,57% Invertzucker.

C. Messung mit der Zuckerlösung

Diese Messung wird nach dem auf S. 143 beschriebenen Verfahren ausgeführt, und zur Berechnung des Invertzuckergehaltes dienen die beiden für Benutzung von 10 und 25 ccm Fehlingscher Lösung bestimmten Tabellen 21 und 22.

Beispiel 3. Von einer Auflösung von 10 g Rohzucker zu 100 ccm wurden 27,5 ccm verbraucht, um 10 ccm Fehlingsche Lösung + Methylenblauzusatz zu entfärben. Nach der Tabelle 21, Spalte „10 g/100 ccm Saccharose“ entsprechen:

27 ccm der Zuckerlösung . . .	170,4 mg Invertzucker
28 „ „ „ . . .	164,3 „ „
mithin 27,5 ccm der Zuckerlösung . . .	167,8 mg Invertzucker

Der Gehalt ist also $167/10000 = 1,67\%$ Invertzucker.

Beispiel 4. Von einer Auflösung von 2 g Stoff, die ungefähr 1 g Saccharose in 100 ccm enthielt, wurden 47 ccm zur Entfärbung von 25 ccm Fehlingscher Lösung + Methylenblauzusatz verbraucht. Aus der Tabelle 22 ergibt sich, daß diese Menge Lösung 263 mg Invertzucker anzeigt. Mithin enthält der

Zur Bestimmung von Invertzucker für sich allein oder neben Saccharose¹⁾
10 ccm Fehlingsche Lösung werden mit Zuckerpulver gekocht, bis das zugesetzte Methyleneblau entfärbt wird

Erforderliche Zuckerlösung ccm	für Lösungen, die neben Invertzucker enthalten:												Erforderliche Zuckerlösung ccm
	keine Saccharose		1 g/100 ccm Saccharose		5 g/100 ccm Saccharose		10 g/100 ccm Saccharose		25 g/100 ccm Saccharose		Invertzucker in 100 ccm		
	Invertzuckerfaktor ²⁾	Invertzucker in 100 ccm mg	Invertzuckerfaktor ²⁾	Invertzucker in 100 ccm mg	Invertzuckerfaktor ²⁾	Invertzucker in 100 ccm mg	Invertzuckerfaktor ²⁾	Invertzucker in 100 ccm mg	Invertzuckerfaktor ²⁾	Invertzucker in 100 ccm mg	Invertzuckerfaktor ²⁾	Invertzucker in 100 ccm mg	
15	50,5	336	49,9	333	47,6	317	46,1	307	43,4	289	15		
16	50,6	316	50,0	312	47,6	297	46,1	288	43,4	271	16		
17	50,7	298	50,1	295	47,6	280	46,1	271	43,4	255	17		
18	50,8	282	50,1	278	47,6	264	46,1	256	43,3	240	18		
19	50,8	267	50,2	264	47,6	250	46,1	243	43,3	227	19		
20	50,9	254,5	50,2	251,0	47,6	238,0	46,1	230,5	43,2	216	20		
21	51,0	242,9	50,2	239,0	47,6	226,7	46,1	219,5	43,2	206	21		
22	51,0	231,8	50,3	228,2	47,6	216,4	46,1	209,5	43,1	196	22		
23	51,1	222,2	50,3	218,7	47,6	207,0	46,1	200,4	43,0	187	23		
24	51,2	213,3	50,3	209,8	47,6	198,3	46,1	192,1	42,9	179	24		
25	51,2	204,8	50,4	201,6	47,6	190,4	46,0	184,0	42,8	171	25		
26	51,3	197,4	50,4	193,8	47,6	183,1	46,0	176,9	42,8	164	26		
27	51,4	190,4	50,4	186,7	47,6	176,4	46,0	170,4	42,7	158	27		
28	51,4	183,7	50,5	180,2	47,7	170,3	46,0	164,3	42,7	152	28		
29	51,5	177,6	50,5	174,1	47,7	164,5	46,0	158,6	42,6	147	29		
30	51,5	171,7	50,5	168,3	47,7	159,0	46,0	153,3	42,5	142	30		

¹⁾ Lane und Eynon, Journ. Soc. Chem. Ind. 42, Nr. 4, S. 32 (1923). — ²⁾ d. h. Milligramm Invertzucker für 10 ccm Fehlingsche Lösung.

Tabelle 21 (Schluß)

Erforderliche Zucker- lösung ccm	für Lösungen, die neben Invertzucker enthalten:												Erforderliche Zucker- lösung ccm
	keine Saccharose		1 g/100 ccm Saccharose		5 g/100 ccm Saccharose		10 g/100 ccm Saccharose		25 g/100 ccm Saccharose		Invert- zucker in 100 ccm mg		
	Invert- zucker- faktor ¹⁾	Invert- zucker in 100 ccm mg	Invert- zucker- faktor ¹⁾	Invert- zucker in 100 ccm mg	Invert- zucker- faktor ¹⁾	Invert- zucker in 100 ccm mg	Invert- zucker- faktor ¹⁾	Invert- zucker in 100 ccm mg	Invert- zucker- faktor ¹⁾	Invert- zucker in 100 ccm mg			
31	51,6	166,3	50,6	163,1	47,7	153,9	45,9	148,1	42,5	137	31		
32	51,6	161,2	50,6	158,1	47,7	149,1	45,9	143,4	42,4	132	32		
33	51,7	156,6	50,6	153,3	47,7	144,5	45,9	139,1	42,3	128	33		
34	51,7	152,2	50,6	148,9	47,7	140,3	45,8	134,9	42,2	124	34		
35	51,8	147,9	50,7	144,7	47,7	136,3	45,8	130,9	42,2	121	35		
36	51,8	143,9	50,7	140,7	47,7	132,5	45,8	127,1	42,1	117	36		
37	51,9	140,2	50,7	137,0	47,7	128,9	45,7	123,5	42,0	114	37		
38	51,9	136,6	50,7	133,5	47,7	125,5	45,7	120,3	42,0	111	38		
39	52,0	133,3	50,8	130,2	47,7	122,3	45,7	117,1	41,9	107	39		
40	52,0	130,1	50,8	127,0	47,7	119,2	45,6	114,1	41,8	104	40		
41	52,1	127,1	50,8	123,9	47,7	116,3	45,6	111,2	41,8	102	41		
42	52,1	124,2	50,8	121,0	47,7	113,5	45,6	108,5	41,7	99	42		
43	52,2	121,4	50,8	118,2	47,7	110,9	45,5	105,8	41,6	97	43		
44	52,2	118,7	50,9	115,6	47,7	108,4	45,5	103,4	41,5	94	44		
45	52,3	116,1	50,9	113,1	47,7	106,0	45,4	101,0	41,4	92	45		
46	52,3	113,7	50,9	110,6	47,7	103,7	45,4	98,7	41,4	90	46		
47	52,4	111,4	50,9	108,2	47,7	101,5	45,3	96,4	41,3	88	47		
48	52,4	109,2	50,9	106,0	47,7	99,4	45,3	94,3	41,2	86	48		
49	52,5	107,1	51,0	104,0	47,7	97,4	45,2	92,3	41,1	84	49		
50	52,5	105,1	51,0	102,0	47,7	95,4	45,2	90,4	41,0	82	50		

¹⁾ D. h. Milligramm Invertzucker für 10ccm Fehlingsche Lösung.

Tabelle 22. Zur Bestimmung von Invertzucker für sich allein oder neben Saccharose (Lane und Eynon)
25 ccm Fehlingsche Lösung werden mit Zuckerlösung gekocht, bis das zugesetzte Methylblau entfärbt wird

Er- forder- liche Zucker- lösung ccm	für Lösungen, die neben Invertzucker enthalten:				Er- forder- liche Zucker- lösung ccm
	keine Saccharose		1 g/100 ccm Saccharose		
	Invertzucker- faktor ¹⁾	Invertzucker in 100 ccm mg	Invertzucker- faktor ¹⁾	Invertzucker in 100 ccm mg	
15	123,6	824	122,6	817	15
16	123,6	772	122,7	767	16
17	123,6	727	122,7	721	17
18	123,7	687	122,7	682	18
19	123,7	651	122,8	646	19
20	123,8	619,0	122,8	614,0	20
21	123,8	589,5	122,8	584,8	21
22	123,9	563,2	122,9	558,2	22
23	123,9	538,7	122,9	534,0	23
24	124,0	516,7	122,9	512,1	24
25	124,0	496,0	123,0	492,0	25
26	124,1	477,3	123,0	473,1	26
27	124,1	459,7	123,0	455,6	27
28	124,2	443,6	123,1	439,6	28
29	124,2	428,3	123,1	424,4	29
30	124,3	414,3	123,1	410,4	30
31	124,3	401,0	123,2	397,4	31
32	124,4	388,7	123,2	385,0	32
33	124,4	377,0	123,2	373,4	33
34	124,5	366,2	123,3	362,6	34
35	124,5	355,8	123,3	352,3	35
36	124,6	346,1	123,3	342,5	36
37	124,6	336,8	123,4	333,5	37
38	124,7	328,1	123,4	324,7	38
39	124,7	319,7	123,4	316,4	39
40	124,8	311,9	123,4	308,6	40
41	124,8	304,4	123,5	301,2	41
42	124,9	297,3	123,5	294,1	42
43	124,9	290,5	123,5	287,3	43
44	125,0	284,1	123,6	280,9	44
45	125,0	277,9	123,6	274,7	45
46	125,1	272,0	123,6	268,7	46
47	125,1	266,3	123,7	263,1	47
48	125,2	260,8	123,7	257,7	48
49	125,2	255,5	123,7	252,5	49
50	125,3	250,6	123,8	247,6	50

¹⁾ d. h. Milligramm Invertzucker für 25 ccm Fehlingsche Lösung.

untersuchte Stoff 263/2000 = 18,1% Invertzucker. (Um den Saccharosegehalt in diesem Falle zu bestimmen, mußten die Polarisationen vor und nach der Inversion nach Clerget festgestellt werden. Es wurde gefunden:

Vor der Inversion (26 g/100 ccm) + 45,4^o Ventzke
 Nach der Inversion (13 g/100 ccm) — 10,8^o „ (20^o)

Hieraus ergibt sich $\frac{45,4 + (2 \times 10,8)}{132,66} = 50,5\%$ Saccharose.

Ausführung der Untersuchungen

1. Zuckerrüben und Rübenschnitzel

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 bzw. der Trockensubstanz und in seltenen Fällen die des Invertzuckergehaltes hinzu.

Bekanntlich erfolgt in vielen Fabriken die Bezahlung der Rüben nach ihrem Zuckergehalt, es ist aber auch, wo dies nicht der Fall, die Bestimmung des Zuckers in der Rübe aus dem Grunde von Wichtigkeit, weil nur durch sie festgestellt werden kann, wie groß die Zuckererträge der einzelnen Rübensorten pro Flächeneinheit sind. Die Polarisierung der Rübenschnitzel dient als Grundlage für die Betriebskontrolle und Verlustberechnung.

Probenahme von Zuckerrüben. Die Untersuchung einer einzigen Rübe berechtigt nie zu einem sicheren Urteil über eine größere Anzahl von ihnen, da die einzelnen Rüben 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 (Fuhrre 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

¹⁾ Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1914, Allg. Teil, S. 67.

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 Blechgefäß 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 Vorschriften¹⁾ 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 Augenschein 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 des Inhalts Rücksicht nehmen zu können, ist vor der Absendung der Probe das Gesamtgewicht der gereinigten Rüben zu ermitteln.“

Probenahme von Rübenschnitzeln. Für die Betriebskontrolle werden die aus der Schnitzelmaschine kommenden Rübenschnitzel zur Untersuchung herangezogen. Man entnimmt etwa alle 10 Minuten der Fördervorrichtung oder beim Füllen jeden Diffuseurs eine volle Hand Schnitzel und bringt sie in ein gut verschließbares Gefäß²⁾, dessen Inhalt etwa alle 3 Stunden — bei zersetzten Rüben stündlich³⁾ — gut gemischt wird. Beim Brühverfahren⁴⁾ muß darauf geachtet werden, daß die Schnitzel keinen Wasserdampf aufnehmen⁵⁾. Wo eine solche Probenahme nicht durchführbar ist oder zersetzte Rüben zur Verarbeitung kommen, muß man sich mit Einzelproben, die alle 2 bis 3 Stunden während 5 Minuten an der Schnitzelmaschine zu nehmen sind, behelfen.

1) Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1905, Techn. Teil S. 339.

2) Ebenda.

3) Österr.-Ungar. Zeitschr. 1906, S. 165.

4) Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1907, Allg. Teil S. 156.

5) Deutsch. Zuckerind. 1907, S. 365.

Zerkleinerung der Rüben und Schnitzel. Eine ganz wesentliche Vorbedingung für den befriedigenden Ausfall von Rüben- und Schnitzeluntersuchungen 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“ war.

Während die erwähnte deutsche Vorschrift für einheitliche Probenahme eine Anweisung für die Zerkleinerung ganzer Rüben nicht gibt, lautet die vorhin angeführte Vereinbarung der österreichisch-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 anwendbar, 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.

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 grobe, aber doch gleichmäßig zerteilte und für gewisse Verfahren brauchbare Masse verwandelt. Die weitere Zerkleinerung kann durch die Presse „Ohne Gleichen“ oder durch die Herlespresse (s. unten) erfolgen.

Zur Herstellung von „geschliffenem“ Brei aus ganzen Rüben ist eine größere Anzahl von maschinellen Vorrichtungen konstruiert worden, die Beschreibung aller würde zu weit führen.

Als besonders geeignet sind die Segmenttreiben von Perner, Elbe-Teinitz (Abb. 62), sowie Hering (Abb. 63), ferner der Rübenbohrer nach Keil und Dolle, der ebenfalls von der Firma Hering, Quedlinburg, hergestellt wird, zu empfehlen.

Alle diese Maschinen liefern bei mäßigem Kraftbedarf und selbst bei sehr groß bemessenen Proben in verhältnismäßig kurzer Zeit einen salbenartigen, feinst geschliffenen Brei in hinreichender Menge.

Die Pernerse Reibe (Abb. 62) besteht in der Hauptsache aus einem Ständer mit eingebautem Riemen-, Hand- oder Elektroantrieb, einem Stahlkonus zum Einsetzen von 20 Reibsägen, einem Rübenhalter und einem zweiteiligen Breikasten.

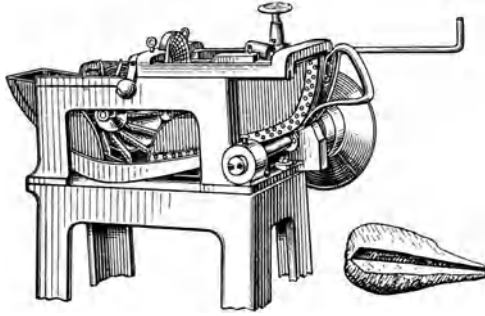


Abb. 62. Pernerse Reibe

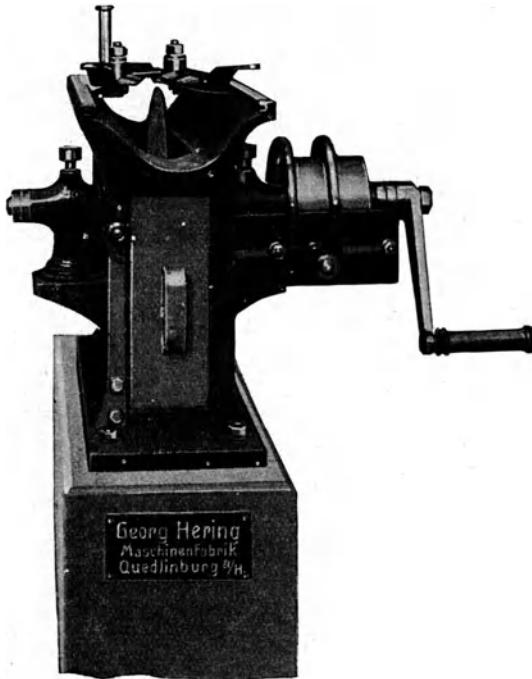


Abb. 63. Segmentreibe von Hering

Die zur Untersuchung bestimmte Rübe wird in den beweglichen Rübenrahmen eingespannt und gegen den rotierenden Reibkonus vorgeschoben. Der herausfallende Brei wird in dem Breikasten aufgefangen. Nachdem so

aus der Rübe ein keilförmiges Stück (Segment) herausgefräst ist (s. Abbildung), wird diese schnell und einfach durch eine andere ersetzt.

In ähnlicher Weise arbeitet die Segmenttreibe von Hering (Abb. 63), der rotierende Konus ist hier nicht wie bei der Pernerschen Reibe mit Reib-sägen besetzt, sondern feilenartig aufgehauen.

Von der „Bohrmaschine“ (Patent Keil) gibt Abb. 64 eine ohne weiteres verständliche Ansicht, Abb. 65 erläutert die eigentümliche Konstruktion des

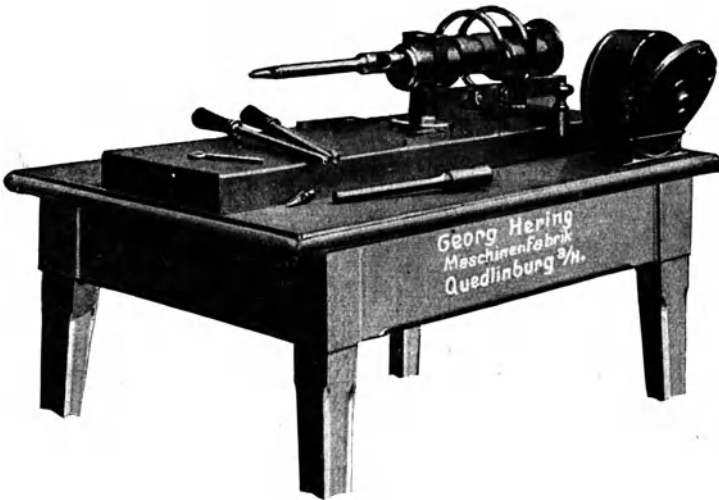


Abb. 64. Rüb Bohrer nach Keil und Dolle

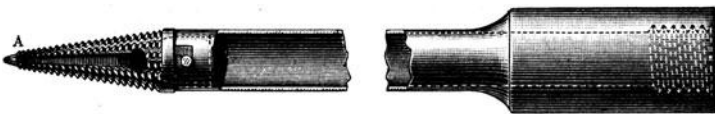


Abb. 65. Rüb Bohrer

Bohrers. Der mittels dieses Bohrers bei einer Geschwindigkeit von etwa 3000 Umdrehungen in der Minute erzeugte Rüb brei gleitet vermöge seiner außerordentlichen Feinheit in nach hinten sich erweiternde „Breistraßen“ durch runde Kanäle in das Bohrröhr und hält dabei den zu dem herausgebohrten Anteil der Rüb gehörigen Saft vollständig in sich zurück. Das Bohrröhr bekommt einen Durchmesser von 18 mm und wird am zweckmäßigsten behufs Erzielung eines richtigen Durchschnittsmusters in schräger Richtung, wie es Abb. 66 andeutet, durch die Rüb gebohrt. Der Bohrer wirft beim Eindringen in die Rüb einen Hauttrichter auf und nimmt infolgedessen von der Rüb etwa anhängenden Erde nichts mit.

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.



Abb. 66. Richtige Durchbohrung einer Rübe

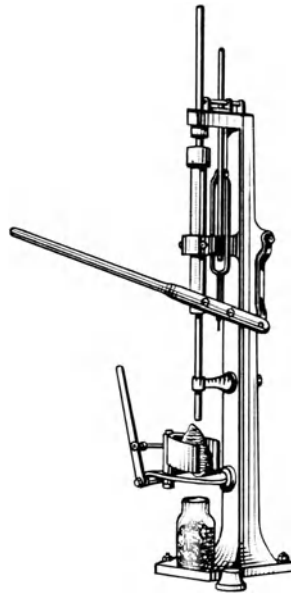


Abb. 67. Stöpselmaschine

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 Blechgefäß¹⁾.

¹⁾ Die Maschine wird zweckmäßig auf Steinfundament in Tischhöhe befestigt, der Betrieb erfolgt am besten durch Elektrizität, sonst mittels Transmission von

Die einfacheren Stößelmaschinen (Abb. 67) arbeiten in der Art, daß mittels eines durch Hebelkraft bewegten, unten scharf angeschliffenen Rohres Bohrkerne oder „Stößel“ 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 Abb. 66 zeigt gewählt.

Einen äußerst feinen Brei aus bereits grob zerkleinerten Rüben liefert die Rübenbreipresse „Ohne Gleichen“ von Pellet¹⁾.

Die in der Abb. 68a und b dargestellte Presse besitzt als Hauptbestandteil einen losen, leicht aus der Fassung *f* herausnehmbaren und wieder ein-

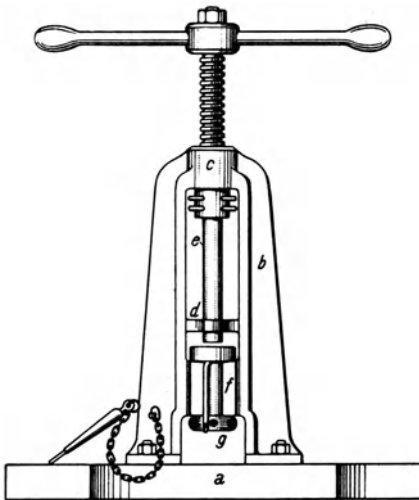


Abb. 68 a

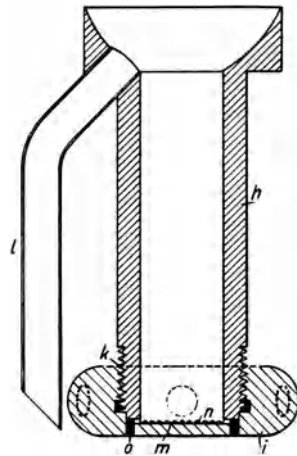


Abb. 68 b

Presse „Ohne Gleichen“

zuschiebenden, 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 (Abb. 68 b), welche in eine in das fest aufgeschraubte Bodenverschluß-

einer Dampfmaschine, durch einen Gasmotor oder auch mit der Hand. Der Kraftbedarf beträgt 0,4 PS. Eine Maschine mit 4 Bohrrohren, 12 Bohrspitzen und angemessener Bedienung genügt für 1000 Polarisationen in einem Arbeitstage.

¹⁾ Sucrerie Say, Paris, Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1905, S. 378. Ebenda Stutzer: „Über Schnitzeluntersuchungen“, 1905, S. 777. Pellet: Deutsch. Zuckerind. 1905, Nr. 36, S. 1357.

stück *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 Abb. 68b einen Durchschnitt darstellt, mit Schnitzeln oder grobem Brei oder auch mit den durch die Stößelmaschinen erzeugten Bohrkernen und läßt den Kolben niedergehen, so wird der Zylinderinhalt durch die Zahnung hindurchgepreßt 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* (Abb. 68b) den Abzug dieses Saftes in das untergestellte Gefäß zur Wiedervereinigung mit dem durchgepreßten Brei.

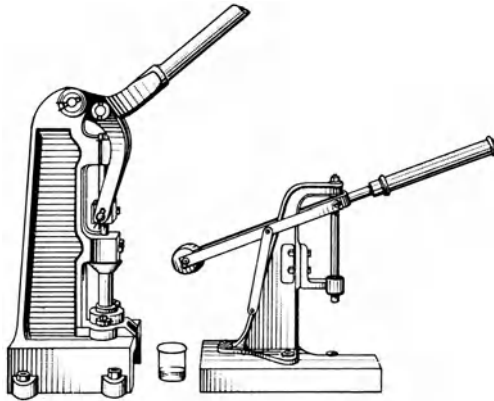


Abb. 69. Herlespresse

In ebenso vollkommener Weise arbeitet die viel einfacher konstruierte und neuerdings verbesserte Presse von Herles mit zugehöriger Lochmaschine (Abb. 69), bei welcher die Rübenschnitzel oder die aus ganzen Rüben hergestellten Bohrkern durch feine Sieböffnungen des Preßzylinderbodens mittels starken Hebeldrucks 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.

¹⁾ Der Erfinder hat sich das Eigentumsrecht an den Abbildungen und der Beschreibung vorbehalten.

Das Ab- und Einschrauben des Preßzylinders geschieht durch den mitgelieferten Schraubenschlüssel. Der so vorbereitete Preßzylinder wird auf die linke Schraubenspindel aufgesteckt und eventuell mit 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 Rübenteile hineingesteckt. Die Rübenschnitte¹⁾ 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 Blechtasse oder besser in besonderen, in die Öffnung des Preßgestells 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 Schnitten¹⁾, 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 2 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 größeren 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

¹⁾ Lies Rübenschnitzel.

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 Verstopfen 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 Gebrauch sorgfältig durch.

A. Polarisation

Der auf die eine oder andere Weise, wie vorstehend beschrieben, aus ganzen Rüben oder aus Schnitzeln hergestellte Brei wird zur Bestimmung seiner Polarisation mit Alkohol oder mit Wasser, unter Zusatz von Bleiessig ausgelaugt, filtriert und polarisiert.

Man unterscheidet:

- I. das alkoholische Extraktionsverfahren,
- II. Digestionsverfahren,
 - a) alkoholische,
 1. heiß nach Rapp Degener,
 2. kalt;
 - b) wässerige,
 1. kalt nach Pellet, Sachs-le Docte und Krüger-Primavesi,
 2. heiß, Institutsmethode, sowie Methode Pellet.

Die ohne Erwärmung arbeitenden Verfahren IIa2 und IIb1 bedingen den oben erwähnten, auf Maschinen hergestellten, feinst geschliffenen Brei, bei den anderen Verfahren ist auch ein gröberer, auf Reiben gewonnener Brei zulässig (s. unten). Das alkoholische Extraktionsverfahren wird heute fast nur noch in der von Herzfeld verbesserten Form nach vorangegangener

heißer alkoholischer Digestion ausgeführt. Man kann die Analyse auf diese Weise innerhalb 5 bis 6 Stunden ausführen, während man früher oft einen ganzen Tag und länger extrahieren mußte.

Von den Digestionsverfahren sind jetzt nur noch die wässerigen im Gebrauch. Es wird deshalb später nur auf diese ausführlich eingegangen. Zuverlässige Ergebnisse erhält man nur bei Ausführung der heißen Verfahren. Die Anwendung der kalten wässerigen Digestion kann nur für Massenuntersuchungen, bei denen man nur Vergleichszahlen erhalten will, in Betracht kommen. Für Zwecke der Betriebskontrolle sollte stets nur die heiße wässrige Digestion ausgeführt werden.

I. Bestimmung der Polarisation durch alkoholische Digestion-Extraktion

Das Normalgewicht 26 g Rübenbrei wird mit höchstens 90%igem Alkohol und 3 ccm Bleiessig in einen etwa 100 ccm fassenden Kolben gebracht, der zur Hälfte mit der Flüssigkeit gefüllt wird. Darauf wird in einem Wasserbade 10 bis 15 Minuten lang unter Aufsetzung eines Kühlrohres zum schwachen Sieden erhitzt und darauf der ganze Inhalt des Kolbens mit 90%igem Alkohol verlustlos in den Müllerschen Extraktionsapparat *B* (Abb. 70) gespült, welcher mittels eines gut schließenden Korkstopfens mit dem Extraktionskolben *A* verbunden wird. Vor die innere Öffnung des Heberrohres wird vorher ein rundes Drahtnetz von etwa 3 cm Durchmesser gelegt und der Brei mit Hilfe eines Glasstabes locker und gleichmäßig in dem unteren Teil des Extraktionsapparates verteilt, der Glasstab danach mit Alkohol abgespült.

Der Kolben *A* faßt in seinem unteren Teil bis zur Marke 100 ccm, der obere Teil hat den Zweck, das Überschäumen des Alkohols in den Extraktionsapparat zu verhüten.

Die Menge des Alkohols ist so zu bemessen, daß der Extraktionskolben etwa zu drei Viertel seines Inhalts angefüllt ist, wenn alle Flüssigkeit aus *B* durch das Heberrohr nach *A* abgeflossen ist.

Der Apparat wird nunmehr mit dem Rückflußkühler *C* verbunden, an dem Stativ befestigt und die Flüssigkeit in *A* mittels eines Wasserbades ins Sieden gebracht.

Man wählt ein ziemlich tiefes Wasserbad, so daß der Kolben *A* genügend weit eintauchen kann, um ein flottes Sieden zu bewirken: Dasselbe muß so kräftig erfolgen, daß mindestens alle 5, womöglich alle 3 bis 4 Minuten der Heber des Extraktionsgefäßes in Funktion tritt.

Nach etwa zweistündiger Extraktion entnimmt man aus dem Heberrohr eine Probe der Auslaugeflüssigkeit und prüft mittels α -Naphthollösung auf Zucker in der Weise, daß man ohne Umschütteln die Ringbildung beobachtet¹⁾. Zeigt sich an der Berührungsstelle der Flüssigkeit mit der untergeschichteten

¹⁾ Siehe S. 233.

Schwefelsäure noch der farbige Ring, so wird die Extraktion fortgesetzt, bis eine neue Probe die Reaktion nicht mehr gibt.

Sobald das Ziel erreicht ist, wird der Apparat auseinandergenommen, der Inhalt des Kolbens auf 20° abgekühlt und mit 90%igem Alkohol zur Marke aufgefüllt, wobei gleichzeitig das Innere der oberen Kugel mit Alkohol abgespült wird. Alsdann wird in bekannter Weise filtriert und polarisiert.

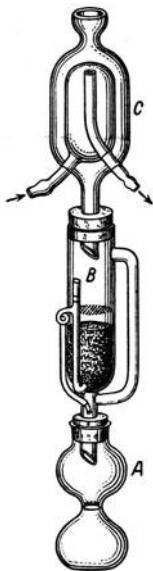


Abb. 70. Extraktionsapparat

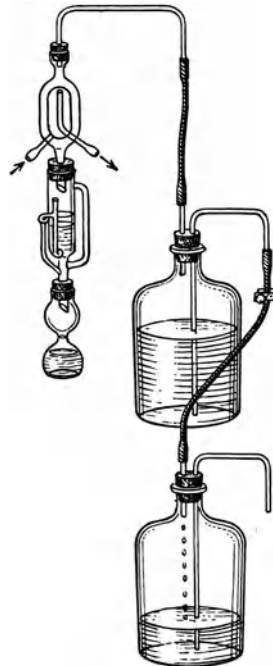


Abb. 71. Extraktionsapparat
mit Aspirator

Zuweilen kommt es bei sehr feinem Brei dennoch vor, daß die Extraktion zu langsam vonstatten geht. In diesem Falle verbindet man den Extraktionsapparat mit einem einfachen Aspirator (Abb. 71), bestehend aus zwei mit Schläuchen verbundenen und mit Heber versehenen Flaschen, welche im übrigen dicht verschlossen sind und die in bekannter Weise, indem man das Wasser aus dem oberen durch den Heber in das untere Gefäß ausfließen läßt, dazu dienen, ein schwaches Vakuum im Extraktionsapparat zu erzeugen. Infolgedessen beginnt der Alkohol sofort im Kolben sehr lebhaft, ja selbst zu stürmisch zu sieden. Letzteres wird dadurch verhindert, daß man die Menge des nach dem unteren Gefäß ausfließenden Wassers mittels eines am Übergangsschlauch angebrachten Quetschhahns reguliert.

Die alkoholische Extraktionsmethode wurde bisher immer als die zuverlässigste angesehen, weil bei ihr jeder Fehler, der durch das Markvolumen bedingt ist, vermieden wird. In der deutschen Anweisung für einheitliche Betriebsuntersuchungen in Rohzuckerfabriken wird daher vorgeschrieben, daß in Zweifelsfällen als Kontrolle die alkoholische Digestions-Extraktionsmethode auszuführen ist. Herzfeld sagt allerdings schon im Jahre 1909¹⁾: „Strenggenommen fehlt uns freilich auch bis heute noch der Beweis dafür, daß der durch Extraktion gefundene Zuckergehalt der wahre ist. Sicherlich fielen nach den älteren Vorschriften die Resultate leicht zu niedrig aus, weil, wie Pellet gezeigt hat, in konzentriertem Alkohol Bleisaccharat ausfallen kann. Solange wir keine Methode besitzen, den Rohzuckergehalt gewichtsanalytisch zu bestimmen, wird diese Unsicherheit immer bestehen bleiben. Neuerdings zeigte Dolinek²⁾, daß „die Alkoholextraktion so vielen Einflüssen auf die optische Drehung des Extraktes unterliegt, daß sie unter normalen Bedingungen befriedigende Resultate innerhalb der Grenzen von 0,2 bis 0,3% der Polarisation gar nicht geben kann; durch die lang andauernde Erwärmung sowie den Einfluß des basischen Bleiacetats in alkoholischer Lösung entstehen große Veränderungen in der optischen Rotation der Saccharose und der sie begleitenden Stoffe.“

II. Bestimmung der Polarisation durch Digestion

Bei den Digestionsmethoden füllt man entweder zu einer bestimmten Marke auf, oder man fügt zu der abgewogenen Menge Brei eine abgemessene Menge Bleiessigwasser hinzu. Nach den in Deutschland üblichen Verfahren ging man hierbei von der Voraussetzung aus, daß das Mark von 26 g Rübentrei ein Volumen von 0,6 ccm einnimmt, bzw. daß die Saftmenge von 26 g Rübentrei 23 ccm beträgt. Diese Zahlen sind nach Spengler und Brendel³⁾ nicht mehr zutreffend, da nach ihren Untersuchungen der Rübentrei durchschnittlich 9,3% Markhydrat vom spez. Gew. 1,13 enthält. Infolgedessen sind also in 26 g Rübentrei 2,42 g Markhydrat mit dem Volumen von $\frac{2,42}{1,13} = 2,1$ ccm vorhanden. Andererseits sind bei einem Markhydratgehalt von 9,3% in 100 g Brei $100 - 9,3 = 90,7$ g Saft und im Normalgewicht daher $\frac{90,7 \times 26,0}{100} = 23,58$ g Saft, welche bei einem spez. Gew. von 1,082 ein Volumen von $\frac{23,58}{1,082} = 21,8$ ccm einnehmen. In der im Jahre 1928 erschienenen čechosl. Anleitung zur Ausführung chemischer Untersuchungen in Zuckerfabriken werden für das Markvolumen bzw. für den Saftgehalt von 26 g Rübentrei 1,5 ccm bzw. 21,8 ccm angenommen.

¹⁾ Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1909, Techn. Teil S. 630.

²⁾ Zeitschr. Zuckerind. čechoslovak. Rep. 1926/27, S. 511.

³⁾ Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1926, Techn. Teil S. 880.

1. Kalte Digestion

a) Methode Krüger¹⁾. Das nachstehend beschriebene Verfahren 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% beträgt. Es berechnet sich also nach dem Ansatz: $100 : 95 = 26 : x$ für den Betrag des Normalgewichts 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 dem Polarisationsverfahren 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 anzeigt 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 Verfahrens²⁾. 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, eine Pipette faßt 78,5 ccm Wasser (durch Auswägung oder Messung ermittelt), so hat man $78,5/3 = 26,167$ g Brei abzuwägen. Zu jeder Pipette gehört also ein bestimmtes, nur für sie gültiges Breigewicht³⁾.

Eine für vorstehendes Verfahren von Frühling konstruierte und in jeder Beziehung vorzüglich arbeitende Pipette und ihre Aufstellung zeigen Abb. 72 und 73⁴⁾. Ein doppelt durchbohrter Glashahn läßt bei waagerechter Stellung

¹⁾ Deutsch. Zuckerind. 1896, S. 2434.

²⁾ Nach den Befunden von Spengler und Brendel (s. oben) müßten auf 26 g Brei $100 - 21,8 = 78,2$ ccm Wasser kommen. Dieses entspricht in der Tat fast genau einem Verhältnis 1 : 3.

³⁾ 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 dazugehörige Breigewicht zu finden, denn es ist

$$100 - \frac{13 \times 0,95}{1,07} \\ \frac{\quad}{13} = 6,8.$$

⁴⁾ Kugelmeßpipette mit selbsttätiger Einstellung von Frühling, D. R. G.-M. 213273.

des Hahngriffes aus dem hochstehenden Behälter in die Pipette Wasser eintreten, welches mit einem gewissen Prozentsatz Bleiessig, 5 Teilen auf 200 Teile Wasser, vermischt ist. Eine mit Kalkstückchen 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 Bleiessigwasser aus dem dünnen Aufsatzrohr überlief; eine Drehung des Hahnes schließt dann den weiteren Zulauf ab und läßt gleichzeitig infolge der zweiten Hahnbohrung die ab-

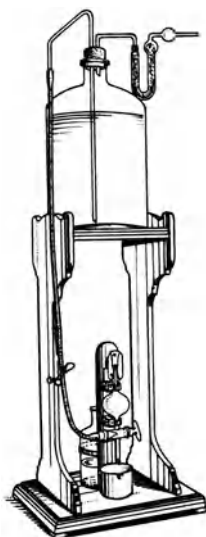


Abb. 72

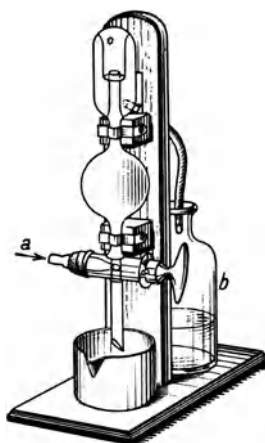


Abb. 73

Kugelmeßpipette mit selbsttätiger Einstellung

gemessene Flüssigkeitsmenge in ein 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 Abbildung angegebenen Form, die sämtlich auf genau gleiches Gewicht gebracht werden, somit nur ein gemeinschaftliches Taragewicht erfordern, und wägt von den bereitstehenden Breiprüben in jede Schale diejenige Menge Brei ab, welche dem Inhalt der betreffenden Pipette entspricht. Jeder Pipette ist dazu ein (für sie allein) passendes Gewichtsstück beigegeben. Dann läßt

man in jedes Gefäß die abgemessene Menge Bleiessigwasser 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 Breiprobe.

Der Polarisationsapparat ist für Arbeiten dieser Art am besten mit der S. 71 erwähnten Durchflußröhre zu versehen.

Das Krügersche Verfahren 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 es, wie leicht ersichtlich, bei geeigneten Einrichtungen ein äußerst schnelles Arbeiten ermöglicht. Auf wissenschaftliche Genauigkeit macht es keinen Anspruch.

Der Apparat wird für Anwendung ungefährender Mengen von 50, 25, 12 und 6 g Rübenbrei (letztere Größen für Untersuchung von Samenrüben) angefertigt. Nach längerem Gebrauch muß die Pipette gelegentlich durch Eingießen von Essigsäure oder verdünnter Salpetersäure von den aus dem „Bleiessigwasser“ sich ansetzenden Krusten von Bleicarbonat gereinigt werden.

b) Methode Sachs-le Docte. Man wägt von dem fein geschliffenen Brei die Normalgewichtsmenge = 26,0 g auf einem kleinen, etwa 10 cm langen, muldenförmig gebogenen Tariierblech 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 (Abb. 74a). Unmittelbar darauf fügt man mittels einer Richterschen Pipette (Abb. 74b) 177 ccm bleiessighaltigen Wassers¹⁾ hinzu, verschließt die Flasche mit einem gut passenden, mit Stanniol umkleideten Kork- oder Gummistopfen, schüttelt kräftig durch, filtriert und polarisiert²⁾.

¹⁾ Auf 1 Liter Wasser 25 ccm Bleiessig.

²⁾ Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1909, S. 627. Die von Sachs-le Docte hierzu 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 Korkverschluß und der französischen Kapseln mit Gummikappen kann man auch die bekannten, im Handel überall käuflichen, innen mit dauerhaftem Lack versehenen „Konservendosen mit Eindrückdeckel“ von 12 cm Höhe und 7 cm Durchmesser benutzen. 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.

Bei Benutzung eines 200-mm-Rohres sind die abgelesenen und verdoppelten Grade auch die Prozente Zucker in der Rübe, bei 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% Mark und 95,25% Saft besteht. Demnach enthalten 26,0 g Brei = 24,8 g Saft.

Bei der Annahme eines Zuckergehaltes in der Rübe von 12 bis 17% 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

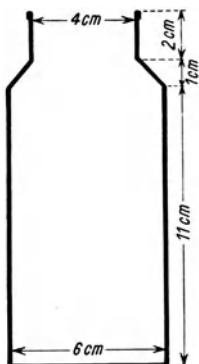


Abb. 74a. Flasche aus vernickeltem Eisenblech nach Herzfeld

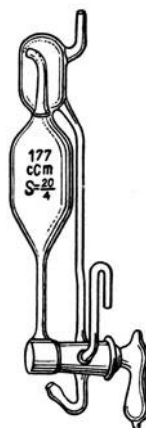


Abb. 74b. Richtersche Pipette

Zusatz von 176,9 ccm Wasser, um 200 ccm zuckerhaltiger Flüssigkeit aus 26,0 g Rübenbrei 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 nummerierte Blechgefäße und beschafft ebenso viele Tarierbleche, als Gefäße vorhanden sind. Zur Erleichterung und Beschleunigung des Abwägens werden diese Bleche sämtlich durch Abschneiden kleiner Anteile auf genau gleiches Gewicht gebracht.

2. Warme Digestion

a) Institutsmethode. Sie läßt, wie schon oben bemerkt, auch die Verwendung eines groben (mit Hackmaschine zerkleinerten) Breies zu. Die Ausführung erfolgt zunächst genau nach den Vorschriften unter 1b) bei Anwendung derselben Mengen Brei und Wasser und mit Benutzung derselben Geräte. Man hat nur Sorge zu tragen,

daß der Verschluß 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 1 b) angegeben. Dieses Verfahren nach der Vorschrift des Instituts für Zuckerindustrie darf als sehr zuverlässig bezeichnet werden und ist auch in Deutschland für die Untersuchung der Zuckerrüben das maßgebende²⁾.

b) Methode Pellet. Bei Einzeluntersuchungen, oder wenn die erwähnten Blechgefäße nicht vorhanden, spült man mit Hilfe einer Spritzflasche mit siedend heißem Wasser 26,0 g Rübenbrei von der Neusilberschale (Abb. 75) 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 drei Viertel seines Rauminhaltes mit Wasser, mischt durch Umschwenken und er-

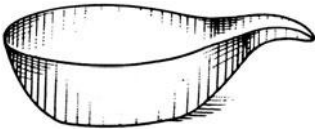


Abb. 75. Neusilberschale

hitzt 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 von heißem 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 eine halbe Stunde, bei gröberem unter häufigem Umschütteln zwei 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 zumeist auf die Bestimmung des Zuckergehaltes³⁾ und bietet bei Anwendung der vorbeschriebenen Arbeits-

¹⁾ Das schwächere, 1 Liter Wasser mit 25 ccm Bleiessig.

²⁾ Vorschriften für einheitliche Probenahme und Untersuchung der Zuckerrüben. (Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1914, Allg. Teil S. 67.)

³⁾ Zur Vorprüfung bestimmt man auch die scheinbare Trockensubstanz des Rübensaftes (mittels des Refraktometers).

weisen 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 schont 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 das Krügersche Verfahren mit einer kleinen Kugelmeßpipette. Die Arbeit selbst regelt sich nach obigen Angaben.

Für die Untersuchungen in den Fabriken wird man indessen immer am zweckmäßigsten die wässerige warme Digestion, ihrer Einfachheit, Schnelligkeit und Zuverlässigkeit halber, wählen.

B. Bestimmung des Markgehaltes

Die Rübe besteht im allgemeinen aus Mark, unter welcher Bezeichnung man gewöhnlich die gesamte Zellsubstanz oder die unlöslichen Bestandteile der Rübenwurzel zusammenfaßt (etwa 4 bis 5%), Markhydratwasser und dem wässrigen Zelleninhalt, dem Saft. Man ermittelt den Markgehalt durch Auslaugen einer gewogenen Menge von frischem Rübenbrei. Da man aber eine festbegrenzte Fassung für den Begriff „Mark“ nicht zu geben imstande ist, zumal seine Unlöslichkeit keine absolute, sondern, da je nach den beim Auswaschen angewandten Temperaturen Stoffe in Lösung gehen können, welche unter anderen Bedingungen als nicht löslich erscheinen, so sind für die Bestimmung auch verschiedene Verfahren vorgeschlagen, wobei es zu einer Einigung bislang noch nicht gekommen ist. Diese Bestimmung ist vorläufig mehr von technischem Interesse, und in diesem Sinne müßte man als Mark diejenigen Rübenbestandteile bezeichnen, welche, den Verhältnissen der Saftgewinnung angepaßt, nach vollständiger Auslaugung des Zuckers und der leicht löslichen Nichtzuckerstoffe zurückbleiben¹⁾. Da von den organischen Nichtzuckerstoffen die wichtigsten, die Eiweißsubstanzen, in kaltem Wasser löslich, in heißem dagegen wegen der Gerinnung unlöslich sind, so wird man je nach dem Standpunkt, auf welchen man sich stellen will, die kalte oder heiße Auslaugung zu wählen haben. Man berücksichtige dabei, daß, je länger die

¹⁾ Claassen, Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1916, Technischer Teil S. 359.

Auslaugung dauert, um so mehr von der unter anderen Verhältnissen unlöslichen Marksubstanz in Lösung geht.

20,0 g eines möglichst feinen und von gröberem Stücken gänzlich freien Breies werden mittels eines tarierten Kupferbleches auf einer guten Waage 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 Abb. 76 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

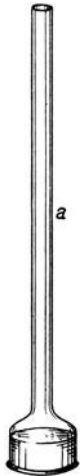


Abb. 76

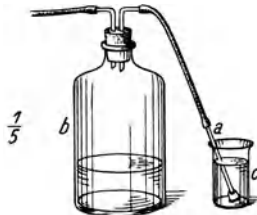


Abb. 77



Abb. 78

Filtertrockenglas

eng anschließenden Pfropfen von feinem Filz und steht am anderen, oberen Ende in Verbindung mit einem größeren, starkwandigen Gefäße *b*, Abb. 77, in welchem durch eine Wasserstrahlpumpe (S. 128) 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 (Abb. 78) gewogenes Filter²⁾.

¹⁾ Frühling, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1874, S. 146.

²⁾ Man hält für solche und ähnliche Arbeiten „getrocknete Filter“ vorrätig. Rund geschnittene, zweimal gefaltete Filter trocknet man eine Stunde im Trockenschranke bei 110° C, bringt sie, noch warm, einzeln in das gleichfalls erwärmte Filtertrockenglas (Abb. 78), läßt offen im Exsikkator erkalten und wägt mit aufgesetztem Deckel. Den Gewichtsbeitrag von Filter und Glas schreibt man mit

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%, 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, ist nicht angängig, 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 Filtertrockenglase festzustellen ist —, so bestimmt man das Gewicht genau, verascht darauf Mark und Filter im Porzellan- oder Platintiegel und bringt den geringen Rückstand (Sandkörnchen u. dgl.), abzüglich des Gewichtes der Filterasche, in Abrechnung. Den Rest berechnet man als Mark.

Beispiel. 20,0 g Rübenbrei wurden ausgelaugt.

Nach völligem Trocknen wiegt	Glas + Filter + Mark	35,998 g
	Glas + Filter	35,124 g
	Rückstand	0,874 g

Beim Veraschen des letzteren wurden folgende Zahlen gefunden:

Tiegel mit Asche	21,884 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.

$$20,0 : 0,870 = 100 : x,$$

$$x = 4,35\% \text{ Mark.}$$

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 eingeschliffenen 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“. Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1915, Techn. Teil S. 311.

Demnach enthielt der untersuchte Rübenbrei:

4,35%	Mark
95,65%	Saft + Markhydratwasser
100,00%	

Will man nach dem Vorschlage Claassens¹⁾ die heiße Auslaugung wählen, so ist die Anwendung eines feinen Breies nicht notwendig, sondern man kann hierfür groben Brei, wie ihn die Hackmaschine liefert, verwenden. Man übergießt den Brei mit etwa 400 ccm heißem Wasser in einem Becherglase, das zweckmäßig mit einer Marke versehen wird, um immer die gleiche Menge Wasser ohne weiteres Abmessen zufügen zu können, läßt zwei Minuten stehen, saugt durch das Filzfilter (Abb. 76) schnell ab und wiederholt diese Behandlung viermal. Hiernach spült man den ausgelaugten Brei auf ein gewogenes Filter und behandelt ihn wie bereits vorhin angegeben. Die Trocknungsdauer muß auf sechs bis acht Stunden bemessen werden.

C. Bestimmung des Wassergehaltes

In eine flache Schale von ungefähr 80 mm Durchmesser, deren Gewicht einschließlich eines kleinen Glasstabes festgestellt ist, wägt man, um Verdunstung zu vermeiden, möglichst schnell 20 bis 25 g frischen Rübenbrei ab, breitet ihn tunlichst in der Schale aus und trocknet zwei Stunden bei 70°. Die halbtrockene Masse wird dann mit dem Glasstabe gründlich gemischt, so daß keine Klümpchen vorhanden sind, und schließlich bei 105 bis 110° im Trockenschranke 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. 243 bei dem Trocknen von Füllmassen vorgeschrieben, und trocknet unter Zusatz von grobem Quarzsand.

Beispiel. 20,0 g gewöhnlicher Rübenbrei ergaben nach dem Trocknen folgende Wägungsergebnisse:

Schale mit Glasstab und Trockensubstanz	58,732 g
Schale mit Glasstab, leer	54,788 g
Trockensubstanz	3,944 g

Daraus berechnen sich:

19,72%	Trockensubstanz (5 × 3,944)
80,28%	Wasser
100,00%	

¹⁾ A. a. O.

D. Bestimmung des Invertzuckers

Bei Untersuchungen für den Betrieb beschränkt man sich auf die qualitative Prüfung. 20 ccm der durch kalte Digestion erhaltenen Polarisationslösung werden im Probierglase mit 0,5 ccm Fehlingscher Lösung und einem Tropfen Methylenblaulösung zwei Minuten gekocht. Ist die Mischung dann noch blau, so sind höchstens die fast stets zu beobachtenden, also als normal angesehenen Spuren von Invertzucker vorhanden.

Die genaue Bestimmung wird zweckmäßig ebenso ausgeführt, wie unter „Dünnsäften“ usw. (S. 217) angegeben ist.

Claassen verfährt wie folgt: 110 g fein gehackte oder geschliffene Schnitzel oder Rübenbrei versetzt man in einem 500-ccm-Kolben mit 10 bis 15 ccm Bleiessig, 2 g kohlen saurem Kalk und so viel Wasser, daß man noch eben umschwenken kann, erwärmt etwa eine Stunde auf dem Wasserbade, kühlt auf 20° ab, füllt auf und mischt. Von dem abgegossenen Saft werden 100,0 ccm nochmals mit Bleiessig geklärt, zu 110 ccm aufgefüllt und gefiltert. Von dem Filtrat werden 100,0 ccm mit Sodalösung entbleit, zu 200 ccm verdünnt und gefiltert. 100 ccm des Filtrates (= 10 g Rübenbrei usw.) werden mit 10,0 ccm Fehlingscher Lösung und einem Tropfen Methylenblaulösung¹⁾ zwei Minuten gekocht. Die noch verbleibende blaue Färbung wird durch allmählichen Zusatz einer 0,2% igen Invertzuckerlösung eben zum Verschwinden gebracht.

In derselben Weise kocht man 10,0 ccm Fehlingsche Lösung mit etwa 50 ccm Wasser, 1,5 g Saccharose, einem Tropfen Methylenblaulösung und etwa 15 ccm der Invertzuckerlösung zwei Minuten lang und fügt allmählich weitere Invertzuckerlösung bis zur Entfärbung hinzu. Von der Gesamtmenge der hierbei verbrauchten Kubikzentimeter Invertzuckerlösung (dem „Titer“ der 10 ccm Fehlingscher Lösung) zieht man die bei der Rübenbreilösung verbrauchten Kubikzentimeter Invertzuckerlösung ab. Der so ermittelte Unterschied gibt, 0,02 mal genommen, den Invertzuckergehalt von 100 g Rübenbrei an.

Mit Vorteil kann man auch hier das Rhodan-Jodkalium-Verfahren zur Invertzuckerbestimmung benutzen und verfahren, wie unter „Dünnsaft“ usw., Abschnitt E (S. 217), angegeben ist. Überschüssig zugesetztes Bleisalz braucht bei diesem Verfahren nicht entfernt zu werden.

E. Bestimmung des Raffinosegehaltes

Nach Untersuchungen von Nowakowski und Muszynski²⁾ ist hierzu die heiße wässrige Digestion der Rüben mit genügendem Bleiessigzusatz (nach Angabe der Autoren 10 ccm auf das Normalgewicht) und Polarisation des

¹⁾ Nach Lane und Eynon, s. S. 143; Claassen arbeitete mit Ferrocyanalkalium.

²⁾ Zentralbl. Zuckerind. 1913, S. 1748.

so gewonnenen Saftes direkt und nach vorgenommener Inversion am geeignetsten.

Man digeriere 52 g Rübenbrei nach S. 190 unter 2b) in einem Kolben von 201,2 ccm Inhalt unter Zusatz von Bleiessig in doppelter Ausführung, filtriere nach dem Auffüllen und polarisiere. Sodann vereinige man, wenn die Polarisationen einen Unterschied nicht ergeben haben, die gesamten Filtrate, bringe von diesen 150 ccm in einen 200-ccm-Kolben und fälle das überschüssige Blei durch Zusatz von Natriumcarbonatlösung so lange, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Ein Überschuß an Natriumcarbonat ist zu vermeiden. Nach dem Auffüllen zur Marke, Durchschütteln und Filtern werden 66,7 ccm (entsprechend 13 g Rübenbrei) in einem 100-ccm-Kolben nach Einwerfen eines kleinen Stückchens Lackmuspapier mit reiner Salzsäure neutralisiert, sodann mit 5 ccm rauchender Salzsäure versetzt, nach der auf S. 119 angegebenen Vorschrift invertiert und weiter behandelt. Aus der direkten und der Inversionspolarisation ist der Raffinosegehalt nach der auf S. 123 angegebenen Raffinoseformel zu berechnen.

Beispiel. 52 g Rübenbrei, wie angegeben behandelt, ergaben bei zwei Versuchen eine direkte Polarisation von $+ 16,1^0$ Ventzke, nach der Inversion für das ganze Normalgewicht eine Linksdrehung von $- 5,1^0$ Ventzke, was nach der Raffinoseformel $\frac{(0,5124 \times 16,1) + 5,1}{0,839} = 15,91\%$ Rohrzucker ergibt.

Aus dem Unterschiede von $16,1 - 15,91 = 0,19$ ergibt sich weiter ein Raffinosegehalt von $\frac{0,19}{1,852} = 0,10\%$.

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.

2. 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, jetzt auch 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 erheblich anzureichern und auf diese Weise neben Zucker auch ein Futtermittel von hohem Nährwert und dementsprechendem Preise herzustellen.

Die nach dem Diffusionsverfahren als Abfallprodukte verbleibenden ausgelaugten Schnitzel werden entweder, etwas abgepreßt, als „Naß-schnitzel“, oder durch eine der bekannten Schnitzeltrocknungsanlagen entwässert, als „Trockenschnitzel“ abgegeben, die nach dem Brühverfahren hergestellten „Zuckerschnitzel“ aber immer einer nachträglichen Trocknung unterworfen, weil sonst der Zucker leicht zersetzt würde und man ja dann kein zuckerreiches Futtermittel erhalten würde.

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. 175 erwähnten Fleischhackmaschine vor, oder man benutzt die bei der Rübenanalyse aufgeführten Maschinen und Pressen zur Herstellung von Brei aus Schnitzeln. (Für Zerkleinerung der ausgelaugten Schnitzel darf natürlich nicht dieselbe Zerkleinerungsmaschine benutzt werden wie für frische Schnitzel.)

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. 194, aber ohne Vertrocknung. Der Wassergehalt beträgt bis 95%.

B. Polarisation

Man führt die warme wässrige Digestion entweder im Maßkolben von 201,2 ccm Inhalt mit dem doppelten Normalgewicht = 52,0 g Schnitzelbrei, und 1 bis 2 ccm Bleiessigzusatz nach 2 b, S. 190 aus, oder im geschlossenen Blechgefäß mit 60,0 g Schnitzelbrei¹⁾ und mit 177 ccm bleiessighaltigem Wasser²⁾ nach 2 a, S. 189. Die Polarisation des Filtrats im 200-mm-Rohr gibt in beiden

¹⁾ Nach dem Ansatz: $77 : 26 = 177 : x$ ist $x = 60$.

²⁾ Auf 1 Liter Wasser 25 ccm Bleiessig.

Fällen ohne weitere Umrechnung den Prozentgehalt an Zucker in den ausgelaugten Schnitzeln. Er beträgt etwa 0,3 bis 0,4%.

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



Abb. 79.

Mühle zum Zerkleinern von
Trockenschnitzeln

Vor dem in vielen Fabriken immer noch gebräuchlichen Verfahren, die Polarisation der ausgelaugten Schnitzel dadurch zu ermitteln, daß man die ausgelaugten Schnitzel abpreßt und den Preßsaft polarisiert, soll hier ausdrücklich gewarnt werden. Während der letzten Kampagnen konnten wir wiederholt beobachten, daß auf diese Weise der Zuckergehalt der ausgelaugten Schnitzel oft viel zu niedrig gefunden wird.

Trockenschnitzel

Die harten und spröden Schnitzel werden auf einer kleinen eisernen Mühle (s. Abb. 79) zu Pulver gemahlen, in welchem Wasser- und Zuckergehalt bestimmt werden. Wird das Zerkleinern und Zermahlen zu gewaltsam ausgeführt, so 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 (Abb. 78, S. 192) — nicht, da die getrockneten Schnitzel sehr leicht Feuchtigkeit anziehen, in unverschließbaren Schälchen — werden am besten im Vakuumtrockenschrank 10 g bis zur Gewichtsbeständigkeit getrocknet.

B. Polarisation

1. Wässerige Digestion

a) Nach der Vorschrift des Instituts für Zuckerindustrie werden von den gut zerkleinerten Trockenschnitzeln 11,61 g¹⁾ in eine Flasche von vernickeltem Eisenblech gebracht, wie sie für die Digestion von frischen Rübenschnitzeln benutzt wird (s. Abb. 74 a auf S. 189). Unmittelbar darauf fügt man aus einer Richterschen Bürette (s. Abb. 74 b auf S. 189) oder einem anderen Meßgefäß 177 ccm starkes Bleiessigwasser hinzu (auf 1 Liter Wasser 150 ccm Bleiessig). Nach Verschließen der Flasche mit einem gut

¹⁾ Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1932, Techn. Teil S. 361.

passenden Kork- oder Gummistopfen erhitzt man eine halbe Stunde in einem 75 bis 80° warmen Wasserbade, kühlt ab, filtriert und polarisiert. Der abgelesene Betrag ist mit 4 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 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 trägt, 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.

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. 190. 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 fein gemahlten Schnitzelpulvers ab, digeriert zunächst 30 Minuten mit 60%igem Alkohol unter Zusatz von 3 bis 5 ccm Bleiessig, bringt die Masse dann in den Extraktionsapparat und verfährt weiter wie auf S. 183 unter I 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 fünf bis sechs Stunden dauern, ein vorhergehendes Aufquellen der Schnitzel im Wasser die Extraktion nur verzögern.

Beides konnte Rössing nach zahlreichen in seinem Laboratorium ausgeführten Versuchen nicht bestätigen. Die Extraktion dauert nach seinen Beobachtungen, wenn sie vollständig sein soll, meistens viel länger. Er verfährt folgendermaßen:

13 g der mittels der erwähnten Mühle (Abb. 79) zerkleinerten und gut gemischten Trockenschnitzel werden in einer Neusilber-

¹⁾ Slobinski, Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1907, Techn. Teil S. 893. Bei 2 ccm Unterschied im Volumen des Markes nach oben oder nach unten würde nach ihm erst ein Fehler von $\pm 0,05\%$ Zucker (bei 5% durchschnittlichem Zuckergehalt) sich berechnen.

²⁾ Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1909, Techn. Teil S. 638.

schale (Abb. 80) 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 befindlichen heißen Wassers und



Abb. 80. Neusilberschale

hierauf mit 90%igem Alkohol aus einer Alkoholspritzflasche 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 auf-

gequollene 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 Heberöhrchens sind die passenden.

In den 200-ccm-Maßkolben bringt man so viel 96%igen Alkohol, daß nach dem Überhebern der im Extraktionsgefäß befindlichen Flüssigkeit der Kolben zu etwa zwei Drittel gefüllt ist. Nach zwei bis drei Stunden ist der Endpunkt der Extraktion erreicht und durch die α -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 das Polarisationsverfahren 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 wässrigen 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.

A. Bestimmung des Wassergehaltes

Sie erfolgt wie vorhin angegeben.

¹⁾ Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1909, Techn. Teil S. 639; Deutsch. Zuckerind. 1909, S. 244.

B. Polarisation

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 den zerkleinerten Schnitzeln 11,74 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) sich geltend macht und bei einer Polarisation der Schnitzel bis zu 40% schon Fehlerquellen von 0,4% 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 anwenden, 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 1b angegebenen Weise.

2. Alkoholische Digestion-Extraktion

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 (Abb. 79) 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. 199 angegebenen Weise vorgequellt und dann wie dort angegeben weiter behandelt.

(Gesamtzuckerbestimmung siehe S. 342.)

3. Rübenrohsaft, Scheidesaft, Dünnsaft

a) Rohsaft.

Probenahme. Nach der Anweisung für einheitliche Betriebsuntersuchungen in Rohzuckerfabriken, II. Ausgabe: Möglichst von jedem Meßgefäße während des Leerlaufens aus einem an der Ablaufleitung angebrachten Hahn Saft

¹⁾ Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1932, Techn. Teil S. 361.

²⁾ A. a. O.

ansammeln und davon eine gemessene Menge in verschließbare Flaschen bringen. Stündlich nach Umschütteln untersuchen oder mindestens viermal in der Schicht Durchschnittsproben aus zwei bis vier Meßkästen untersuchen.

Da sich der Rohsaft leicht zersetzt, ist es besser, alle ein bis zwei Stunden Einzelproben zu nehmen und diese sofort zu untersuchen. Die für die Polarisation vorbereiteten Proben kann man auch nach dem Auffüllen zur Marke und dem Umschütteln in einer verschlossenen Flasche sammeln und den Inhalt dieser Flasche ein- bis zweimal in der Schicht durchschütteln, filtrieren und polarisieren, wie es z. B. auch die tschechoslowakische Anleitung vorschreibt.

b) Dünnsaft

Von ungesättigtem Scheidesaft sind häufig Einzelproben zu nehmen. Bei gesättigten Säften werden aus jeder Pfanne Einzelproben genommen, welche man in einer verschließbaren Flasche zu einer Durchschnittsprobe vereinigt. Bei kontinuierlicher Saturation ist jede Viertelstunde eine Probeentnahme erforderlich.

A. Bestimmung der scheinbaren Trockensubstanz

Zur Ermittlung der scheinbaren Trockensubstanz sind die S. 36 u. 75 angegebenen Verfahren sämtlich anwendbar. Am einfachsten ist die Bestimmung mit dem Refraktometer oder der Ballingspindel.

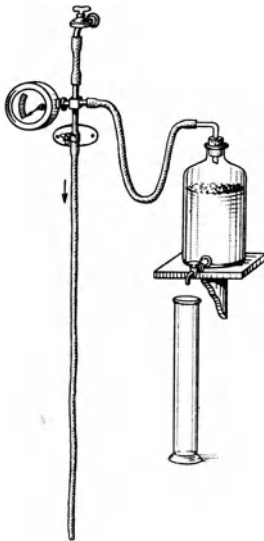


Abb. 81
Entlüftung von Säften

Bei frisch gewonnenem Rübensaft ist außer bei der Bestimmung mit dem Refraktometer vorher eine Entlüftung vorzunehmen, da er fast ausnahmslos mit feinsten Luftbläschen vollständig durchsetzt ist. Man bewirkt deren Entfernung am schnellsten und einfachsten mittels der Wasserstrahl-Luftpumpe. 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 Raume der Flasche eintreten (siehe Abb. 81). Wünschenswert ist die Einschaltung einer Wulfschen Flasche zwischen der Luftpumpe und dem Entlüftungsgefäß. Nach wenigen Minuten haben sich alle Luftbläschen als dichter Schaum an die Oberfläche gezogen, so daß nach dem Öffnen der Flasche und dem darauf folgenden Abstellen der Pumpe

der Saft luftfrei in den untergestellten Zylinder abgezogen werden kann. Dünnsäfte werden meist gespindelt.

Bei der Berechnung der Reinheit (des Quotienten, S. 214) ist zu beachten, daß das Ergebnis durch die Unsicherheit der Trockensubstanzbestimmung und der Polarisation beeinflusst wird. Z. B. ist bei 15,0 Brix und 13,5 Polarisation die Reinheit $\frac{13,5 \times 100}{15,0} = 90,0$. Dagegen bei 14,9 Brix und 13,6 Polarisation $\frac{13,6 \times 100}{14,9} = 91,3$.

Bei einem Plus von 0,1 in der Polarisation und einem Minus von 0,1 in der Trockensubstanz ändert sich also die Reinheit in diesem Fall um 1,3^o, so daß an die Genauigkeit der Reinheitszahl große Ansprüche nicht zu stellen sind.

B. Polarisation

Die Abweichungen, welche bei der Untersuchung vorstehender und ähnlicher Flüssigkeiten von dem sonst üblichen Verfahren sich notwendig machen, gründen sich auf den meist geringen Zuckergehalt der betreffenden Stoffe, sowie auf den Umstand, daß sich im allgemeinen Flüssigkeiten leichter und schneller messen als wägen lassen.

Man kann auch hier die zuckerhaltigen Flüssigkeiten in den Normalgewichtsmengen zur Untersuchung bringen; da jedoch derartige Wägungen auf genauen Waagen 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 Mengen abmißt. Jenes ist das sogenannte Gewichtsverfahren, dieses das zumeist angewendete Maßverfahren.

Gewichtsverfahren. Bevorzugt man das Gewichtsverfahren, so verfährt man genau wie später bei der Polarisation von Dicksäften und Füllmassen (S. 241 u. 242) angegeben. Bei alkalischen Säften ist die Neutralisation mittels Essigsäure vor dem Zusatz von Bleiessig nicht zu vergessen.

Sind die zu untersuchenden Stoffe 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.

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, genau tariert und der Wasserwert nachgeprüft, und wägt man es nach sorgfältigem Füllen wieder, so läßt sich die Bestimmung des spezifischen Gewichtes (nach S. 89) am einfachsten auf diese Weise mit der Zuckerbestimmung vereinigen.

Ist zur Marke, unter Beihilfe von Äther behufs Beseitigung des Schaumes, genau eingestellt¹⁾, die innere Wandung des Halses oberhalb der Marke mittels zusammengerollten Filtrierpapiers von anhängender Flüssigkeit gereinigt, so gibt man nunmehr ein Zehntel 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.

Da durch diesen Zusatz das ursprüngliche Volumen um ein Zehntel vermehrt, die Zuckerlösung also um diesen Betrag verdünnt wird, so muß man demnächst den am Polarimeter gefundenen Zahlenwert wieder um ein Zehntel seines Betrages vergrößern, um unter Berücksichtigung des spezifischen Gewichtes die Polarisation der Flüssigkeit zu berechnen. 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, filtriert und polarisiert. 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 Filtrat aus, wenn diese Vorsicht versäumt wurde.

Beispiel. 50 oder 100 ccm Saft sind mit $\frac{1}{10}$ Volumen Bleiessig geklärt, das Filtrat polarisiert 58,6° (deutsche Apparate).

Dieser Drehungsbetrag, um ein Zehntel vergrößert, ist mit 0,26 zu multiplizieren:

$$\begin{array}{r} 58,6 \\ + 5,86 \\ \hline 64,46 \times 0,26 = 16,76\% \text{ Zucker} \end{array}$$

in 100 Raumteilen Saft. (Volumprozente.)

Zur Umrechnung auf die Gewichtsprozente bedarf es noch einer Teilung der erhaltenen Zahl durch das spezifische Gewicht der untersuchten Flüssigkeit, welches hier nach irgendeinem Verfahren = 1,0753 gefunden sei:

$$\frac{16,76}{1,0753} = 15,58 \text{ Gew.-% Zucker.}$$

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 be-

¹⁾ Zur Entfernung des Schaumes kann man auch folgendermaßen verfahren: Man füllt den Kolben zunächst bis zum Überlaufen, hierbei verschwindet der Schaum mit dem überlaufenden Saft. Dann pipettiert man mit einem beiderseits offenen Glasrohr, dessen oberes Ende mit dem Daumen verschlossen wird, die über der Marke stehende Flüssigkeit ab.

schleunigen, 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 $\frac{1}{10}$ Volumen Bleiessig.

Für die deutschen Apparate mit Ventzkescher Skala benutzt man ausschließlich die nachstehende, von Schmitz berechnete Tabelle, welche in ihren Angaben neben den beobachteten spezifischen Gewichten (Dichten) der zu untersuchenden Zuckerlösungen auch die Veränderlichkeit des Drehungsvermögens des Zuckers berücksichtigt¹⁾.

Schmitz hat zwei Tafeln, mit und ohne Bleiessigzusatz berechnet; bei dem spärlichen Gebrauch der letzteren geben wir nachstehend nur die erstere.

Die Berechnung mittels der nachstehenden Tabelle 23, S. 206 u. f., ist leicht ersichtlich und äußerst einfach.

Hat man z. B. bei einem Rübensaft seine Dichte = 20,2^o Bg, nach der Klärung mit ein Zehntel Volumen Bleiessig seine Drehung im Apparat mit Ventzkescher Skala = 66,6^o ermittelt, so findet man den Zuckergehalt des Saftes auf S. 212 in der mit 20,0^o Bg, als der Zahl 20,2^o am nächsten stehend überschriebenen Spalte, sowie in der für diese Dichte berechneten kleinen Zehnteltabelle nach folgendem Ansatz:

$$\begin{array}{r} 66,0^{\circ} = 17,44 \\ 0,6^{\circ} = 0,16 \\ \hline 17,60 \text{ Gew } -\% \text{ Zucker} \end{array}$$

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 einem Maßkolben ab, welcher eine Marke von 110 ccm trägt, setzt so viel 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 23 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 (s. u.), kommen auch hier zur Geltung, wo gegen das

¹⁾ Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1880, S. 899 und 900.

Tabelle 23
 (Fort)
 Mit $\frac{1}{10}$ Volumen

Grade Balling von 0,5 bis 12,0		Grade am Polari- meter	Grade 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
		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
		20	5,49	5,48	5,46	5,45	5,44	5,43	5,42	5,41	5,40
0,1 ⁰	0,03	21	5,76	5,75	5,74	5,73	5,71	5,70	5,69	5,68	5,67
0,2	0,05	22	6,03	6,03	6,01	6,00	5,99	5,97	5,96	5,95	5,94
0,3	0,08	23	6,31	6,30	6,28	6,27	6,26	6,24	6,23	6,22	6,21
0,4	0,11	24	6,58	6,57	6,56	6,54	6,53	6,52	6,50	6,49	6,48
0,5	0,13	25	6,86	6,85	6,83	6,82	6,80	6,79	6,78	6,76	6,75
0,6	0,16	26	7,13	7,12	7,10	7,09	7,07	7,06	7,05	7,03	7,02
0,7	0,19	27	7,41	7,40	7,38	7,36	7,35	7,33	7,32	7,30	7,29
0,8	0,21	28	7,68	7,67	7,65	7,63	7,62	7,60	7,59	7,57	7,56
0,9	0,24	29	7,96	7,95	7,92	7,91	7,89	7,87	7,86	7,84	7,83
		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
		39		10,68	10,66	10,64	10,61	10,59	10,57	10,55	10,53

von M. Schmitz
setzung)
Bleissigzusatz

sprechendes spezifisches Gewicht											Grade am Polari- meter
15,0 1,0613	15,5 1,0635	16,0 1,0657	16,5 1,0678	17,0 1,0700	17,5 1,0722	18,0 1,0744	18,5 1,0766	19,0 1,0788	19,5 1,0811	20,0 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	5,98	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

Tabelle 23
(Fort
Mit $\frac{1}{10}$ Volumen

Grade Balling von 11,5 bis 22,5		Grade am Polari- meter	Grade 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
0,1 ^o	0,03	40 ^o	10,93	10,91	10,89	10,86	10,84	10,82
0,2	0,05	41		11,18	11,16	11,14	11,12	11,09
0,3	0,08	42		11,46	11,43	11,41	11,39	11,36
0,4	0,11	43			11,71	11,68	11,66	11,64
		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						
Grade Balling von 23,0 bis 24,0		55						
		56						
		57						
		58						
		59						
		60						
0,1 ^o	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						

von M. Schmitz
setzung)
Bleiessigzusatz

sprechendes spezifisches Gewicht							Grade am Polari- meter
14,5 1,0592	15,0 1,0613	15,5 1,0635	16,0 1,0657	16,5 1,0678	17,0 1,0700	17,5 1,0722	
10,80	10,78	10,76	10,73	10,71	10,69	10,67	40 ^o
11,07	11,05	11,03	11,00	10,98	10,96	10,94	41
11,34	11,32	11,29	11,27	11,25	11,23	11,20	42
11,61	11,59	11,56	11,54	11,52	11,49	11,47	43
11,88	11,86	11,83	11,81	11,79	11,76	11,74	44
12,15	12,13	12,10	12,08	12,05	12,03	12,01	45
12,42	12,40	12,37	12,35	12,32	12,30	12,27	46
12,69	12,67	12,64	12,61	12,59	12,56	12,54	47
12,97	12,94	12,91	12,88	12,86	12,83	12,81	48
13,23	13,21	13,18	13,15	13,13	13,10	13,07	49
13,50	13,48	13,45	13,42	13,40	13,37	13,34	50
13,78	13,75	13,72	13,69	13,66	13,64	13,61	51
	14,02	13,99	13,96	13,93	13,90	13,88	52
	14,29	14,26	14,23	14,20	14,17	14,14	53
		14,53	14,50	14,47	14,44	14,41	54
		14,80	14,77	14,74	14,71	14,68	55
			15,03	15,00	14,97	14,94	56
			15,30	15,27	15,24	15,21	57
			15,57	15,54	15,51	15,48	58
				15,81	15,78	15,75	59
					16,05	16,01	60
					16,31	16,28	61
						16,55	62
						16,82	63
							64
							65
							66
							67
							68
							69
							70
							71
							72
							73
							74
							75
							76
							77
							78
							79
							80

Tabelle 23 von
Mit $\frac{1}{10}$ Volumen

Grade Balling von 11,5 bis 22,5		Grade am Polari- meter	Grade 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
0,1 ^o	0,03	40 ^o	10,64	10,62	10,60	10,58	10,56	10,54
0,2	0,05	41	10,91	10,89	10,87	10,85	10,82	10,80
0,3	0,08	42	11,18	11,16	11,13	11,11	11,09	11,07
0,4	0,11	43	11,45	11,42	11,40	11,38	11,35	11,33
		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
		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 ^o	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						

M. Schmitz (Schluß)

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

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 hier schnell und sicher zum Ziele.

Man bringt in das mit Sand und Glasstäbchen gemeinschaftlich gewogene Schälchen (siehe S. 243) 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 ergibt sich aus folgendem

Beispiel. 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	<u>10,230 g</u>

Nach völligem Austrocknen:

Schälchen vorher	51,735 g
,, nachher	<u>43,531 g</u>
Gewichtsverlust = Wasser	8,204 g

$$10,230 \text{ g} : 8,204 = 100 : x,$$

$$x = \begin{array}{l} 80,2\% \text{ Wasser, welche in dem Saft mitin} \\ 19,8\% \text{ festen Rückstand (Trockensubstanz)} \\ \hline = 100,0\% \end{array}$$

berechnen lassen.

Da nach der obenstehenden Zuckerbestimmung von diesen 19,8% Trockensubstanz 17,6% auf Zucker entfallen, so ergibt der Unterschied zwischen diesen beiden Zahlen den Gesamtgehalt an Nichtzucker:

17,6%	Zucker
80,2%	Wasser
2,2%	Nichtzucker
<u>100,0%</u>	

Über die Bestimmung des Wassergehalts mit dem Refraktometer siehe S. 36 u. f.

Berechnung der Reinheit

Reinheit, Reinheitsquotient oder früher kurz Quotient eines zuckerhaltigen Stoffes nennt man diejenige Zahl, welche angibt, wieviel Prozente Zucker in der Trockensubstanz vorhanden sind.

Ein Saft ist daher um so besser (reiner), je höher sein Quotient.

Zur Berechnung dieser Zahl legt man am richtigsten die gewichtsanalytische Bestimmung des Gehaltes an Trockensubstanz zugrunde und erhält auf diese Weise die „wirkliche“ Reinheit; 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] bzw. des Refraktometers als Trockensubstanz an.

Die Benutzung der auf letztere Weise gefundenen Zahlen bei der Berechnung gibt dann die „scheinbare“ Reinheit, so genannt, weil die Ermittlung der Trockensubstanz durch die 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 in anderer Weise beeinflussen als der Zucker¹⁾. Ebenso werden die Refraktometergrade durch die Nichtzuckerstoffe anders beeinflußt als durch Zucker. Unter Heranziehung der gefundenen Zahlen würde sich für den untersuchten Rübensaft berechnen:

$$19,8 \text{ (Trockensubstanz)} : 17,6 \text{ (Zucker)} = 100 : Q,$$

die wirkliche Reinheit x zu 88,9; legt man dagegen die Angabe der Ballingspindel = 20,2⁰ (S. 205) als Zahl für Trockensubstanz zugrunde, so erhält man

$$20,2 : 17,6 = 100 : Q,$$

die scheinbare Reinheit $Q = 87,1$.

Selbstverständlich ist die erstere Zahl die richtige, die letztere indessen, weil schneller zu ermitteln, die in der Praxis am meisten benutzte.

D. Bestimmung des Aschegehaltes

Man ermittelt den Aschegehalt zumeist unter Zuhilfenahme der konzentrierten Schwefelsäure. Näheres hierüber S. 267. Das Verfahren erleidet nur die durch den größeren Wassergehalt der in Frage stehenden Stoffe bedingte Abänderung, daß man zunächst auf dem Wasserbade (s. Abb. 97, S. 268) 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

¹⁾ Die wirkliche Reinheit ist stets größer als die 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.

Gewichtes, anstatt zu wägen, mit der Pipette abmessen; ist dies 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. 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 ein Zehntel des Gewichtes — 0,0056 g (s. S. 270)

Asche 0,0505 g

$$10,2030 : 0,0505 = 100 : x,$$

$$x = 0,49\% \text{ Asche.}$$

Es ergibt sich danach die Zusammensetzung des Rübensaftes wie nachstehend:

17,60 % Zucker
80,20 % Wasser
0,49 % Asche
1,71 % organischer Nichtzucker
100,00 %

Soll das „Schwefelsäureverfahren“ vermieden werden, so wird der Saft eingedampft, verkohlt, mit Wasser ausgezogen und genau nach dem unter 307 weiter hinten beschriebenen Verfahren weiter behandelt.

Durch die Messung der elektrischen Leitfähigkeit ergibt sich die Möglichkeit, den Aschengehalt von Zuckerfabrikprodukten in wenigen Minuten festzustellen. Das Prinzip dieses Verfahrens beruht darauf, daß die anorganischen Salze in gelöstem Zustande in ihre Ionen zerfallen und den elektrischen Strom leiten. Je mehr Asche vorhanden ist, um so größer wird die Leitfähigkeit oder um so geringer der Widerstand. Schon Lange¹⁾ stellte fest, daß der so auf elektrischem Wege ermittelte Aschengehalt mit dem durch Veraschung (nach dem „Schwefelsäureverfahren“) gefundenen gut übereinstimmt. Durch Tödt²⁾ wurde die Apparatur, bestehend aus einem Leitfähigkeitsgefäß sowie einer

¹⁾ Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1910, Techn. Teil S. 359 bis 381.

²⁾ Ebenda 1925, Techn. Teil S. 429 bis 439.

Wheatstoneschen Brücke mit Wechselstrom und Telephon als Nullinstrument, in eine Form gebracht, die auch dem Ungeübten gestattet, schnell und sicher elektrische Aschenbestimmungen auszuführen. Das Verfahren wird ebenfalls in der ausländischen Zuckerindustrie vielfach benutzt, so daß heute bereits eine große Anzahl von Anordnungen zur elektrischen Aschenbestimmung vorhanden sind¹⁾. Wegen Einzelheiten des Verfahrens sei hier auf die jedem Apparate beiliegende Gebrauchsanweisung hingewiesen. Es sei noch kurz erwähnt, daß die elektrische Aschenbestimmung nur die lösliche Asche angibt, während bei der chemischen Veraschung unlösliche Bestandteile die Ergebnisse stark beeinflussen können. Für Handelsanalysen (s. Rohzucker) ist die chemische Veraschung („Schwefelsäureverfahren“) vorgeschrieben.

E. Bestimmung des Invertzuckergehaltes

Zu einer Bestimmung des Reduktionsvermögens der Dünnsäfte liegt nur dann Anlaß vor, wenn diese versehentlich mit Kohlensäure oder schwefliger Säure übersättigt wurden und deshalb nicht mehr alkalisch sein sollten.

Der Diffusionsaft ist von Natur schwach sauer von organischen Säuren, und der Säuregehalt steigt, wenn Rüben verarbeitet werden, die bei ungünstiger Witterung gewachsen sind oder sich in den Mieten schon zersetzt haben. Hierbei kann Saccharose invertiert werden, und bei der Reduktionsbestimmung wird man, mangels Kenntnis von der etwaigen Einwirkung anderer Stoffe auf die Fehlingsche Lösung, die Kupferausscheidung auf Invertzucker allein beziehen und berechnen müssen.

Man begnügt sich deshalb auch in der Regel hierbei mit einer Prüfung, die nur eine Schätzung des Reduktionsvermögens zuläßt. In einem 100–110-cm-Kölbchen werden 100 ccm des Saftes mit Bleiessig versetzt²⁾, zu 110 ccm aufgefüllt, gemischt und gefiltert. Vom Filtrat werden 10,0 ccm in einem Proberohr mit 1 ccm Kupfersulfatlösung und 1 ccm Seignettesalz-Natronlauge 2 Minuten gekocht oder $2\frac{1}{2}$ Minuten in siedendes Wasser getaucht, dann sofort abgekühlt. Ist die klare Flüssigkeit noch blau, so enthält der Saft weniger als 0,11 % Invertzucker. Andernfalls vermischt man 10,0 ccm Saft mit 3, 4, 5 und mehr Kubikzentimetern Fehlingscher Lösung und erhitzt, um die Grenze zu erkennen, bei welcher noch Kupfer in der Lösung bleibt. Am einfachsten erkennt man dies dadurch, daß man zu den vollständig abgekühlten Mischungen etwa 10 Tropfen Rhodan-Jodkaliumlösung, dann verdünnte Schwefelsäure und Stärkelösung zusetzt. Blaufärbung zeigt einen Kupferrest in der Lösung an. Auch kann man der Mischung vor dem Kochen einen Tropfen Methylenblaulösung (s. S. 143) zusetzen und beobachten, in

¹⁾ Facts about Sugar 1926, S. 1158; Zeitschr. Zuckerind. Tschechoslowak. Rep. 1926/27, S. 205 und 603.

²⁾ Bleiacetat würde nicht gründlich genug wirken; durch die Säuren des Rohsaftes wird der Bleiessig zum Teil neutral gemacht.

welchem von den Gläsern die Bläuung noch bestehen bleibt. Die Proben können mit weiterer Unterteilung der Fehlingschen Lösung, z. B. mit 1,2, 1,4 usw. ccm fortgesetzt werden. Bei der Berechnung ist anzunehmen, daß 1 ccm Fehlingscher Lösung 5 mg Invertzucker entspricht.

Soll die Bestimmung ganz genau durchgeführt werden, so ist auf Grund dieser vorläufigen Prüfung zu ermitteln, wieviel Saft für 50 oder 20 ccm Fehlingscher Lösung verwendet werden kann, ohne die Grenze der Kupferausscheidung zu überschreiten. Hiernach ist dann die Gewichtsbestimmung des Kupfers oder die Restmessung in der S. 151 bis 169 angegebenen Weise durchzuführen. Bei der Benutzung der Reduktionstafeln ist der Saccharosegehalt der Säfte zu berücksichtigen und schon bei der Wahl der Einwaage darauf zu sehen, daß möglichst eine runde Grammmzahl Saccharose in der Kochmischung vorhanden ist.

Beispiel. 10,0 ccm des geklärten Saftes entfärbten 1,4 ccm Fehlingsche Lösung; dagegen blieb bei 1,6 ccm etwas Kupfer in der Lösung. Mithin waren etwa $1,5 \times 5 \text{ mg} = 7,5 \text{ mg}$ Invertzucker in $10,0 \times \frac{100}{110} = 9,1 \text{ ccm}$, also etwa $\frac{7,5 \times 1000}{9,1} = 825 \text{ mg}$ Invertzucker im Liter Saft vorhanden. Zur genauen Feststellung des Gehaltes wurden 20 ccm des geklärten Saftes, nachdem der Kalk durch etwas zerriebenes Kaliumoxalat ausgefällt worden war, mit 20 ccm Fehlingscher Lösung gekocht, und der Kupferrest wurde nach dem Rhodan-Jodkaliumverfahren bestimmt:

Kupfertiter	19,9 ccm Th
Restkupfer	14,9 „ „
Verbrauch	<u>5,0 ccm Th</u>

Der Saft enthielt 11% Saccharose, mithin waren in $20 \times \frac{100}{110} = 18,2 \text{ ccm}$ Saft 2,0 g Saccharose enthalten. Hiernach entsprechen 5,0 ccm Thiosulfatlösung 16,4 mg Invertzucker (s. Tabelle 20, Spalte 5 für 2 g Saccharose), und der Gehalt des Saftes im Liter beträgt $\frac{16,4 \times 1000}{18,2} = 900 \text{ mg}$ Invertzucker.

F. Bestimmung der Farbe

Die Ausführung dieser Untersuchung s. unter 8 F, S. 271.

Auch hier bezieht man am besten die gefundenen Zahlen auf 100 Gewichtsteile reinen Zuckers, indem man zugleich die Zuckerbestimmung der betreffenden Flüssigkeit ausführt. Bei der Berechnung ist das spezifische Gewicht des Saftes zu berücksichtigen, d. h. man muß von dem Zuckergehalt in 100 ccm und nicht von dem Zuckergehalt in 100 g ausgehen.

Man kann indessen die Farbe auch auf die Aräometeranzeige der geprüften Flüssigkeit beziehen, muß dann aber bei Bestimmungen, welche

miteinander verglichen werden sollten, 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 Gewichtsteile reinen Zuckers oder auf Grade Balling bezieht.

G. Bestimmung des Säuregrades und der Koagulierbarkeit (Rohsaft)

Der Rohsaft reagiert ebenso wie die Ablaufwässer von der Diffusion sowie die Preßwässer sauer.

Die Azidität wird wie die Alkalität (s. unter H) in Prozenten Kalk ausgedrückt. Als Indikator verwendet man Phenolphthalein. Da Phenolphthalein bereits gegen Kohlensäure reagiert, darf man zum Verdünnen des dunklen Rohsaftes nur Phenolphthalein-Neutralwasser (dessen Bereitung s. 8 H 2) verwenden. Zum Titrieren verwendet man eine $n/28$ Natronlauge, von der 1 ccm 0,001 g CaO entspricht. Nach der Anweisung für einheitliche Betriebsuntersuchungen verdünnt man 25 ccm Rohsaft mit so viel Phenolphthalein-Neutralwasser, daß der Farbumschlag gut zu erkennen ist, und titriert mit $n/28$ Lauge. Das Resultat wird in Gramm CaO auf 100 ccm Saft angegeben.

Unter Koagulierbarkeit versteht man die Menge der in schwach essigsaurer Lösung bei 80 bis 85° ausflockbaren Substanzen in Volumprozenten.

Für die Bestimmung der Koagulierbarkeit werden 25 ccm Rohsaft mit 3 Tropfen Eisessig in einem graduierten Reagenzglas von ungefähr 18 mm lichtem Durchmesser in einem Wasserbade von 80 bis 85° C 3 Minuten erwärmt und sodann 3 Stunden im Zimmer stehengelassen. Das Volumen des Niederschlags wird in Kubikzentimetern abgelesen und mit 4 multipliziert.

H. Bestimmung der Alkalität und Messung der Wasserstoffionenkonzentration

Die Alkalität wird in der Zuckerindustrie, wie schon unter G erwähnt, in Prozenten Kalk (CaO) ausgedrückt, obwohl die Alkalität der Säfte nicht allein durch CaO bedingt ist (s. auch unter I, Über die natürliche Alkalität). Da das Äquivalentgewicht für CaO 28 beträgt, verwendet man Probesäuren, welche $n/2,8$ bzw. $n/28$ oder $n/280$ sind.

Von der $n/2,8$ Probesäure entspricht 1 ccm 0,01 g CaO (1 Liter: 10 g CaO).
Von der $n/28$ Probesäure entspricht 1 ccm 0,001 g CaO (1 Liter: 1 g CaO).
Von der $n/280$ Probesäure entspricht 1 ccm 0,0001 g CaO (1 Liter: 0,1 g CaO).
Zum Titrieren des geschiedenen, unfiltrierten Saftes¹⁾ verwendet man $n/2,8$

¹⁾ Die Bestimmung der Alkalität des geschiedenen ungesättigten Saftes sollte nur im unfiltrierten Saft ausgeführt werden, da sich die Alkalität des vorher filtrierten Saftes mit der Temperatur ändert.

Probesäure, für den Saft der ersten Saturation (filtriert) $n/2,8$ oder $n/28$ Säure, für den Saft der zweiten Saturation (filtriert) $n/28$ Säure¹⁾. Die Bestimmung der Alkalität des Saftes der ersten und zweiten Saturation wird im Betriebe und im Laboratorium ausgeführt. Die Untersuchung im Betriebe geschieht zu dem Zweck, die Säfte auf die richtige Alkalität herunterzusaturieren, während die Untersuchung im Laboratorium der Kontrolle des Betriebes dient.

Da die Untersuchungen in der Fabrik in heißen Flüssigkeiten vorgenommen werden, im Laboratorium dagegen fast immer nach erfolgter Abkühlung, so berücksichtigt man, daß die Temperaturverhältnisse die Reaktion gegen Ende des Titrierens beeinflussen, beide Bestimmungen also nicht ohne weiteres vergleichbar sind.

Als Indikator benutzt man am besten wieder Phenolphthalein, verwendet 10 ccm Saft und verdünnt diese, wenn nötig, mit neutralisiertem Wasser (S. 219 und 277) so weit, daß der Farbumschlag gut erkennbar ist.

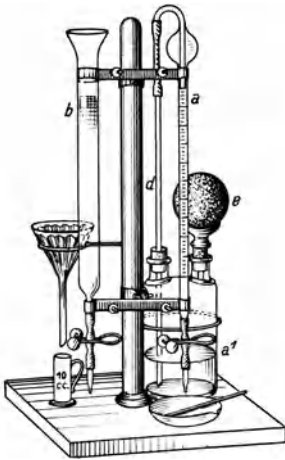


Abb. 82. Titriervorrichtung

Die Saturation pflegt man nach der durch Titrieren gefundenen Alkalität zu regeln und 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 Abb. 82.

Man gibt dem Arbeiter eine $n/2,8$ bzw. $n/28$ Probesäure, deren Gehalt so gestellt ist, daß 1,0 ccm von ihr 0,01 bzw. 0,001 g Ätzkalk anzeigt, wodurch die Berechnung erheblich vereinfacht wird. Bei Anwendung von 10 ccm Saft gibt dann die Zahl der verbrauchten Kubikzentimeter Säure sofort die gesuchte Alkalität in Zehntel- bzw. Hundertstelvolumprozenten Ätzkalk an.

Gebraucht man z. B. zu 10,0 ccm Saft von der ersten Saturation 1,4 ccm $n/2,8$ Säure, so besitzt er eine Kalkalkalität von 0,14%²⁾.

¹⁾ Zur Bestimmung der Alkalität des geschiedenen unfiltrierten Saftes verwendet man $n/2,8$ Salzsäure, in den übrigen Fällen $n/2,8$ bzw. $n/28$ Schwefelsäure.

²⁾ Man stellt eine $n/2,8$ 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,

$$280,0 : 2,80 = 1,0 : x, \quad x = 0,01 \text{ g Kalk.}$$

Bei Mehrbedarf verdünnt man 10 Liter Normalsäure mit 18 Liter Wasser.

Bei der zweiten oder dritten Saturation, wo die Alkalität bereits wesentlich — auf 0,04 bis 0,02% — heruntergebracht worden ist, gibt man dem Arbeiter stets eine $n/28$ Säure¹⁾, von welcher also 1,0 ccm = 0,001 g Ätzkalk entspricht. Hier zeigt die Zahl der verbrauchten Kubikzentimeter bei 10,0 ccm Saft also Hundertstelvolumprozent Ätzkalk an.

Der Titrierapparat Abb. 82 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 Nullpunkt 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 Nullpunkt 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 Null 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 Phenolphthalein aus der Quetschhahnbürette *b* hinzu und titriert in üblicher Weise bis zum dauernden Verschwinden der roten Färbung.

Wenn man bei der Herstellung der Probesäure einen kleinen Teil des Verdünnungswassers durch alkoholische Lösung von Phenolphthalein 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.

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%, 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

¹⁾ Man stellt eine $n/28$ Probesäure durch Verdünnung von 100 ccm Normal-säure mit 2700 ccm Wasser her, in größerer Menge durch Zusammenmischen von 1,0 Liter Normal-säure und 27 Liter Wasser.

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.

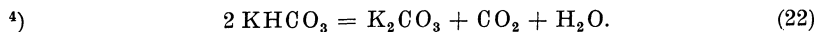
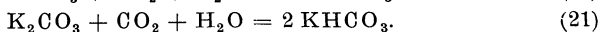
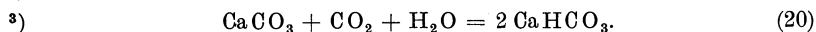
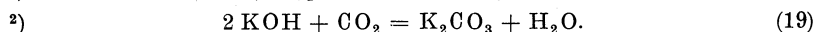
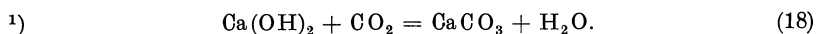
Die Alkalität des filtrierten Saftes nach der ersten Saturation hängt in erster Linie von Ätzkalk und Ätzalkalien ab, während die Alkalität nach der zweiten Saturation durch kohlen saure Alkalien bedingt ist. Die kohlen sauren Alkalien verbrauchen bei Phenolphthalein als Indikator nur die Hälfte Säure wie die Ätzalkalien, was jedoch bei der gewöhnlichen Alkalitätsbestimmung nicht berücksichtigt wird.

Bei richtig ausgeführter Endsaturation (s. unter K) muß der freie Kalk, d. h. der aus dem Saft der ersten Saturation stammende freie Ätzkalk durch Kohlensäure vollständig ausgefällt werden. Der noch vorhandene Kalk nach richtig ausgeführter Endsaturation stammt nur aus löslichen Kalksalzen, wird also bei der Alkalitätsbestimmung nicht angezeigt.

Durch richtig ausgeführte Saturation mit Kohlensäure wird der größere Teil des freien Ätzkalks in der Form des in heißer Zuckerlösung unlöslichen Calciumcarbonats¹⁾ wieder abgeschieden, die Hydroxyde der Alkalien ebenfalls in Carbonate²⁾ verwandelt, welche aber als löslich im Saft verbleiben. Wird die Saturation zu lange fortgesetzt, der Saft „übersaturiert“, so werden die genannten Carbonate in Bicarbonate verwandelt³⁾, welche, wenn die Temperatur nicht sehr hoch ist, als solche im Saft gelöst bleiben. Ein solcher übersaturierter Saft wird neutrale oder sehr schwache Reaktion gegen Phenolphthalein zeigen; wird er zum Sieden erhitzt, so werden die Bicarbonate unter Abgabe von Kohlensäure wieder in einfache Carbonate verwandelt⁴⁾ und die Alkalität des Saftes gegen Phenolphthalein steigt.

Man kann nun durch eine Nachsaturation im Laboratorium prüfen, ob eine Übersaturation des Saftes stattgefunden hat. Entsteht dabei in dem saturierten und filtrierten heißen Dünnsaft noch ein Niederschlag von Calciumcarbonat, so war nicht übersaturiert; ist der Niederschlag sehr stark, so war zu wenig saturiert; entsteht ein solcher Niederschlag nicht mehr und steigt die Alkalität nach nochmaligem Aufkochen und Wiedererkalten, so liegt Übersaturation vor.

Neben der Alkalitätsbestimmung wird neuerdings auch die Messung der Wasserstoffionenkonzentration benutzt. Unter Wasserstoffionenkonzentration versteht man die Anzahl von Wasserstoffionen in 1 Liter. Reines destilliertes



Wasser ist zu einem geringen Grade in Ionen dissoziiert, und zwar sind in 1 Liter destillierten Wassers $1/10^7 = 10^{-7}$ Grammionen Wasserstoff und ebenso viele Grammionen OH vorhanden. Das Produkt der H- und OH-Ionen ist nach dem Massenwirkungsgesetz bei gleichbleibender Temperatur immer konstant $= 10^{-14}$. Man drückt nun die Wasserstoffionenkonzentration nicht als solche, sondern durch ihren negativen Exponenten aus und nennt diese Zahl die p_H -Zahl. Für eine Wasserstoffionenkonzentration von 10^{-7} schreibt man also $p_H = 7$.

Für eine n/10 Salzsäure beträgt die Wasserstoffionenkonzentration 10^{-1} oder $p_H = 1$, die Hydroxylionenkonzentration daher nach dem Massenwirkungsgesetz 10^{-13} .

Andererseits beträgt die Wasserstoffionenkonzentration einer n/10 Lauge 10^{-13} oder $p_H = 13$ bzw. die OH-Ionenkonzentration 10^{-1} .

Hieraus ergibt sich, daß eine Flüssigkeit von $p_H = 7$ neutral reagiert; ist $p_H < 7$, reagiert die Flüssigkeit sauer, ist $p_H > 7$, reagiert die Flüssigkeit alkalisch.

Auf weitere Einzelheiten kann hier nicht eingegangen werden. Der Unterschied zwischen Alkalität und p_H -Wert ergibt sich ohne weiteres aus folgendem Beispiel:

10 ccm einer n/10 Salzsäure und 10 ccm einer n/10 Essigsäure verbrauchen bei der Titration je 10 ccm n/10 Natronlauge. Trotzdem ist aber die n/10 Salzsäure etwa 50mal so stark (z. B. invertiert sie etwa 50mal so stark) als die n/10 Essigsäure. Dieser Unterschied wird durch die Wasserstoffionenkonzentration ausgedrückt, welche für die Stärke einer Säure bzw. einer Base maßgebend ist. Man bezeichnet daher vielfach den p_H -Wert als „aktuelle“ Azidität bzw. Alkalität.

Die einfachste praktische Anwendung der p_H -Messung in der Zuckerindustrie besteht in der Benutzung von Indikatorpapieren, welche in den Saft gehalten werden und durch den Farbton den p_H -Wert anzeigen. Bei der ersten und zweiten Saturation werden derartige Papiere, die mit geeigneten Indikatoren getränkt sind, vielfach benutzt. In einem Nachtrag der Anweisung für einheitliche Betriebsuntersuchungen in Rohzuckerfabriken, 2. Ausgabe, werden folgende drei Indikatorpapiere¹⁾ für die Bestimmung des Endpunktes der Saturation empfohlen.

¹⁾ Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1925, Techn. Teil S. 65ff. Die neuen Papiere unterscheiden sich von den seit langer Zeit bekannten, mit Phenolphthalein getränkten Saturationspapieren in drei Punkten:

1. Die neuen Papiere zeigen nicht die Alkalität, sondern die Wasserstoffionenkonzentration an, was nach Anmerkung 2 als wesentlicher Vorzug anzusehen ist.
2. Die Einwirkungsdauer der zu messenden Säfte hat keinen Einfluß.
3. Der Meßbereich der Papiere ist ziemlich ausgedehnt im Vergleich zu den eingestellten Phenolphthaleinpapieren, die nur ein sehr beschränktes Umschlagsgebiet besitzen.

Die Papiere sind zu beziehen durch die Firma Ströhlein & Co., Braunschweig 24, Industriehof (vormals Frühling & Schulz).

1. Saturation, Thymolphthaleinpapier

Dunkelblaue Färbung = zu hohe Alkalität (über 0,1% CaO)¹;
 hellblaue Färbung = richtige Alkalität (0,06 bis etwa 0,1 % CaO);
 weiße Färbung = zu niedrige Alkalität (unter 0,06 % CaO).

2. Saturation, Thymolblauapapier

Dunkelblaue Färbung = zu hohe Alkalität (über 0,03% CaO);
 hellblaue Färbung = richtige Alkalität (0,01 bis etwa 0,025 % CaO);
 weiße Färbung = zu niedrige Alkalität (unter 0,01 % CaO).

3. Schwefelung, Kresolrotpapier²)

Dunkelrote Färbung = zu hohe Alkalität (etwa 0,007 bis 0,01% CaO);
 hellrote Färbung = richtige Alkalität (etwa 0,005% CaO bis phenolphthaleinneutral);
 hellgelbe Färbung = zu niedrige Alkalität (phenolphthaleinneutral bis phenolphthaleinsauer).

Gegenüber der Alkalitätsbestimmung hat die p_H -Messung immer dann Vorteile, wenn es sich um die Erkennung der Inversionsgefahr handelt. Die Abhängigkeit der Inversion vom p_H -Wert und der Temperatur wurde von Spengler und Tödt durch ein Kurvensystem dargestellt, welches die in einer bestimmten Zeit zu erwartende Inversionsgefahr direkt abzulesen gestattet, wenn die Temperatur und der p_H -Wert des betreffenden Produktes bekannt ist³). Ein Ersatz der bisher üblichen Alkalitätsbestimmung von Rohzuckern und Melassen (s. diese) durch eine p_H -Messung würde gleichzeitig eine Vereinfachung der Methode und ein sichereres und im Hinblick auf die Inversionsgefahr zweckmäßigeres Urteil liefern. Für diesen Fall ist die von Tödt⁴) ausgearbeitete Tüpfelmethode geeignet, bei welcher das zu messende Produkt in der Vertiefung einer Tüpfelplatte mit einem Indikatortropfen

¹) Die Alkalitätszahlen sind deswegen in Klammern gesetzt, weil die durch die Saturationspapiere gemessene Wasserstoffionenkonzentration nicht identisch ist mit der Alkalität. Beide Größen laufen annähernd parallel. Der Unterschied besteht im wesentlichen darin, daß durch die Wasserstoffionenkonzentration die gute Filtrierbarkeit der Säfte und Ausflockung der Verunreinigungen genauer angezeigt wird als durch die Alkalität. Über eingehende praktische und theoretische Bestätigungen dieser Behauptung siehe die S. 223 unter 1. genannte Arbeit, weiterhin Die Deutsche Zuckerindustrie, Jg. 49, S. 1283 und 1377 (1924); Zentralbl. f. d. Zuckerind., Jg. 33, S. 1041 (1925).

²) Bei den in Deutschland meist üblichen hohen Dicksaftalkalitäten läßt sich das Kresolrotpapier nicht verwenden (siehe die S. 223 unter 1. erwähnte Arbeit, S. 71). In der Tschechoslowakei und Holland werden vielfach die Dicksäfte bis etwa zur Phenolphthaleinneutralität geschwefelt, so daß der Verlauf der Schwefelung mit Kresolrotpapier verfolgt werden kann.

³) Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1928, Techn. Teil S. 393 bis 405; siehe auch Abb. 3, S. 26.

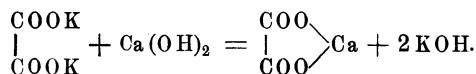
⁴) Ebenda 1926, Techn. Teil S. 494 bis 509.

versetzt wird. Aus dem hierbei entstehenden Farbton ergibt sich durch Vergleich mit Farbtafeln der p_H -Wert. Wegen weiterer Einzelheiten kann hier nur auf die Originalabhandlungen verwiesen werden.

I. Bestimmung der natürlichen Alkalität. Theoretische und praktische natürliche Restalkalität

Unter natürlicher Alkalität verstehen wir die Alkalität, welche durch die Anwesenheit von Ätzkali oder Ätznatron bedingt ist. Sie entsteht bei der Scheidung durch Umsetzung der im Rohsaft vorhandenen Alkalisalze solcher Säuren, deren Kalksalze unlöslich oder schwer löslich sind.

Beispiel:



Das Vorhandensein der natürlichen Alkalität ist für den praktischen Betrieb von großer Bedeutung, da die Menge der Steinansätze im umgekehrten Verhältnis zu der Höhe der natürlichen Alkalität steht, d. h. je höher die natürliche Alkalität, um so geringer werden bei richtiger Saturationsweise die Steinansätze. Die Bestimmung der natürlichen Alkalität hat für den Betrieb kaum praktische Bedeutung; viel wichtiger ist es für den Techniker, zu wissen, wie hoch die praktische natürliche Restalkalität ist. Zur Erläuterung des Begriffes der praktischen natürlichen Restalkalität ist es zunächst notwendig, den Begriff der theoretischen natürlichen Restalkalität zu erläutern. Unter theoretischer natürlicher Restalkalität versteht man diejenige natürliche Alkalität, welche in dem Fall übrigbleiben würde, wenn sich die vorhandenen kohlen-sauren oder schweflig-sauren Alkalien nach der zweiten Saturation mit den in den Säften anwesenden Kalksalzen vollkommen umgesetzt hätten. Diese Umsetzung tritt jedoch in Wirklichkeit nicht quantitativ ein, vielmehr ist die merkwürdige Tatsache festzustellen, daß die Umsetzung nur zum Teil verläuft, so daß die in Form von kohlen-sauren bzw. schweflig-sauren Salzen vorhandenen Alkalien neben Kalksalzen bestehen. Die nach der unvollkommenen Umsetzung zwischen den kohlen-sauren und schweflig-sauren Alkalien verbleibende Alkalität nennen wir die praktische natürliche Restalkalität. Wie aus dem Vorhergesagten ersichtlich, ist die praktische natürliche Restalkalität stets höher als die theoretische natürliche Restalkalität.

Arbeitsvorschrift für die Bestimmung der theoretischen und der praktischen natürlichen Restalkalität¹⁾

500 ccm Saft aus den Rinnen der ersten Filterpressen werden (im Erlenmeyerkolben) auf offener Flamme zum Sieden gebracht, heiß filtriert und abgekühlt. Davon für A 110 ccm, für B 300 ccm.

¹⁾ Spengler und Brendel, Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1927, Techn. Teil S. 801 und 1928, Techn. Teil S. 323.

A. a) 100 ccm Saft werden mit $n/5$ HCl unter Zusatz von Phenolphthalein titriert. Zum Schluß öfter Phenolphthalein zutropfen lassen. Verbraucht z. B. $18,0 \text{ ccm} \times 0,0056 = 0,101\%$ Gesamtkalkalität (als Ca O gerechnet).

b) 10 ccm Saft werden in der Schüttelflasche mit destilliertem Wasser auf 100 ccm verdünnt, mit 3 Tropfen Ammoniak versetzt und mit Seifenlösung titriert¹⁾ (s. S. 229). Verbraucht z. B. 8,1 ccm — 0,1 ccm für Schaumbildung = 8,0 ccm, die 0,0078 Gesamtkalkgehalt für 10 ccm Saft oder 0,078 für 100 ccm Saft entsprechen, daher theoretische natürliche Restalkalität $0,101 - 0,078 = 0,023\%$ (als Ca O gerechnet).

B. Zu 300 ccm des aufgekochten und abgekühlten Saftes werden entsprechend A a) $3 \times 18 = 54$ ccm $n/5$ HCl zugesetzt und zu dieser Lösung dieselbe Anzahl Kubikzentimeter, also in diesem Falle 54 ccm $n/5$ Na_2CO_3 hinzugefügt, im Erlenmeyerkolben mit Rückflußkühler auf offener Flamme zum Sieden gebracht und 3 Minuten im Sieden erhalten, heiß filtriert und abgekühlt. Davon 200 ccm für a) und 100 ccm für b).

a) 200 ccm mit $n/28$ HCl titriert (Phenolphthalein). Verbraucht 19,8 ccm, daher für $300 + 54 + 54 = 408$ ccm 40,4. Weil hier Na_2CO_3 titriert wurde unter Anwendung von Phenolphthalein, so ist das Resultat zu verdoppeln, also $40,4 \times 2 = 80,8$ ccm, die sich auf 300 ccm Saft beziehen, auf 100 ccm Saft also $\frac{80,8}{3} = 26,7 \times 0,001 = 0,027\%$ praktische natürliche Restalkalität (als Ca O gerechnet).

b) 100 ccm mit Seifenlösung titriert (s. S. 229). Verbraucht 3,4 — 0,1 für Schaumbildung = 3,3 ccm Seifenlösung, entspricht 3,0 mg Ca O. Für $300 + 54 + 54 = 408$ ccm Saft daher 12,24 mg Ca O, stammend aus 300 ccm Saft. Also für 100 ccm Saft $\frac{12,24}{3} = 4$ mg Ca O = 0,004% Restkalkgehalt.

Es sei hier erwähnt, daß neuerdings von Düwell und Solon²⁾ ein sehr einfaches Verfahren zur Bestimmung der natürlichen praktischen Restalkalität sowie des Restkalkgehaltes in Vorschlag gebracht worden ist, das jedoch noch andererseits nachgeprüft werden müßte. Das Verfahren besteht im folgenden:

205 ccm heißer Saft von den ersten Pressen werden im Erlenmeyerkolben von 600 ccm Inhalt mit einigen Tropfen Phenolphthalein (1 : 100) versetzt und in die Lösung unter geringer Erwärmung so lange Kohlensäure aus der Fabrikkohlendureitung eingeleitet, bis die Rotfärbung eben verschwindet. Es empfiehlt sich, das Saturationsgas zuerst durch eine Waschflasche mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung zu leiten, um etwa vorhandenen Schwefelwasserstoff zu oxydieren. Dem entfärbten Saft werden 50 ccm destilliertes Wasser zugesetzt und 6 Minuten auf offener Flamme aufgekocht.

¹⁾ Spengler und Brendel, Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1928, Techn. Teil S. 184 und Nachtrag ebenda 1928, Techn. Teil S. 733 unter Versuch 1.

²⁾ Deutsch. Zuckerind. 1929, S. 237.

Der Saft wird durch ein schnell filtrierendes Filter filtriert, nachgewaschen, abgekühlt und quantitativ in ein Literbecherglas (breite Form) gebracht. Die Restalkalität der gesamten Flüssigkeit wird dann mit $\frac{1}{5}$ n-HCl zurücktitriert. In 50 ccm des neutralisierten Saftes wird der Kalkgehalt mit Seifenlösung bestimmt, die restliche Flüssigkeitsmenge durch Ausmessen (Meßzylinder) ermittelt und der Restkalkgehalt berechnet.

Beispiel:

Praktische natürliche Restalkalität

Bei der Rücktitration der gesamten Flüssigkeitsmenge wurden 7,0 ccm $\frac{n}{5}$ HCl verbraucht.

Also 7 ccm $\frac{n}{5}$ HCl entsprechen 0,0056 . 7 % Ca O; da von 200 ccm Flüssigkeit ausgegangen wurde, muß noch durch 2 dividiert, andererseits mit 2 multipliziert werden, da die Alkalität durch Phenolphthalein nur zur Hälfte angezeigt wird, also $\frac{0,0056 \cdot 7 \cdot 2}{2}$. Die natürliche Restalkalität beträgt also 0,0392 % (als Ca O gerechnet).

K. Bestimmung der optimalen Alkalität

Unter optimaler Alkalität versteht man diejenige Alkalität, bei welcher der Gehalt der Kalksalze in den Säften am kleinsten ist, d. h. bei welcher die Entkalkung der Säfte den höchstmöglichen (optimalen) Grad erreicht hat. Zur Erläuterung des Begriffes müssen wir einige Betrachtungen über die Vorgänge bei der Saturation anstellen. Bei der Saturation wird praktisch zunächst der Kalk allein durch das Saturationsgas angegriffen, indem sich unlöslicher kohlenaurer Kalk bildet. Sobald der freie Ätzkalk praktisch vollkommen ausgefällt ist, verbinden sich die Saturationsgase (kohlenaurer bzw. schwefligsaure) mit den vorhandenen freien Alkalien zu kohlenaurer bzw. schwefligsauren Alkalien. Diese wirken nun wiederum auf die Kalksalze ein und fällen sie mehr oder weniger weitgehend aus. Als optimale Alkalität ergibt sich derjenige Zustand, bei welchem die vorhandenen Alkalien durch die Saturationsgase in die entsprechenden kohlenaurer oder schwefligsauren Alkalien umgewandelt sind. Hat man nicht genügend weit saturiert, so daß noch neben den kohlenaurer bzw. schwefligsauren Alkalien freie Ätzalkalien vorhanden sind, so kann die Ausfällung der Kalksalze nicht optimal genannt werden, da bekanntlich die freien Alkalien sich nicht mit den Kalksalzen umsetzen. Hat man andererseits die Saturation zu weit getrieben, so daß ein Teil der kohlenaurer oder schwefligsauren Alkalien in die entsprechenden Bicarbonate oder Bisulfite umgewandelt ist, so ist eine weitere Ausfällung der Kalksalze in diesem Falle nicht möglich. Der Grund hierfür liegt in der Tatsache, daß sich auch die Bicarbonate oder Bisulfite nicht mit Kalksalzen umsetzen, da Calciumbicarbonat und Calciumbisulfid eine beachtliche Löslichkeit in den Säften besitzen.

Daraus ergibt sich, wie schon vorstehend erwähnt, daß die optimale Alkalität dann erreicht wird, wenn die Ätzalkalien des Saftes durch das Sättigungs-gas gerade in die neutralen Carbonate oder Sulfite umgewandelt worden sind.

Zur Erkennung des Zustandes der optimalen Alkalität bedient man sich des Weges, den Spengler und Brendel seinerzeit angegeben haben und der seitdem in der Praxis mit Erfolg angewendet wird¹⁾. Dieser besteht darin, daß man eine Sättigungspfanne bis ins Säuregebiet heruntersättigt, während dieser Zeit möglichst oft Proben entnimmt und diese auf Alkalität und Kalkgehalt untersucht. Diejenige Alkalität, bei welcher am wenigsten Kalk vorhanden ist, gilt als die optimale und muß im Betrieb innegehalten werden.

Auch kann dieser Versuch in der Weise ausgeführt werden, daß die Sättigung mit Kohlensäure in einem Eimer mit Saft, dessen hohe Temperatur erhalten werden muß, vorgenommen wird.

In Fabriken, in denen die Bestimmung der natürlichen Alkalität regelmäßig und oft im Laboratorium ausgeführt wird, kann bei reiner Kohlensäure-sättigung und Endsättigung mit Schlußschweflung die optimale Alkalität einfach von ersterer abgeleitet werden, da man die optimale Alkalität halb so hoch ermittelt wie die praktische natürliche Restalkalität (bei Phenolphthalein als Indikator, worauf Solon aufmerksam gemacht hat²⁾). Der Grund hierfür liegt darin, daß im Betrieb bei der Titration der Säfte nicht berücksichtigt wird, daß bei der optimalen Alkalität die Alkalien als Carbonate vorliegen und daher der Betrag der verbrauchten Menge Probesäure nicht verdoppelt wird, wie es bei der Bestimmung der praktischen natürlichen Restalkalität geschieht.

Schließlich sei noch das von Spengler und Brendel³⁾ in Vorschlag gebrachte Verfahren zur Erkennung der optimalen Alkalität mittels CaCl_2 erwähnt.

Für den praktischen Betrieb gestaltet sich die Anwendung dieser Methode wie folgt: Der Arbeiter entnimmt der meist kontinuierlich betriebenen Sättigung eine Saftprobe. Davon werden ungefähr 25 ccm, ohne diese zu filtrieren oder genau abzumessen, in ein kleines Standgläschen gegossen. Zu dieser noch heißen Probe setzt man 5 Tropfen Phenolphthaleinlösung 1 : 100 und 5 Tropfen einer CaCl_2 -Lösung (etwa 15 g in 100 ccm) und beobachtet nach Umschwenken des Gläschens nach etwa $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Minute die Färbung. Ist diese schwach schmutziggroß, so ist richtig sättigt, ist sie gelblich, dann wird das CO_2 -Ventil gedrosselt, tritt eine deutliche Rosa- oder Rotfärbung ein, muß das Ventil etwas mehr geöffnet werden. Beim Zusatz der Phenolphthalein- und der CaCl_2 -Lösung bedient man sich mit Vorteil einer Tropfröhre mit Gummibällchen, wie man solche in der Apotheke für Augentropfen erhält. Diese Methode hat sich auch schon in der Praxis mehrfach bewährt.

¹⁾ Schlosser, Zentralbl. Zuckerind. 1928, S. 463.

²⁾ Ebenda 1928, S. 766.

³⁾ Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1929, Techn. Teil S. 39.

L. Bestimmung des Kalkgehaltes

Die bequemste und schnellste Methode der Bestimmung des Gesamtkalks ist die Titration mit Seifenlösung. Die Methode beruht darauf, daß kalk- und magnesiumhaltige Flüssigkeiten mit einer alkoholischen Seifenlösung titriert werden. Das fettsaure Kalium der Seife setzt sich mit den Erdalkalien um, wobei sich schwerlösliche fettsaure Erdalkalien abscheiden. Sobald die Zersetzung vollständig ist, entsteht bei einem geringen Überschuß an Seifenlösung durch Schütteln ein Schaum, welcher längere Zeit bestehen bleibt. Ursprünglich wurde die Methode nur zur Bestimmung des Calciums und Magnesiums im Wasser, also zur Bestimmung der Härte des Wassers benutzt (s. Abschnitt Wasser, S. 380). Erst später fand die Methode auch Anwendung zur Bestimmung des Kalkgehalts (nicht der Alkalität) der Zuckerfabrikprodukte.

Die Seifenlösungen werden in verschiedener Stärke in Anwendung gebracht. Wir empfehlen eine Lösung, von welcher 10 ccm 0,01 g CaO anzeigen. Solche Lösung wurde zuerst von Pellet in Vorschlag gebracht¹⁾. Die Bereitung der Seifenlösung findet sich im Anhang beschrieben (S. 530).

Was die Titration selbst anbetrifft, so findet man darüber meist die Vorschrift, daß der Zusatz von Seifenlösung so lange zu erfolgen habe, bis ein mindestens 1 cm dicker Schaum entsteht, der sich etwa 5 Minuten hält. Es ist selbstverständlich gleichgültig, welcher Kennzeichen man sich für die Endreaktion bedient. Hauptsache ist nur, daß dieselben Kennzeichen sowohl bei der Titerstellung der Seifenlösung als auch bei der eigentlichen Titration in Anwendung kommen. Setzt man Seifenlösung zu der zu titrierenden Lösung hinzu, so verschwindet anfangs der Schaum sofort. Hat man sich etwa bis auf $\frac{1}{2}$ ccm dem Endpunkt genähert, so verschwindet der Schaum langsamer. Bei weiterem Zusatz entsteht eine Schaumdecke, die aber wieder auseinanderfällt. Ein gutes, meist zu beobachtendes Kennzeichen für die Endreaktion ist folgendes: Die Schaumdecke von etwa 1 bis 2 cm Höhe zeigt nur wenige größere Blasen, die bald zerplatzen, und die dichte feinblasige Schaumdecke bleibt nun mindestens eine halbe Minute fast unverändert bestehen. Bei Melasselösungen kommt es nicht zu einer starken Schaumbildung. Man erkennt hier den Endpunkt daran, daß in der niedrigen Schaumdecke sich keine nennenswerte Bewegung zeigt und die Decke ebenfalls eine halbe Minute fast unverändert bestehen bleibt.

Von den zu titrierenden Flüssigkeiten nimmt man so viel Kubikzentimeter, daß nach der Verdünnung auf 100 ccm nicht über 20 ccm, am besten ungefähr 10 ccm Seifenlösung verbraucht werden. Von sehr kalkarmen Säften nimmt man daher 100 ccm, also ohne mit Wasser zu verdünnen.

¹⁾ Journal des fabricants de sucre 1876, Nr. 49.

Erwähnt sei noch, daß sehr unreine Säfte, wie Rohsaft, die an und für sich schon schäumen (Saponingehalt!), sowie nicht genügend verdünnte, also zu kalkreiche Lösungen zu Täuschungen Veranlassung geben können, indem sich schon nach den ersten Tropfen Seifenlösung eine Schaumdecke zeigt, die aber nach weiterer Zugabe verschwindet.

Abgesehen von der Beschaffenheit der Seifenlösung sind noch andere Umstände zu berücksichtigen, um brauchbare Resultate zu erhalten. So spielt z. B. das Schüttelgefäß eine gewisse Rolle. Man bedient sich mit Vorteil eines Erlenmeyerschen Kolbens von 300 ccm Inhalt, an welchem man bei 100 ccm eine Marke eingätzt hat. Beim Schütteln wird der Kolben mit einem Kork verschlossen. Die zu titrierende Flüssigkeit wird stets auf 100 ccm mit Wasser verdünnt, sofern man nicht 100 ccm Saft genommen hat. Wir setzen nach dem Vorschlag von Wolf der zu titrierenden Flüssigkeit, also auch bei der Titerstellung der Seifenlösung, stets 3 Tropfen Ammoniak aus einer Tropfröhre zu. Der Umschlag wird dadurch deutlicher, der Schaum hält sich besser. Ferner spielt der Kalkgehalt des Verdünnungswassers eine Rolle. 100 ccm gutes destilliertes Wasser, mit 3 Tropfen Ammoniak versetzt, verbrauchen 2 bis 4 Tropfen Seifenlösung = etwa 0,1 ccm. Bei unreinerem destilliertem Wasser, wie es in Fabriklaboratorien oft anzutreffen ist, sind jedoch auch mehr nötig. Daraus geht hervor, daß man diese Bestimmung von Zeit zu Zeit, namentlich beim Eintreffen einer neuen Sendung von destilliertem Wasser ausführen muß. Ferner ist es selbstverständlich, daß man beim Titrieren eines gewissen Überschusses an Seifenlösung bedarf, um einen vollen Schaum zu bekommen, der sich eine Zeitlang hält, und es ist daher nötig, den Verbrauch an Seifenlösung für 100 ccm Wasser bei Anwendung von 3 Tropfen Ammoniak des öfteren zu bestimmen und mit z. B. 0,1 ccm für „Schaumbildung“ bei jeder Titration und Titerstellung in Abzug zu bringen, auch dort, wo kein Wasser zum Verdünnen gebraucht wurde, also z. B. bei 100 ccm Saft.

Die Titerstellung der Seifenlösung geschieht mit einer Lösung von 4,358 g $\text{BaCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ im Liter. Man pipettiert davon 10 ccm in die Schüttelflasche, verdünnt bis zur 100-ccm-Marke mit destilliertem Wasser und titriert mit der Seifenlösung. Ist diese richtig eingestellt, so verbraucht man 10,1 ccm Seifenlösung unter der Voraussetzung, daß 0,1 cm für die Schaumbildung nötig waren. Die zur Umsetzung angewendeten 0,04358 g $\text{BaCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ entsprechen 0,01 g CaO.

Nun hat sich schon seit langer Zeit herausgestellt, daß die verbrauchten Kubikzentimeter Seifenlösung nicht genau proportional dem Kalkgehalt sind. Für die Seifenlösung 10 ccm = 0,01 g CaO fehlte es bisher an einer diesbezüglichen Tabelle, die neuerdings von Spengler und Brendel¹⁾ ausgearbeitet worden ist (Tabelle 24).

¹⁾ Die Kalkbestimmung in Zuckerfabrikprodukten. Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1928, Techn. Teil S. 184 und Nachtrag S. 733 unter Versuch 1.

Tabelle 24

Seifenlösung ccm	Ca O mg	Seifenlösung ccm	Ca O mg	Seifenlösung ccm	Ca O mg
0,5	0,25	9	8,9	18	19,2
1	0,7	10	10,0	19	20,4
2	1,7	11	11,1	20	21,6
3	2,7	12	12,3	21	22,8
4	3,7	13	13,5	22	24,0
5	4,7	14	14,7	23	25,1
6	5,7	15	15,9	24	26,3
7	6,8	16	17,0	25	27,5
8	7,8	17	18,1		

Je 0,1 Seifenlösung = 0,1 mg CaO.

Die Seifenlösung hat demnach nicht den Titer 1 ccm = 0,001 g CaO, sondern den Titer 10 ccm = 0,01 g CaO.

Der Kalkgehalt ist für die ganzen Kubikzentimeter aus der Tabelle zu entnehmen. Die Zehntelkubikzentimeter können unkorrigiert bleiben, also 0,1 ccm Seifenlösung = 0,1 mg = 0,0001 g CaO.

Beispiel. Verbraucht 3,2 ccm Seifenlösung. Für 3 ccm findet man in der Tabelle 2,7 mg. Dazu noch $2 \times 0,1 \text{ mg} = 0,2 \text{ mg}$, also $2,9 \text{ mg} = 0,0029 \text{ g}$ CaO in der zur Titration abgemessenen Menge der Lösung.

Bei stark konzentrierten Lösungen, wie Dicksaft, Melasse, wägt man eine bestimmte Menge ab und bezieht den gefundenen Kalkgehalt auf 100 Gewichtsteile.

Im übrigen sei auf die Arbeit von Spengler und Brendel (s. oben) verwiesen.

M. Effekt der Reinigung

Unter dieser Bezeichnung versteht man die Prozentzahl der durch einen Reinigungsvorgang entfernten Nichtzuckerstoffe. So stellt z. B. die Diffusion des Betriebes bereits einen Reinigungsvorgang dar, ebenso die Scheidung, die Saturation I, II, auch jede Filtration. Die Berechnung geschieht in folgender Weise. Angenommen der Diffusionsaft und der Dünnsaft habe folgende Zusammensetzung:

	Bg	Z.	NZ.	Q.
Diffusionsaft	17,2	15,09	2,11	87,7
Dünnsaft	14,9	13,60	1,30	91,2

Es wird zunächst die Zusammensetzung des Dünnsaftes auf den Zucker-
gehalt des Diffusionsaftes gebracht, in diesem Falle durch Multiplikation

mit $\frac{15,09}{13,60} = 1,11$. Man erhält dann für den Dünnsaft:

	Bg	z.	NZ.	Q.
Dünnsaft	16,55	15,09	1,44	91,2

Es sind also von 2,11 NZ. des Diffusionssaftes $2,11 - 1,44 = 0,67$ entfernt worden, also aus 100 NZ. des Diffusionssaftes $2,11 : 0,67 = 100 : x$.
 $x = 31,75\%$.

Nach Karlson sind die Reinigungseffekte ungefähr wie folgt:

Diffusion	21 bis 22
Scheidung und Saturation I	31 „ 32
Saturation II	8 „ 9
Saturation III	1 „ 2
Sonst	1 „ 2
	62 bis 67%

bei sehr guter Arbeit.

N. Aufbewahrung von Saftproben

Man kommt bisweilen in die Lage, frische Saftproben einige Zeit aufbewahren zu müssen, ehe 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 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 des Saftes 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 möglich. Ferner wird Toluol und Chloroform empfohlen.

Sehr empfehlenswert ist ein Sterilisieren von Saftproben unter Benutzung der bekannten Einmachegläser mit luftdichtem Verschuß²⁾. Nach

¹⁾ Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1895, Techn. Teil S. 527.

²⁾ Als „Weck“- oder „Rex-Gläser“ oder unter ähnlicher Bezeichnung käuflich.

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.

4. Absüß-, Ablauf-, Fall- und Kondenswässer

Die Untersuchung der Absüßwässer — von den Filtern, den Diffuseuren und dergleichen — sowie der Fallwässer, Kondensations- und Brüdenwässer beschränkt sich fast stets auf die Feststellung, ob und wieviel Zucker darin enthalten ist. Man überwacht damit den Gang der Fabrikation in bezug auf etwaige Zuckerverluste.

Gelegentlich kann die Bestimmung des Gehaltes an Trockensubstanz (nach vorangegangener Konzentration) behufs Ermittlung der Reinheit 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 Kenntnis ihres Zuckergehaltes allein 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, das Untersuchungsverfahren selbst etwas geändert werden.

A. Polarisation

a) Qualitative Prüfung.

Zum Nachweis kleiner Mengen Zucker bedient man sich der auf S. 183 erwähnten Reaktion mit α -Naphthol (Alpha-Naphthol). Für dieselbe sind die beiden folgenden Ausführungsformen gebräuchlich:

1. Einige Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit werden in einem Reagenzglase auf 2 ccm verdünnt, mit 2 Tropfen einer möglichst frisch bereiteten 20%igen alkoholischen α -Naphthollösung gut durchgeschüttelt und dann mit reiner (s. unten) konzentrierter Schwefelsäure unterschichtet. Zeigt sich an der Berührungsstelle der Flüssigkeit mit der untergeschichteten Schwefelsäure ein violetter Ring, so ist Zucker in der untersuchten Flüssigkeit vorhanden.

2. In einem Reagenzglase werden 2 ccm der zu prüfenden Flüssigkeit zunächst mit 5 Tropfen einer 20%igen alkoholischen α -Naphthollösung, sodann

mit 10 ccm chemisch reiner¹⁾, konzentrierter Schwefelsäure versetzt und durch vorsichtiges 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 Farbenercheinung in dem Gemisch 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% Zucker wird die Färbung so tief, daß die Flüssigkeit in dem Reagenzglas völlig undurchsichtig erscheint, bei 0,01% Gehalt gleicht die Farbe etwa der eines hellen Rotweins, bei 0,001% 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 Grundwasser vorkommenden organischen Stoffe, auch Kalksalze, Chloralkalien und das im Kondensationswasser stets reichlich vorhandene Ammoniak beeinflussen die Reaktion nicht²⁾.

b) Quantitative Bestimmung.

Bei gewöhnlichen Abstüßwässern mißt man in ein trockenes Maßkölbchen (50 : 55 ccm) 50 ccm Flüssigkeit ab, setzt Bleiessig und Wasser bis zur zweiten Marke hinzu, mischt, filtriert und polarisiert. Die Berechnung ist nach S. 204 vorzunehmen.

Bei sehr zuckerarmen Flüssigkeiten kann man folgendermaßen verfahren: 250 ccm Ablaufwasser werden unter Zusatz einiger Tropfen Natriumcarbonatlösung oder Kalkmilch (um Inversion zu vermeiden) 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 frei geworden und die alkalische Reaktion wieder aufgehoben ist. Man klärt mit einigen Tropfen Bleiessig, füllt bis zur Marke, mischt, filtriert und ermittelt im Filtrat dessen Drehung.

¹⁾ Man prüfe diese, ob sie nicht für sich schon mit α -Naphthol eine Färbung gibt.

²⁾ Müller und Ohlmer, Deutsch. Zuckerind. 1892, S. 419.

Beispiel. 250 ccm Absüßwasser, wie vorstehend behandelt, ergaben 1,5⁰ Ventzke:

$$\begin{aligned} 1,5 \times 0,26 &= 0,39 \text{ Zucker,} \\ 100 \times 0,39 &= 250 \times x, \\ x &= 0,156 \% \text{ Zucker.} \end{aligned}$$

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 7 B, S. 243, 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 7 C, S. 245 behandelt.

D. 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 5,0⁰ Bg geteilt ist, aber vermöge ihrer weitläufigen Untereinteilung die sichere Ablesung von Zehntelgraden mit Leichtigkeit zuläßt. Gleichzeitig ist auf den Umstand Rücksicht genommen, daß die Absüßwasser mit hohen Temperaturen (60 bis 80⁰ 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 75⁰ C justiert worden sind und infolgedessen in einem reinen Wasser von dieser Temperatur 0⁰ Bg in einer 5%igen Zuckerlösung von 75⁰ C auch 5,0⁰ Bg anzeigen. Der Gebrauch dieser Instrumente bedarf keiner weiteren Erläuterung, ist aber bei Flüssigkeiten von höheren oder niedrigeren Temperaturgraden natürlich ausgeschlossen.

Eine andere, mit Recht viel häufiger benutzte Art zeigt Abb. 83. Es ist dies eine Ballingspindel, auf deren Skala die von 0 bis 5,0⁰ aufwärts verzeichnete Teilung in gleicher Weise unterhalb des Nullpunktes, und zwar

wieder bis $5,0^{\circ}$, fortgesetzt ist, so daß der Nullpunkt in der Mitte der Skala befindlich und diese nach der üblichen Bezeichnung von „ -5° bis $+5^{\circ}$ 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 ver-



Abb. 83.

Absüßspindel

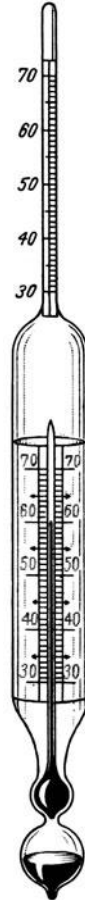


Abb. 84.

Langensche Absüßspindel

dünnten Zuckerlösungen, wie es die Absüßwässer sind, naturgemäß tiefer ein und zeigt sogenannte „Minusgrade“ an. So sinkt z. B. diese Spindel in eine 5%ige Zuckerlösung von $70,0^{\circ}$ C bis zum Nullpunkt ein, in eine 4%ige bis -1° , in eine 3%ige bis -2° , in eine 2%ige bis -3° , in eine 1%ige Lösung bis -4° , in reines Wasser endlich von $70,0^{\circ}$ 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 Abb. 84 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 von 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 Absüßwässer — 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.

5. Scheideschlamm (Preßschlamm)

Der nach der Scheidung und Saturation 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 gebundener Form als Saccharat, als Zuckerkalk. Der hierdurch der Fabrik erwachsende Zuckerverlust bedarf einer unausgesetzten Aufsicht, 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 öfters wiederholt.

Die in den Pressen zurückbleibenden Schlammkuchen sind nicht an allen Stellen von gleichmäßiger Beschaffenheit. Sie sind meist im Innern 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 zweckmäßig mit dem Mehrleschen Probesteher (Abb. 85) 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

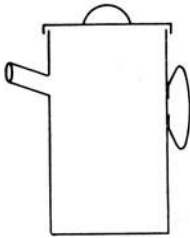


Abb. 85. Mehrlescher Probesteher

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 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 mit Wasser bis zur Marke auf (ohne Zusatz von Blei-

essig, weil durch Bleiessig in alkalischer Lösung Zucker ausgefällt werden kann), 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 etwa 50% Wassergehalt und im getrockneten Zustande eine Dichte von durchschnittlich 2,3, mithin enthalten die abgewogenen 50 g Schlamm rund 25 g Wasser und 25 g Trockensubstanz. Es erfüllen also die in den abgewogenen 50 g Schlamm enthaltenen unlöslichen Stoffe nach dem Ansatz:

$$2,3 : 1 = 25 : x$$

einen Raum von $25/2,3 =$ rund 11 cm.

Es sind also nach dem Auffüllen des 200-ccm-Kolbens bis zur Marke nicht 200 ccm Flüssigkeit darin, sondern nur $200 - 11 = 189$ 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 189 ccm würden nach dem Ansatz

$$200 : 52 = 189 : x$$

nur 49,1 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% unlöslicher Stoffe im Schlamm würde sich bei Annahme von 5% Zuckergehalt desselben das schließliche Ergebnis der Zuckerbestimmung erst um 0,05% mehr oder weniger ändern.

Benutzt man eine Meßpipette von 177 ccm (s. S. 189), so kommt man etwas schneller zum Ziel, wenn man 53 g Schlamm in der Reibschale mit 177 ccm Wasser innig verreibt, filtriert und polarisiert (s. unter B).

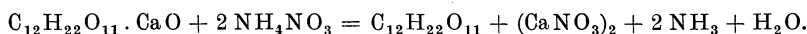
Bei einem durchschnittlichen Wassergehalt des Schlammes von 50% würden 52 g Schlamm 26 ccm Wasser enthalten. Man müßte also, um bei Verwendung des doppelten Normalgewichtes 200 ccm Polarisationsflüssigkeit zu erhalten, 174 ccm Wasser hinzufügen. Bei Verwendung einer 177-ccm-Pipette hat man daher $\frac{177 \times 52}{174} = 52,9$ oder rund 53 g Schlamm abzuwägen.

B. Bestimmung des Gesamtzuckerhaltes

Man wägt 53 g kalten Scheideschlamm ab, bringt ihn in eine vorher kalt gestellte¹⁾ Reibschale und fügt aus einer Meßpipette oder einem beliebigen anderen Meßgefäß (graduierter Zylinder usw.) nach und nach 177 ccm einer etwa 10%igen Lösung von neutralem Ammoniumnitrat hinzu, verrührt sorgfältig ohne Zusatz von Bleiessig und filtriert. Das Filtrat wird im 200-mm-Rohr polarisiert, wobei am Polarisationsapparat direkte Zuckerprozentage abgelesen werden²⁾. [Über die angegebenen Mengenverhältnisse s. unter A³⁾].

¹⁾ Wenn man die Polarisationsflüssigkeit gleichzeitig zur Alkalitätsbestimmung des Schlammes benutzen will.

²⁾ Die Zerlegung des Calciumsaccharates mit Ammoniumnitrat wurde zuerst von J. Ost empfohlen. Die Reaktion erfolgt nach folgender Gleichung:



³⁾ Nach der tschechoslowak. Anleitung verwendet man anstatt der Ammoniumnitratlösung eine 8%ige Zinknitratlösung oder eine 20%ige Lösung von neutralem Bleiacetat, weil bei Verwendung von Ammoniumnitrat das Filtrat oft zu dunkel ist. In der deutschen Anweisung, II. Ausgabe, war auch auf die Zinknitratmethode hingewiesen, doch hat sie sich bisher in deutschen Fabriken nicht eingeführt.

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 polarisiert¹⁾.

C. Bestimmung der Alkalität

Das bei B nach der Ammoniumnitratmethode erhaltene Filtrat dient neben der Bestimmung des Zuckergehaltes auch zu der der Alkalität, indem man durch Titration mit Titriersäure die Menge des frei gewordenen Ammoniaks feststellt. Dieses bleibt in der Flüssigkeit gelöst, und bei seiner geringen Menge und bei raschem Arbeiten in der Kälte findet ein Verdunsten 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. 219), am einfachsten mit einer Titriersäure, von der 1 ccm 0,01 g Kalk entspricht; man hat die verbrauchte Anzahl Kubikzentimeter dann nur mit 0,385 zu multiplizieren, um Prozente Ätzkalk zu erhalten. Verwendet man 38,5 ccm des bei B erhaltenen Filtrats (= 10 g Schlamm), so erhält man bei Anwendung derselben Säure und Ablesen der verbrauchten Kubikzentimeter und Teilung durch 10 die Prozente.

Als Indikator verwendet man, da in ammoniakalischen Flüssigkeiten Phenolphthalein unzulässig ist, Rosolsäure oder Cochenilletinktur. Erstere wird durch Alkalien rot, durch Säuren gelb, letztere durch Alkalien violett, durch Säuren hellgelbrot gefärbt.

Beispiel 1. 10 ccm des bei B erhaltenen Filtrats (= 2,6 g Schlamm) gebrauchten 3,1 ccm Titriersäure (0,01 g Kalk); dann sind $3,1 \times 0,385 = 1,19\%$ Ätzkalk vorhanden.

Beispiel 2. 38,5 ccm desselben Filtrats (= 10 g Schlamm) gebrauchten 11,9 ccm der gleichen Säure, dann sind 1,19 die Prozente Ätzkalk.

¹⁾ Nach Kunz, Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1924, Techn. Teil S. 921, erhält man nach der Ammoniumnitratmethode und nach der Essigsäuremethode stets zu niedrige Resultate. Kunz empfiehlt daher, den Schlamm vollständig in Essigsäure aufzulösen. Spengler und Brendel, Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1929, Techn. Teil S. 61, bestätigten eine frühere Beobachtung Claassens, wonach der Zuckergehalt von mit Wasser eingemaischtem Scheideschlamm größer ist als der des ursprünglichen Schlammes. Spengler und Brendel vermuten daher, daß die üblichen Methoden der Zuckerbestimmung im Scheideschlamm zu niedrige Werte ergeben, weil im Schlamm Substanzen anzunehmen sind, welche eine Erfassung des Zuckers zum Teil verhindern. Erst durch längere energische Behandlung mit kochendem Wasser wird dieser Zucker frei.

D. Bestimmung des Wassergehaltes

Von der in einer Reibschale gut gemischten Probe werden 10 g in einer Nickelschale (Abb. 89, S. 259) bei 110°, am besten im Vakuumtrockenschrank, bis zur Gewichtsbeständigkeit getrocknet.

Über die Bestimmung des Gehaltes an kohlen saurem Calcium, an Phosphorsäure, Kali und Stickstoff im Scheideschlamm siehe den Abschnitt „Künstliche Düngemittel“.

6. Dicksäfte

Zur Überwachung des Fabrikbetriebes sind häufig Einzelproben zu entnehmen, welche in einer verschließbaren Flasche gesammelt und nach Durchmischung zweimal in jeder Schicht untersucht werden.

A. Bestimmung der scheinbaren Trockensubstanz

Die Ermittlung der scheinbaren Trockensubstanz geschieht bei Dicksäften am richtigsten mittels des Pyknometers. Auch das Refraktometer und die Ballingspindel sind anwendbar, ebenso die Mohr-Westphalsche Waage, doch hat man hierbei darauf zu achten, daß keine Luftblasen am Senkkörper haften bleiben.

B. Polarisation

Man wäge das Normalgewicht in einer Neusilberschale (Abb. 86, S. 249) ab und verfare, wie S. 242 unter A angegeben. Sind die Säfte stark alkalisch, so neutralisiere man sie vor der Klärung mit Bleiessig nach Zusatz 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. 243 unter B angegeben oder benutzt das Refraktometer nach S. 36 u. f.; eine Verdünnung zu letzterem Zwecke ist nicht notwendig. Die Berechnung des Reinheitsquotienten erfolgt nach S. 214.

D. Bestimmung des Aschegehaltes

Man verfährt nach S. 245 unter C. Da beim Vermischen wasserhaltiger Substanzen mit konzentrierter Schwefelsäure leicht ein Übersteigen der sich stark erhaltenden Massen eintreten kann, ist mit Vorsicht zu verfahren; ein Auftröpfeln einiger Tropfen Äther verhindert diese Erscheinung.

E. Bestimmung des Invertzuckers

In Dicksäften wird der Gehalt an Invertzucker nach den Verfahren bestimmt, die im Abschnitt „Bestimmung von Invertzucker neben viel Saccharose“ (S. 151 bis 173) angegeben werden. Dabei sind dieselben Umstände zu berücksichtigen, die bei den Füllmassen (S. 246) erwähnt werden.

F. Bestimmung der Farbe

Wie S. 271 unter F angegeben. Vgl. auch S. 218 unter F.

G. Bestimmung der Alkalität

10 g Dicksaft werden mit so viel Phenolphthaleinneutralwasser verdünnt, daß der Farbenumschlag gut zu erkennen ist, und mit $n/28$ Säure titriert.

H. Bestimmung des Kalkgehaltes

Wie S. 229 unter L angegeben.

I. Bestimmung der schwefligen Säure

Wie S. 274 unter G angegeben. Vgl. auch S. 248 unter H.

7. Füllmassen

Probenahme. Man entnimmt mit Hilfe eines passenden Schöpfgefäßes während des Ausfüllens eines jeden Sudes mehrmals gleich große Mengen, welche in einem verschließbaren Glase gesammelt werden. Vor der Untersuchung ist die ganze Probe sehr sorgfältig zu mischen; man entnimmt ihr dann eine für alle Untersuchungen hinreichend große Menge und verreibt sie innig in einer innen glasierten Porzellanreibschale mit Hilfe eines glasierten Pistills, bis die ganze Masse eine gleichmäßig salbenartige Beschaffenheit angenommen hat.

A. Polarisation

Füllmasse I. Produkt

Zum Abwägen des Normalgewichtes bedient man sich der in Abb. 86 abgebildeten Schale von Neusilber, tariert sie¹⁾ und bringt mit Hilfe eines

¹⁾ Zu der Neusilberschale wird gewöhnlich ein besonderes Taragewicht 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 Berichtigten des Gewichtstückes stattfinden. Es befindet sich zu diesem Zwecke im Innern des Gewichtstückes unter dem abschraubbaren Griff ein kleines Stückchen Blei oder Stanniol, durch dessen Verkleinerung man den Gewichtsbeitrag angemessen vermindern kann.

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.

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.

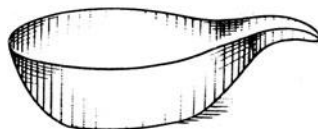


Abb. 86. Neusilberschale

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, kühlt in einem Wasserbade auf 20° C ab, füllt mit Wasser genau bis zur Marke auf, schüttelt kräftig durch, filtriert und polarisiert, wie später beim Zucker angegeben. Der Polarisationsbefund ergibt die Prozente Zucker.

Nachprodukt-Füllmasse

Für die Polarisation der Nachprodukt-Füllmasse wägt man das halbe Normalgewicht ab, löst auf und füllt unter Zusatz von 3 bis 10 ccm Bleiessig zu 100 ccm auf. Der im Polarisationsapparat abgelesene Betrag ist zu verdoppeln.

Ist auf Invertzucker oder Raffinose Bedacht zu nehmen, so erfolgt Inversionspolarisation nach den S. 119 u. f. gegebenen Vorschriften, s. auch S. 287 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 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 Innern Feuchtigkeit zurückhält.

Man erreicht dies durch einen angemessenen Zusatz von reinem, eisenfreiem, ausgeglühtem, scharfem und grobkörnigem Quarzsand im Verhältnis von etwa 25 Gewichtsteilen Sand zu 1 Gewichtsteil eingewogener Trockensubstanz.

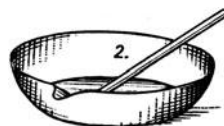


Abb. 87. Porzellschälchen für Trockensubstanzbestimmungen

In ein trockenes, flaches Nickelschälchen (s. Abb. 89, S. 259) oder Porzellschälchen, Abb. 87, von etwa 8,5 cm Durchmesser und 2,3 cm Tiefe (bei mehreren

gleichzeitigen Bestimmungen jedes Schälchen mit angebrachter, laufender Nummer versehen) bringt man etwa 50,0 g gewaschenen, staubfreien Quarzsand, welcher durch Erhitzen in einer Schale von aller Feuchtigkeit befreit worden ist. Man hält eine größere Menge davon in einem gut verschlossenen Glase vorrätig. Das sandgefüllte Schälchen erhält einen dünnen, 5 cm langen, an beiden Enden rund geschmolzenen 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 erwärmten, 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 Trockenschranke anhaltend einer Temperatur von 105 bis 110° C ausgesetzt. Bei zäheren Nachprodukt-Füllmassen empfiehlt es sich, nach dem Verreiben zunächst zwei Stunden lang bei etwa 70° C im Luft-trockenapparat vorzutrocknen und die völlige Trocknung im Vakuumtrocken-schrank vorzunehmen.

Man trocknet sechs bis acht Stunden, ehe man das im Exsikkator erkaltete Schälchen wägt, setzt nach dieser ersten Wägung das Trocknen noch zwei bis drei 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.

Schälchen + Sand, Glasstab und Füllmasse	82,831 g
Schälchen + Sand und Glasstab	80,311 g
	Füllmasse 2,520 g
Nach sechsstündigem 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

$$2,520 : 0,199 = 100 : x, \quad x = 7,9\% \text{ Wasser.}$$

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% 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

$$\begin{array}{r} 84,1\% \text{ Zucker,} \\ 7,9\% \text{ Wasser,} \\ \underline{8,0\% \text{ Nichtzucker,}} \\ 100,0 \end{array}$$

herausstellen.

Nach der Anweisung für einheitliche Betriebsuntersuchungen wird die Wasserbestimmung bei Füllmassen I. Produkt wie folgt ausgeführt:

50 g Füllmasse werden zu 200 ccm gelöst, davon 10 ccm mit 50 g staub- und eisenfreiem Sand im Trockenschälchen innig gemischt und eine Viertelstunde lang im Trockenschranke bei 70° C vorgetrocknet. Nach nochmaligem Durchmischen sechs bis acht Stunden bei 105 bis 110° C im Vakuum oder Lufttrockenschrank fertigtrocknen. Gewichtskonstanz ist anzunehmen, wenn nach nochmaligem zweistündigen Trocknen die Gewichtsabnahme weniger als 0,1% beträgt.

Bei Nachprodukten begnügt man sich oft mit der Bestimmung der scheinbaren Trockensubstanz nach der Verdünnungsmethode, wie S. 248 unter I angegeben¹⁾.

Berechnung der Reinheit (des Quotienten) s. S. 214.

Beispiel. Die obenstehende Analyse der Füllmasse ergab:

$$\begin{array}{r} 7,9\% \text{ Wasser, mithin enthält sie} \\ 92,1\% \text{ Trockensubstanz,} \\ \hline = 100,0\%, \end{array}$$

in welcher 84,1% Zucker enthalten sind.

Nach dem Ansatz:

$$92,1 : 84,1 = 100 : Q$$

berechnet sich demnach als wirkliche Reinheit jener Füllmasse:

$$Q = 91,3.$$

C. Bestimmung des Aschegehaltes

Sie wird genau so wie beim Zucker ausgeführt (s. unter 8, C); 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 mit einem sehr kleinen Stückchen Filtrierpapier ab und wirft dieses mit in das Schälchen, erhitzt

¹⁾ Will man die scheinbare Trockensubstanz einer Füllmasse mittels des Refraktometers bestimmen, muß man auch nach der Verdünnungsmethode arbeiten, weil man sonst nur die scheinbare Trockensubstanz des Muttersirups erhalten würde.

anfänglich schwach, dann stärker bis zur völligen Verkohlung, verbrennt die häufig hoch aufgeblähte Kohle schließlich in der Muffel und berechnet den Glührückstand, wie früher angegeben.

Beispiel.

Platinschälchen mit Füllmasse	13,2361 g
„ leer	10,3651 g
Angewendete Füllmasse	2,8710 g

Nach dem Veraschen:

Platinschälchen mit schwefelsaurer Asche	10,4540 g
„ leer	10,3651 g
	0,0889 g

abzüglich ein Zehntel für Mehrgewicht der schwefelsauren

Asche	0,00889 g
	Asche 0,08001 g

$$2,871 : 0,08001 = 100 : x,$$

$$x = 2,79\% \text{ Asche.}$$

Die Rechnung wird wesentlich abgekürzt, wenn man auch hier, wie beim Zucker (S. 271), genau 3,000 g Füllmasse verascht. Man hat dann das Gewicht der schwefelsauren Asche einfach mit 30 zu multiplizieren, um sofort die Prozente zu erhalten.

Von 3,000 g obiger Füllmasse würde man 0,0929 g Asche erhalten.

$$0,0929 \times 30 = 2,79\% \text{ Asche.}$$

Es vervollständigt sich dementsprechend die obenstehende Zusammensetzung der Füllmasse wie folgt:

84,10% Zucker,
7,90% Wasser,
2,79% Asche,
Rest: 5,21% organischer Nichtzucker,
100,00%.

D. Bestimmung des Invertzuckers

In Füllmassen kann der Gehalt an Invertzucker nach demselben Verfahren bestimmt werden, die im Abschnitt „Bestimmung von Invertzucker neben viel Saccharose“ (S. 151 bis 173) angegeben sind, nur ist dabei zu bedenken, daß der Gehalt an Saccharose in den Füllmassen geringer ist und dementsprechend die zugehörigen Spalten der Reduktionstabellen zu wählen oder die Einwaagen zu erhöhen sind.

Ergibt z. B. die Polarisation (bei geringem Gehalt an Invertzucker) + 85° Ventzke, so sind $10 \times \frac{100}{85} = \text{rund } 12 \text{ g}$ Füllmasse zu verwenden, damit die Tabelle für 10 g Saccharose der Berechnung zugrunde gelegt werden kann.

Bei höheren Gehalten an Invertzucker muß die Inversion nach Clerget vorausgehen, um den Saccharosegehalt möglichst annähernd berücksichtigen zu können. Bemerkt sei noch, daß der Einfluß der Saccharose bekanntlich mit deren steigender Menge verhältnismäßig geringer wird (siehe Tabelle 16); man wird also zweckmäßig so hohe Einwaagen wählen, wie der Geltungsbereich für 50 oder 20 ccm Fehlingsche Lösung noch gerade zuläßt.

Ferner ist — besonders bei geringen Mengen Invertzucker — der Kalkgehalt der Füllmassen vorher mit Kaliumoxalatlösung zu entfernen, weil sonst zu geringe Reduktionen gefunden werden. Da invertzuckerhaltige Stoffe nur mit Bleiacetat (nicht mit Bleiessig) geklärt werden dürfen und andererseits ein erheblicher Überschuß von Oxalat vermieden werden muß, richtet man es zweckmäßig so ein, daß gleichwertige Auflösungen der beiden Salze vorrätig gehalten werden [z. B. 2 n Bleiacetatlösung = rund 380 g/Liter $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, $3\text{H}_2\text{O}$, und 2 n Kaliumoxalatlösung = rund 180 g/Liter $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$, H_2O]. Verwendet man nun gleiche Raumteile von den beiden Lösungen, so bleibt für die Fällung des Kalkes so viel Oxalat übrig, wie Bleiacetat durch die Bildung des Bleiniederschlags zersetzt worden ist, und dies genügt für die Fällung des Kalkes. In der Regel kann man beide Fällungen vereinigen, ohne dazwischen zu filtern. Das Bleiacetat muß zuerst zugesetzt werden; neben dem Calciumoxalat fällt dann eine dem noch in Lösung gebliebenen Blei entsprechende Menge Bleioxalat aus. Sollte das Filtrat von diesen Niederschlägen nicht klar sein, so muß es auf das Filter zurückgegossen werden.

E. Bestimmung der Farbe

Siehe unter 8 F.

F. Bestimmung der Alkalität

Man löst 10 g Substanz, bei dunklen Nachprodukten 5 g, in so viel Phenolphthaleinneutralwasser, daß der Farbumschlag gut zu erkennen ist, und titriert mit n/28 Säure.

Die Auflösung der Füllmasse in heißem Neutralwasser ist vorzuziehen, da bei der Schwerlöslichkeit der Zuckerkristalle in kaltem Wasser die Alkalität bei längerem Rühren infolge der Einwirkung des Kohlensäuregehaltes 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 schmaler Streifen von blauviolettem, 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 immer 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 können¹⁾. Eine ausführliche Beschreibung des Verfahrens befindet sich bei der Bestimmung des Kalkgehaltes im „Wasser“ (Abschnitt III) angegeben.

Viel einfacher gestaltet sich die Kalkbestimmung mittels Seifenlösung nach S. 229. Man löst 10 g Füllmasse zu 100 ccm und nimmt davon so viel, daß etwa 10 ccm der Seifenlösung mit dem Titer 10 ccm = 0,01 g CaO verbraucht werden.

Beispiel. Von der Lösung wurden 50 ccm = 5 g Füllmasse auf 100 ccm verdünnt und mit Seifenlösung titriert. Verbraucht 8,1 — 0,1 ccm für Schaumbildung = 8,0 ccm Seifenlösung, die nach der Tabelle S. 231 7,8 mg CaO entsprechen. In 100 g Füllmasse also $20 \times 7,8 = 156 \text{ mg} = 0,156 \text{ g CaO}$.

1127

H. Bestimmung der schwefligen Säure

Man verfährt, wie S. 274 angegeben. Bei erheblichen Mengen von schwefliger Säure kann man auch als Reagens Chlorbarium verwenden, welches mit schwefligsauren Salzen in neutraler Lösung einen weißen Niederschlag von Bariumsulfid 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 Stärke der erwähnten Reaktionen läßt schon genügend Rückschlüsse über die vorhandene Menge zu.

I. Verdünnungsmethode

Für die Betriebsüberwachung, bei der es sich hauptsächlich nur zur Bestimmung der Reinheit um Untersuchung größerer Sammelproben aus den

¹⁾ Eine vorhergehende Veraschung ist unnötig, sofern man in essigsaurer Lösung arbeitet. Rössing, Deutsch. Zuckerind. 1916, S. 712.

verschiedenen Suden handelt, stößt die Entnahme kleinerer gleichmäßiger Gewichtsmengen, wie sie im vorstehenden angegeben sind, wegen der Beschaffenheit der Füllmasse auf Schwierigkeiten. Darum ist hier das sogenannte „Verdünnungsverfahren“ vorzuziehen. Man wägt von der gut gemischten, am besten angewärmten Gesamtprobe eine größere Menge als Durchschnittsprobe, löst diese in der gleichen Menge Wasser auf und verwendet geeignete Mengen dieser Lösung zu den einzelnen Bestimmungen.

Es war bis vor kurzem besonders in Österreich üblich, diese Verdünnung nach dem Normalgewichtsverhältnis vorzunehmen, also z. B. das $2\frac{1}{2}$ -fache Normalgewicht = 65 g oder das 5fache = 130 g in Wasser zu 250 oder 500 ccm zu lösen und von solcher Lösung entsprechende Mengen abzuwägen oder abzumessen. Da dem sich mancherlei entgegenhalten läßt, hat die deutsche Kommission eine Verdünnung im Gewichtsverhältnis 1:1 festgelegt.

Danach tariert man am besten ein passendes Metallgefäß, dem ein starker Glasstab zum Rühren beigegeben wird, auf einer guten technischen Waage, wägt etwa 250 g der gut durchgemischten Füllmasse ein und setzt allmählich annähernd die gleiche Gewichtsmenge heißen Wassers hinzu. Man nimmt von der Waage, rührt, bis eine gleichmäßige Lösung entstanden ist, läßt auf 20° C abkühlen und bringt nun wieder auf der Waage so viel kaltes Wasser hinzu, daß das Gewicht der Lösung genau das Doppelte der abgewogenen Füllmassenmenge beträgt. Man bestimmt mittels des Refraktometers oder der Ballingspindel die scheinbare Trockensubstanz. Die Ablesungen sind der Verdünnung wegen zu verdoppeln. Zur Zuckerbestimmung wägt man das Normalgewicht, 26 g nach 8 A, S. 250 ab, löst und verfährt weiter, wie dort angegeben. Der Polarisationsbefund ist ebenfalls zu verdoppeln.

8. Zucker (Rohzucker)

Probenahme. Sachgemäße Probe aus einer Partie Rohzucker zu ziehen, ist die Aufgabe eines vereidigten Probenehmers; es gelten darüber die unten abgedruckten Vorschriften, soweit sie für vorliegende Zwecke in Frage kommen¹⁾.

¹⁾ Vorschriften für die vereidigten Probenehmer von Rohzucker. (Ab 15. Oktober 1928 gültige Fassung unter Berücksichtigung der bis zum 1. Juli 1931 erfolgten Änderungen.) § 14. Vor der Probenahme hat der Probenehmer sich davon zu überzeugen, daß die abzunehmende Partie, in Säcke verpackt, vollzählig dasteht oder aufgestapelt ist, und zwar so, daß er die Säcke überzählen kann. Die Säcke müssen mit einer deutlich erkennbaren besonderen Marke oder Nummer versehen sein, so daß sie von anderen Partien unterscheidbar sind. — § 15. Der Raum, worin der gepackte Zucker steht, muß kühl sein. Da aber nicht jede Fabrik einen durchaus kühlen Pack- oder Lagerraum hat, so ist es erlaubt, in mäßig warmen Räumen die Probenahme vorzunehmen, wenn der Zucker augenscheinlich erst frisch gepackt ist. Der Probenehmer ist verpflichtet, die Temperatur des Packraumes zu messen und in dem Berichte anzugeben. Wenn der Verkäufer die abzunehmende Partie auf der Abgangsstation direkt in Eisenbahnwagen verladet, so kann auf seinen Wunsch die Probenahme in

A. Bestimmung der Polarisation

- a) Bei Abwesenheit anderer optisch wirksamer Stoffe.
- b) Bei Gegenwart sonstiger rechtsdrehender Stoffe (Glykose, Raffinose).
- c) Bei Gegenwart linksdrehender Stoffe (Invertzucker).

Vorbereitung der Probe. Die eingegangenen Muster dürfen erst geöffnet werden, nachdem dieselben die Temperatur des Arbeitsraumes angenommen haben. Alsdann werden die Proben in flachen Porzellanschalen

diesen Eisenbahnwagen erfolgen. — § 16. Das für die Analyse bestimmte Muster ist mit dem Stecher aus mindestens dem zehnten Teile der Säcke zu ziehen. Die Auswahl der Säcke zu treffen, ist der Probenehmer allein berechtigt und verpflichtet. Der bei der Probenahme verwendete Stecher muß eine lichte Weite von mindestens 30 mm haben. Die Säcke dürfen mit dem Stecher nicht durchstochen werden, sondern sind in der Kopfnah zu öffnen. — § 17. Bei Lagerzucker ist es notwendig, eine Durchschnittsprobe so zu nehmen, daß von dem betreffenden Stapel so viel Reihen Säcke von oben bis unten abgetragen werden, wie der Probenehmer für notwendig hält, damit die etwa vorhandenen Lagerstellen bei der Probenahme mit berücksichtigt werden. Die Proben lediglich aus den an der Außenseite der Stapel liegenden Säcken zu entnehmen, ist unzulässig. Lagert der Zucker bereits länger als zwei Monate, so ist der Probenehmer, wenn es ihm wegen veränderten Zustandes des Zuckers notwendig erscheint, berechtigt, vom Lieferanten zu verlangen, daß 5% der Säcke in seiner Gegenwart gestürzt werden, und erst nachdem der Zucker sofort gut gemischt und wieder gesackt ist, soll die für die ganze Partie maßgebende Probe aus diesen gestürzten Säcken mit dem Stecher genommen werden. — § 18. Der Probenehmer hat durch Öffnen von mindestens 2% aller Säcke und durch Prüfung mit der Hand zu untersuchen, ob die Partie in Farbe und Korn gut gemischt ist. Enthält der Zucker Knoten, so soll außer dem mittels Stachers gewonnenen Analysenmuster ein anderes Muster mit der Hand aus 2% der Säcke gezogen werden, woraus nach geschehener Mischung zwei größere Ausfallmuster zu entnehmen sind; von diesen ist eins dem Käufer einzusenden, das andere vom Probenehmer aufzubewahren. Bei diesen Ausfallmustern dürfen die Knoten nicht zerdrückt werden. — § 19. Die Mischung des für die Analyse bestimmten Musters kann im Packraume, im sonstigen Lager der Fabrik oder in deren Kontor vorgenommen werden, doch darf dieser Raum nicht wärmer als 25° C sein. Die Probe ist in einem dicht und gut verschließbaren runden Blechgefäß von etwa 16 cm Durchmesser und 23 cm Höhe zu sammeln*). Haben die Probe und der Mischraum eine Temperatur, welche zwischen 15 und 25° liegt, so kann die Mischung ohne Zeitverlust erfolgen. Weichen Probe oder Mischraum von dieser Temperatur ab, so ist die Deckelfuge des Sammelgefäßes mit Isolierband zu verschließen und die Probe vor Durchmischung mindestens 4 Stunden in dem Mischraum oder in einem kühlen Raume so lange aufzubewahren, bis ihre Temperatur nicht weniger als 15 und nicht mehr als 25° C beträgt. Die Mischung soll dann ohne Zeitverlust erfolgen. Die Temperatur ist mit einem Normalthermometer zu messen. Die Mischung hat auf einem Blech oder einer Glasplatte

*) Die von der Handelskammer zu Danzig vereidigten Probenehmer sind zwar ebenfalls verpflichtet, die Proben in einem Blechgefäß von der oben bezeichneten Beschaffenheit zu sammeln; die Größe dieses Gefäßes ist ihnen jedoch nicht vorgeschrieben.

mit den Fingern gründlich durchgemischt¹⁾ und in die Musterbüchsen zurückgebracht. Die für die folgenden Bestimmungen auszuführenden Wägungen müssen sofort nach dem Mischen vorgenommen werden.

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, Waagen 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 internationalen Kommission für einheitliche Zuckeruntersuchungen + 20° C betragen²⁾.

von genügender Größe zu erfolgen und kann unter Zuhilfenahme eines Löffels oder auch mit bloßen Händen vorgenommen werden. Enthält der Zucker Knoten, so sind sie vom Probenehmer zu zerdrücken (siehe jedoch § 18, Satz 2 und 3) und gleichmäßig in dem Muster zu verteilen. — § 20. Von dem gut gemischten Zucker sind, ebenfalls ohne Zeitverlust, vorher sorgsam gereinigte gut gelötete*) und fest schließende Blechdosen oder fest zu verkorkende Glasflaschen von solider Beschaffenheit vollständig zu füllen. Die Proben sind fest hineinzudrücken. Der Probenehmer hat die Fuge zwischen Deckel und Dose mit einem gut klebenden, 10 mm breiten Isolierbande, wie es in der Elektrotechnik benutzt wird, luftdicht zu verschließen. Das Band soll dem Probenehmer kostenlos zur Verfügung gestellt werden. Die Muster müssen mindestens 150 und dürfen höchstens 250 g Zucker enthalten. Das für den Chemiker bestimmte Muster — bei Doppelanalyse zwei Muster — und ein im Besitz des Probenehmers bleibendes Kontrollmuster, desgleichen das Ausfallmuster — vgl. § 18 — sind mit dem Siegel des Verkäufers oder dessen Vertreters und dem des Probenehmers gemeinsam zu siegeln. Andere auf Wunsch des Käufers für diesen genommene Proben dürfen nur das Siegel des Probenehmers tragen. Auf den Probedosen oder Flaschen ist, gut haftend, Datum, Marke, Nummer und Anzahl der Säcke zu notieren. — § 21. Der Probenehmer hat das für die Analyse bestimmte Muster unverzüglich dem Chemiker zuzustellen. Muß zu diesem Zweck das Muster zur Post gegeben werden, so kann der Probenehmer die dadurch entstehenden Portokosten dem Käufer berechnen. Das Kontrollmuster ist von dem Probenehmer mindestens drei Monate lang in einem kühlen Raume aufzubewahren und nur auf gemeinschaftlichen Antrag beider Beteiligten auszuliefern.

*) Die von der Handelskammer zu Danzig vereidigten Probenehmer dürfen auch gestanzte Blechdosen verwenden.

¹⁾ Das Mischen ungleichartiger Rohzuckermuster ist in der Weise auszuführen, daß der Zucker in glasierten Schalen mit einem Spatel oder mit trockener, 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. September 1909.)

²⁾ Über Einfluß der Temperatur auf die Polarisation s. Herzfeld, Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1899, Techn. Teil S. 1; Wiley, ebenda 1899, S. 431; ferner Wiechmann, ebenda 1900, S. 902; Wiley, ebenda 1900, S. 823; Wiley und Bryan, ebenda 1909, S. 916.

Jedenfalls soll der Untersuchungsraum und die zu benutzenden Apparate mindestens zwei Stunden vor Ausführung der Polarisierungen die Temperatur von $+ 20^{\circ} \text{C}$ angenommen haben¹⁾.

Zu den Untersuchungen sind nur solche Meßgeräte (Maßkolben, Pipetten, Büretten) zulässig, deren Marke oder Teilung wahren Kubikzentimetern entspricht und die mit Wasser von $+ 20^{\circ} \text{C}$ ausgewogen sind ($= 20/4^{\circ}$).

a) Bestimmung der Polarisierung bei Abwesenheit anderer optisch wirksamer Stoffe²⁾

(Arbeitsvorschrift des Instituts für Zuckerindustrie)

Man wägt in einer Neusilberschale (s. S. 243 unter A) das Normalgewicht (26,00 g) des zu untersuchenden Zuckers auf der chemischen Waage ab. Als Normalgewichte werden zweckmäßig Gewichtsstücke aus vergoldetem



Abb. 88. Kolben mit Glastrichter nach Schrefeld

Messing benutzt, welche behufs Unterscheidung von den Stücken des Gewichtssatzes würfelförmige Gestalt besitzen. Die abgewogene Zuckermenge wird zum Auflösen mit destilliertem Wasser³⁾ verlustlos in einen Kolben von 100 ccm Inhalt gespült. Diese Kolben sind für wahre Kubikzentimeter ($s = 20/4^{\circ}$) geeicht. Ihr Wasserinhalt muß bei 20°C an der Luft mit Messinggewichten gewogen 99,71 g ($\pm 0,03$) wiegen. Zum Einfüllen der Zuckermenge in den Kolben benutzt man nach Schrefeld⁴⁾ einen besonderen Glastrichter (Abb. 88). Dieser Trichter liegt mit drei angeblasenen gläsernen Ansätzen auf dem Kolbenhals auf, so daß an dieser Stelle ein Verschuß des Kolbenhalses durch den konischen Teil des Trichters vermieden wird und die Luft aus dem Kolben beim Einfüllen des Zuckers durch den Zwischenraum zwischen Trichterrohr und Kolbenhals

Schönrock (Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1900, Techn. Teil 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 Gradenventzke gefundenen Ablesung die Größe $0,065 \times (t - 20)$ hinzuzuaddieren, um den wirklichen Hundertpunkt des Apparats bei 20° zu erhalten.“

¹⁾ Man vergleiche hierfür und für das Folgende Browne, „Die Grenzen der Genauigkeit der Zuckeranalyse“. Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1916, Techn. Teil S. 73.

²⁾ Die Angaben dieses Abschnittes beziehen sich auf die in üblicher Weise hergestellten, gesunden Produkte der Rübenzuckerfabriken und der einheimischen Raffinerien.

³⁾ Bei alkalisch reagierenden Zuckern kann zum Auflösen heißes Wasser verwendet werden.

⁴⁾ Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1905, Techn. Teil S. 1005.

ungehindert entweichen kann. Das Trichterrohr muß so lang sein, daß es in die Rundung des Kolbens etwas hineinragt. Man faßt die Neusilberschale mit der linken Hand, schüttet ihren Inhalt in den Trichter und spült mit dem Strahl der Spritzflasche die wenigen in der Schale noch haftenden Zuckerteilchen ebenfalls in den Trichter. Sodann wird die ganze in dem Trichter liegende Zuckermasse durch Aufspritzen von Wasser auf den Trichterrand durch das Rohr in den Kolben hinuntergespült, der Trichter nachgespült und das Trichterrohr beim Herausziehen aus dem Kolbenhals auch von außen abgespült. Durch gelindes Umschwenken wird der Zucker in dem Kolben, welcher ungefähr zu drei Vierteln seines Inhaltes gefüllt ist, in Lösung gebracht. Nach völligem Auflösen wird aus einer Bürette tropfenweise so viel Bleiessig¹⁾ zugesetzt, bis durch einen neuen Tropfen keine Fällung mehr erfolgt. Außerdem wird mittels eines Tropfröhrchens etwa 1 cem Tonerdebrei²⁾ hinzugetan. Alsdann wird der Inhalt des Kolbens annähernd bis zur Marke aufgefüllt. Etwaige Schaumblasen werden entweder mit Ätherdampf oder mit höchstens zwei Tropfen absoluten Alkohols entfernt. Dann setzt man den Kolben in ein auf 20° C temperiertes Wasserbad, bis derselbe nach etwa einer halben Stunde die gleiche Temperatur angenommen hat. Nunmehr wird genau zur Marke aufgefüllt, wobei Wassertropfen, welche im Halse des Kolbens haften, mittels eines zusammengerollten Stückes Filtrierpapier entfernt werden. Nach dem Auffüllen wird der Kolben längere Zeit kräftig durchgeschüttelt und ins Polarisationszimmer gebracht. Dieses Zimmer, in welchem alle erforderlichen Apparate und Glasgeräte vorher aufgestellt sind, wird mindestens zwei Stunden vor dem Filtrieren auf eine Temperatur von 20° C gebracht und diese Temperatur fortdauernd konstant erhalten, damit sowohl der Polarisationsapparat als auch die zum Filtrieren der Zuckerlösung dienenden Trichter und Zylinder, sowie die Polarisationsröhren genau die Temperatur von 20° C annehmen. Die Zuckerlösung wird durch ein glattes, trockenes Filter, welches den ganzen Kolbeninhalt mit einem Male aufnimmt, in einen Standzylinder filtriert; während der Filtration muß das Filter mit einem Uhrglase bedeckt gehalten werden. Die ersten, in der Regel trüben Tropfen des Filtrats werden beseitigt, und erst das völlig klare Filtrat wird in dem Standzylinder aufgefangen. Nachdem möglichst die ganze Menge der Flüssigkeit filtriert ist, wird ein Polarisationsrohr von 200 mm Länge damit gefüllt. Die Polarisationsröhren sollen ausschließlich mit Landolt'schen Steckkapselverschlüssen versehen sein; letztere müssen sich leicht über die Rohrfassungen aufschieben lassen, andererseits aber so fest sitzen, daß die Deckgläser mit der nötigen Kraft gegen die Rohrenden festgedrückt werden. Die gefüllten Polarisationsrohre werden nunmehr in den Polarisationsapparat gelegt,

1) Über die Bereitung des Bleiessigs siehe S. 521.

2) Über die Bereitung des Tonerdebreies siehe S. 524.

dessen Lampe mindestens eine halbe Stunde vorher angezündet sein muß. Als Lichtquelle für den Polarisationsapparat darf weißes Licht (Petroleum-, Auer- oder elektrisches Licht) nur benutzt werden, wenn es durch eine 1,5 cm dicke Schicht einer 6%igen Kaliumdichromat-Lösung in Wasser gereinigt wird. Zweckmäßig ist es, diese Lösung in einem Rohre mit einem Durchmesser von etwa 2 cm, welches auf den beiden offenen Seiten mit zwei Deckgläsern ähnlich wie ein Polarisationsrohr verschlossen ist, im Innern des Polarimeters zwischen dem Polarisator und der Lichtquelle anzubringen. Eine in der Flüssigkeit vorhandene Luftblase verhindert, daß bei etwaigem Erwärmen derselben ein Druck auf die Deckgläser ausgeübt wird. Ferner darf Lage und Intensität der Lichtquelle während der Polarisation keine Veränderung erfahren. Die Ausführung der Polarisation erfolgt durch zwei Beobachter in der Weise, daß jeder sechsmal die Zuckerlösung und darauf sechsmal die Kontrollquarzplatte¹⁾ polarisiert. Von den erhaltenen Werten wird der Durchschnitt gezogen und die Polarisation der Zuckerlösung nach dem Werte für die Quarzplatte korrigiert und auf Zehntel abgerundet.

Die Polarisationsflüssigkeit muß durchaus klar sein, da die geringste Trübung die Polarisation unsicher oder unmöglich macht.

Eine mäßige, gelbe Färbung ist nicht hinderlich, dahingegen geben sehr dunkle Nachprodukte bisweilen so rot oder tiefgelb gefärbte 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 gereinigte Kohle 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 Filtrats nimmt man eine den Vorversuchen entsprechende und gewogene Menge — etwa 2 g — dieser Kohle, bringt sie in einem trockenen

¹⁾ Die Kontrollquarzplatten müssen druckfrei gefaßt und optisch möglichst rein sein (s. S. 60).

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 Rohzucker, 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.

Man hüte sich, 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 Verschlüßköpfen.

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 Polarisations unterwerfen. Es ist dabei allerdings nicht außer acht 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. 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 1,0° Drehung bei Auffüllung auf 100 ccm 0,26 g, bei Auffüllung auf 50 ccm nur 0,13 g Zucker anzeigt, so sind $61,8 \times 0,13 = 8,034$ g reiner Zucker in 8,431 g Rohzucker enthalten. 100 Teile des letzteren haben mithin nach dem Ansatz:

$$8,431 : 8,034 = 100 : x$$

eine Polarisation von

$$x = 95,2.$$

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 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 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. Ein untersuchter Zucker habe einen Gehalt von $95,2\%$ ergeben. Nach dem Ansatz

$$95,2 : 26 = 100 : x,$$

$$x = 27,311$$

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 der Saccharose bei Anwesenheit anderer **rechtsdrehender** Stoffe (Stärkesirup, Stärkezucker, Raffinose)

Außer der Raffinose kommen in den regelmäßigen Rohstoffen und Erzeugnissen der Rübenzuckerfabriken rechtsdrehende Bestandteile in wesentlichen Mengen nicht vor¹⁾, keinesfalls werden sie bei den gewöhnlichen Untersuchungen berücksichtigt.

Künstlich hergestellte Gemische von Rübenzucker mit Stärkezucker oder Stärkesirup können auf ihren Gehalt an Saccharose durch Inversion nach Clerget und Polarisation untersucht werden, da sich Dextrose und Dextrine hierbei in ihrer Rechtsdrehung nicht wesentlich ändern. Über einige Verfahren zur genaueren Untersuchung gibt der Abschnitt C. S. 323, nähere Aufklärung.

Von großer Wichtigkeit ist die Bestimmung der Saccharose neben Raffinose, weil diese durch ihre stärkere Rechtsdrehung (s. S. 122) einen höheren Saccharosegehalt vortäuscht, als wirklich vorhanden ist.

Beispiel. Ein Rübenzucker, der neben $88,0\%$ Saccharose nur 1% wasserfreie Raffinose enthält, zeigt bei Polarisation des Normalgewichtes an:

für 88% Saccharose	$88,0^{\circ}$	Ventzke
für 1% Raffinose $1 \times 1,852$	$1,85^{\circ}$	„
	mithin $89,85^{\circ}$ Ventzke	

¹⁾ Anders in den Rohrzuckerfabriken, denn das Zuckerrohr enthält stets mehr oder weniger erhebliche Mengen Dextrose, die in die Säfte und Rohzucker übergehen und sich in den Abläufen schließlich stark anhäufen. Über die Untersuchung derartiger Zuckerstoffe siehe den Abschnitt A 3, S. 320.

also fast 2% zuviel Saccharose, wenn man den Gehalt an Raffinose nicht berücksichtigt!

Ein Zucker ist also verdächtig, Raffinose zu enthalten, wenn seine Lösung eine auffällig hohe, seiner sonstigen Beschaffenheit anscheinend nicht entsprechende Rechtsdrehung zeigt, und wenn die Kristalle (selbst nur vereinzelt) zugespitzt oder sogar nadelförmig aussehen¹⁾. Fehlingsche Lösung wird dagegen von raffinosehaltigen Zuckern nicht stärker reduziert, als von reiner Saccharose in entsprechender Menge, also nur in sehr geringem Maße. (Hierin unterscheiden sie sich also sehr von Gemischen mit Stärkezucker, die ebenfalls hohe Polarisationen zeigen können, aber stets sehr kräftig reduzierend wirken.)

Polarisiert man raffinosehaltige Zucker und bestimmt ihren Gehalt an Asche und Feuchtigkeit, so bleibt bei dem Abziehen der gefundenen scheinbaren Gehalte von 100% meistens ein zu geringer oder überhaupt kein Restbetrag für die vorhandenen organischen Nichtzuckerstoffe, die Summe kann sogar ohne diese schon über 100% hinausgehen. In solchen Fällen und bei den anderen oben erwähnten verdächtigen Erscheinungen muß zur Bestimmung des wirklichen Saccharosegehaltes das Inversionsverfahren und die Polarisation der invertierten Lösung ausgeführt werden.

Man verfährt dabei wie im Abschnitt „Das Inversionsverfahren“ auf S. 119 angegeben ist und berechnet die Saccharose (Z) nach der Formel S. 122

$$Z = \frac{0,5124 \times P - J}{0,839};$$

gleichzeitig erhält man — wenn andere drehende Stoffe in wesentlichen Mengen nicht zugegen sind — den Gehalt des Zuckers an Raffinose (R) nach der „Raffinoseformel“ (S. 123):

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

Ein Beispiel ist dort schon angegeben worden.

e) Bestimmung der Saccharose bei Anwesenheit linksdrehender Stoffe

Als linksdrehender Stoff von Bedeutung kommt in den Erzeugnissen der Rübenzuckerfabriken lediglich der Invertzucker in Betracht. Da dessen Linksdrehung nur rund ein Drittel so groß ist, wie die Rechtsdrehung der gleichen Menge Saccharose, so sind erst 3% Invertzucker imstande, den Gehalt an Saccharose um 1% zu niedrig erscheinen zu lassen. Im Gegensatz zu den Verhältnissen bei Anwesenheit von Raffinose kann man also den Einfluß

¹⁾ Der Verdacht eines Raffinosegehaltes wird natürlich verstärkt, wenn der Zucker aus Fabriken stammt, die Melasse entzuckern, weil die Raffinose sich wegen ihrer großen Löslichkeit in den Abläufen, am meisten in der Melasse, anhäuft und aus dieser gleichzeitig mit der Saccharose gewonnen wird.

ganz kleiner Mengen von Invertzucker (höchstens einige Zehntelprozente), wie sie bei normalen oder annähernd normalen Rübenzuckern vorkommen können, bei der Bestimmung des Saccharosegehaltes vernachlässigen.

Bei den üblichen Handelsanalysen geschieht dies bis jetzt allgemein. Die durch Polarisation der Auflösung des Normalgewichtes Zucker zu 100,0 ccm erhaltene Zahl wird also, ohne Rücksicht auf eine etwaige Verminderung der Rechtsdrehung durch geringe Mengen Invertzucker, als Gehalt an Saccharose angesehen¹⁾.

Ist Invertzucker in bestimmbarer Menge vorhanden, so fügt man den ermittelten Betrag getrennt der Zusammenstellung der übrigen Zahlen hinzu.

Richtiger ist es daher, die Angabe des Polarimeters nicht als „Prozente Zucker“ zu bezeichnen, sondern als „Polarisation“, wie es in den Berichten der meisten Handelschemiker auch bereits geschieht. Dem Fabrikchemiker ist dies ebenfalls dringend zu empfehlen, um über die Bedeutung der Angabe keinen Zweifel zu lassen.

(Was die aus Zuckerrohr gewonnenen Rohzucker betrifft, so hat man die Erfahrung gemacht, daß die im Saft enthaltene und zum Teil in den Zucker übergehende rechtsdrehende Dextrose fast immer von so viel neu entstandenem Invertzucker²⁾ begleitet ist, daß ihre Drehung durchschnittlich fast aufgehoben wird. Dieser Umstand sowie die im Handelsverkehr nicht zu unterschätzende Umständlichkeit, den Gehalt an reduzierenden Zuckerarten in Prozenten festzustellen und in der Preisberechnung jedesmal mit zu berücksichtigen, hat dazu geführt, daß man auch bei den „Kolonialzuckern“ die Polarisation als maßgebend ansieht, ohne sie nach dem Reduktionsvermögen des Zuckers — das nicht einmal überhaupt bestimmt zu werden pflegt — zu berichtigen.)

Sind größere Mengen Invertzucker, etwa 2% und mehr, in Rohzuckern oder Raffinaden enthalten, so kann deren Saccharosegehalt nach dem Clergetverfahren mittels Polarisation festgestellt werden. Dies geschieht in der auf S. 119 ausführlich dargelegten Weise unter Berechnung nach der Formel

$$100 S$$

$$192,66$$

Hat man den Invertzucker nach einem der weiter unten (S. 151 bis 173) beschriebenen Verfahren genau bestimmt, so kann man die Polarisation danach berichtigen, indem man den Prozentgehalt mit 0,31 vervielfältigt und

¹⁾ In ähnlicher Weise wird allerdings auch die etwa vorhandene Raffinose, wenigstens bei geringen Beträgen, in den Angaben der Handelschemiker nicht berücksichtigt, wenn nicht deren Bestimmung von dem Auftraggeber besonders verlangt worden ist.

²⁾ Die Rohrzuckersäfte müssen in schwach saurem oder neutralem Zustande verarbeitet werden, weil sie bei Zusatz überschüssigen Kalkes sich unter Zersetzung der Dextrose sehr dunkel färben und trotzdem alsbald wieder sauer werden würden. Es bilden sich daher im Laufe der Behandlung gewisse Mengen Invertzucker aus der Saccharose.

den so ermittelten Betrag zu der Polarisation hinzufügt. Dies setzt allerdings voraus, daß der vorhandene reduzierende Zucker aus gleichen Teilen Dextrose und Lävulose besteht, was keineswegs immer (am seltensten bei Kolonialzuckern) zutrifft.

Beispiel.

Die Polarisation des Normalgewichtes ist + 92,0° Ventzke
die Menge des Invertzuckers ist zu 6,0% ermittelt worden,

mithin ist $6,0 \times 0,31 =$ 1,8° Ventzke

zuzuzählen, der Saccharosegehalt beträgt also 93,8%

und die gesamte Zuckermenge $93,8 + 6,0 =$ 99,8%

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 wird, 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 Feststellung der Menge des vorhandenen Nichtzuckers eine viel sicherere 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 hierbei flacher Nickelschalen von 65 mm Durchmesser und 20 mm Höhe mit geraden, am oberen Ende etwas nach außen umgebördelten Seitenwänden (Abb. 89). Man läßt die Schalen mit laufenden Nummern prägen. Die Tara dieser Schalen wird ein für allemal für die betreffende Nummer aufgeschrieben und ist fast unveränderlich wenn man die Schälchen nach dem Gebrauch rein und trocken hält.

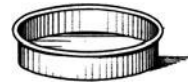


Abb. 89. Nickelschale zur Bestimmung des Wassergehaltes

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.“ (Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1900, Techn. Teil S. 362.)

Nachdem die Schale auf die Waage gebracht und die Richtigkeit der Tara kontrolliert worden ist, bringt man genau 5,0 g des zu untersuchenden Zuckers (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 des Trocknens beträgt je nach der Beschaffenheit des Zuckers 1 bis 3 Stunden. 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 Trockner (Exsikkator) über Chlorcalcium erkaltet sind, aufs neue gewogen. Es ist hierbei zu berücksichtigen, daß der getrocknete Zucker außerordentlich wasseranziehend ist; aus diesem Grunde ist für gute Beschaffenheit des Trockners 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 Waage 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. Das Schälchen mit 5,0 g Zucker wog:

Vor dem Trocknen	26,125 g
nach „ „	26,029 g
Verlust, mithin Wasser =	0,096 g

$$5,0 : 0,096 = 100 : x,$$

$$x = 1,92\% \text{ Wasser oder auch } 20 \times 0,096 = 1,92\% \text{ Wasser.}$$

Hatte man bereits oben durch die Polarisation gefunden:

	95,2% Zucker
so bleiben bei	1,9% Wasser
schließlich	2,9% Nichtzucker als Rest
	100,0%

Die zu diesem Zwecke benutzten Trockenschränke müssen durch ihre Einrichtung die Gewißheit bieten, daß in ihnen tatsächlich 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.

Diese Forderungen bedingen Trockenschränke mit Doppelwandungen, wie Abb. 90 einen solchen zeigt.

Er ist ein entweder an der Wand aufgehängter oder auf einem Eisen-
gestell befestigter, aus starkem Kupferblech oder 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 Thermo-
meter, *c* ist das Abzugsrohr für den
Innenraum. Bei geschlossener Tür tritt
die Außenluft, durch einen Schieber regu-
lierbar, bei *d* unter den Boden des Innen-
raumes, gelangt, bereits stark erhitzt,
durch einen am entgegengesetzten Ende
befindlichen Schlitz in jenen und ver-
läßt ihn, den Kasten in seiner ganzen
Ausdehnung durchstreichend und mit
der ausgetriebenen Feuchtigkeit beladen,
bei *e*. Die Heizung geschieht durch Gas,
Spiritus oder Petroleum, die Luft tritt
durch einen bei *e* befindlichen Schlitz zu-
nächst 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 Heiz-
flamme derart, daß die Temperatur im Innern des Kastens 110° C nicht
übersteigt.

Man hat verschiedene Apparate erdacht, um diese Regulierung der Tem-
peratur 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.

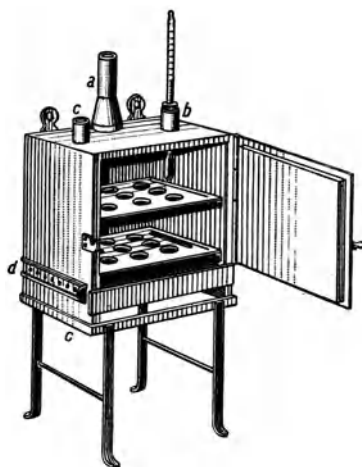


Abb. 90. Trockenschrank

Die Wirkung solcher bei Gasheizung benutzbarer Wärmeregulatoren 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 Abb. 91.

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 ge-

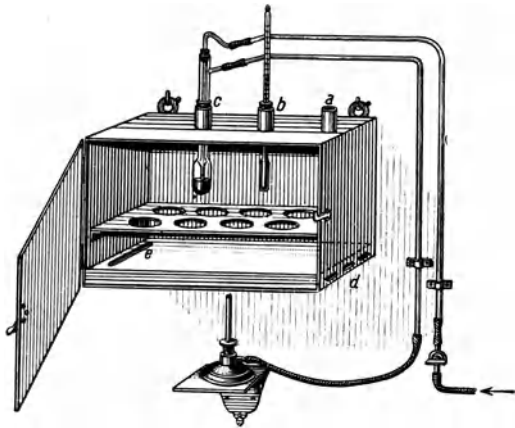
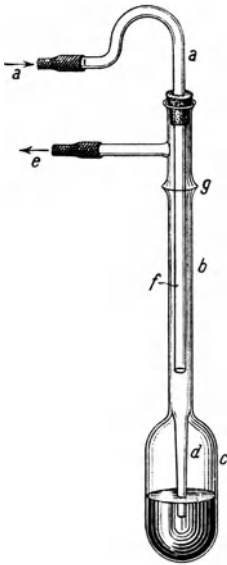


Abb. 91. Wärmeregulator

Abb. 92. Trockenschrank mit Wärmeregulator

schlossen und steht nur durch die untere Öffnung der bis fast auf den Boden reichenden Ansatzröhre *d* mit *b* in Verbindung. Bei gewöhnlicher Temperatur füllt das Heizgas die oben durch einen Kork geschlossene Röhre *b* und tritt durch den seitlichen Ansatz *e* 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 ersteres 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 gänzliches 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.

Die Abb. 92 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* in dem durchbohrten Kork 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 Innern des Kastens allmählich sinkt, fällt 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. Ein geeigneter Spiritusbunsenbrenner wird in drei Größen entsprechend 4, 2 und 1 Gasbunsenbrenner im Handel geführt und gewährleistet bei einem gleichen Behälterinhalt von 0,92 Liter eine Brenndauer von 3 bis 10 Stunden; eine genaue Beschreibung und Gebrauchsanweisung wird beim Kauf einem jeden Brenner beigegeben.

Die Beaufsichtigung und jeweilige Regulierung der Temperatur wird durch Anwendung von Dampf-Vakuum-Trockenschränken mit automatischer Temperaturregulierung nach Schrefeld vermieden. Da dieser Apparat für Wasserbestimmungen in allen Zuckerfabrikprodukten besonders geeignet ist, soll er hier ausführlicher beschrieben werden. Die Konstruktion ist aus Abb. 93 zu ersehen. Der Apparat besteht aus zwei konzentrisch ineinandergesteckten, hart gelöteten Kupferblechzylindern, welche an ihrem hinteren Ende beide durch eine gemeinsame, mit ihnen verschraubte Metallplatte abgeschlossen sind, während vorn der ringförmige Zwischenraum zwischen beiden durch ein entsprechend geformtes abgedrehtes Messinggußstück ausgefüllt ist. Der innere Zylinder dient als Trockenraum und läßt sich durch einen

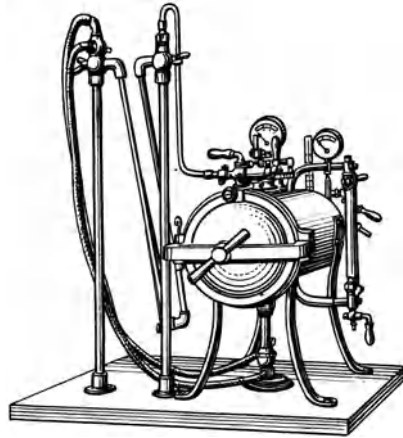


Abb. 93. Dampf-Vakuum-Trockenschrank mit automatischer Temperaturregulierung

¹⁾ Bei dem Trockenschranke Abb. 90 würde der Ansatz *c* den Regulator aufzunehmen haben, für den Abzug der Innenluft aber dann innerhalb bei *a* noch eine besondere Öffnung herzustellen sein.

Metalldeckel, welcher durch Verschlussbügel und Schraubenspindel an jenes Gußstück angepaßt werden kann, luftdicht verschließen. In dem Trockenraum befindet sich ein Gestell mit zwei perforierten, herausziehbaren Blechen, auf welchen zwölf der beschriebenen Nickelschalen stehen können, sowie ein muldenförmiger Behälter, welcher zur Aufnahme einiger Stücke frisch gebrannten Kalkes dient. Dieser soll das beim Trocknen des Zuckers entweichende Wasser binden und muß von Zeit zu Zeit erneuert werden. Mittels eines durch die hintere Wand geführten Thermometers läßt sich die Temperatur des Trocken-

raumes kontrollieren. Durch das hinten sichtbare, mittels Hahn verschließbare Rohr ist der Trockenraum an eine Vakuümleitung angeschlossen. Ein zweiter Hahn dient zum Einlassen von Luft vor dem Öffnen des Schrankes, auch ein Vakuummeter ist vorgesehen.

Der zwischen Trockenraum und dem äußeren Zylindermantel verbleibende Raum wird durch einen Hahntrichter mit destilliertem Wasser, dessen Menge durch ein Wasserstandglas von außen erkennbar ist, zu etwa drei Vierteln angefüllt. Durch einen unter dem Apparat angebrachten Fletcherbrenner wird dieses Wasser unter einem konstanten Druck von 0,5 Atm. im Sieden erhalten. Diesem Druck des siedenden Wassers entspricht eine Temperatur desselben von 110°. Es wird also der Trockenraum ebenfalls die gleiche Temperatur von 110° annehmen müssen.

Um nun den Druck des siedenden Wassers konstant auf 0,5 Atm. zu halten, ist am Apparat die in Abb. 94 schematisch dargestellte Vorrichtung angebracht. Mit dem Dampfraum des Apparates steht ein U-förmig gebogenes, viertelzölliges schmiedeeisernes Gasrohr in Verbindung, dessen beide Schenkel *A* und *B* bis etwa über die Hälfte mit Quecksilber gefüllt sind. Letzteres kann durch eine Verschlusschraube bei *C* eingefüllt werden. Sobald im Dampfraum ein Überdruck entsteht, sinkt das Quecksilber in *B* und steigt in *A*, bis die Niveaudifferenz in beiden Röhren bei einem Druck von 0,5 Atm. etwa 340 mm beträgt. In diesem Augenblick verschließt die Quecksilberkuppe in *A* die Öffnung einer im Innern des Rohres bei *D* angebrachten, nach unten gerichteten Düse, welche das den Brenner speisende Leuchtgas auf seinem Wege durch die Rohre *E* und *F* passieren muß. Sofort erlischt die Flamme des Brenners. Infolgedessen sinkt augenblicklich der Druck im Dampfraum, das Quecksilber

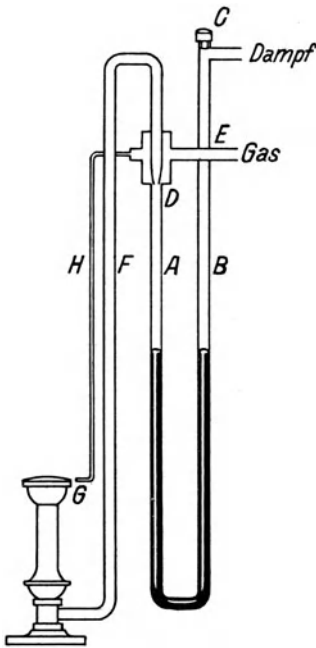


Abb. 94. Automatischer Dampfdruckregulator

infolgedessen sinkt augenblicklich der Druck im Dampfraum, das Quecksilber

in *A* fällt, gibt die Düsenöffnung frei und daß nun wieder aus dem Brenner ausströmende Leuchtgas entzündet sich an einer kleinen, durch das Rohr *H* gespeisten Zündflamme, der Druck im Dampfraum steigt wieder und das Spiel wiederholt sich von neuem. Auf diese Weise wird der Druck von 0,5 Atm. im Dampfraum und somit auch die gewünschte Temperatur von 110° im Trockenraum automatisch konstant erhalten. Durch Veränderung der Quecksilbermenge läßt sich Druck und Temperatur innerhalb gewisser Grenzen variieren. Über dem Quecksilber in *B* sammelt sich mit der Zeit etwas Kondenswasser, doch ist dessen Gewicht zu gering, als daß dadurch eine merkliche Verschiebung der Quecksilbersäulen hervorgerufen werden könnte. Das im Dampfraum enthaltene Wasser braucht nur selten ergänzt zu werden, da ein

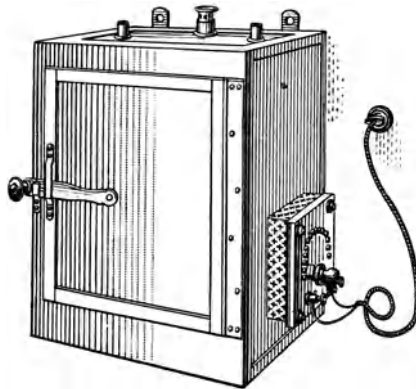


Abb. 95. Elektrischer Trockenschrank

Entweichen von Dampf nirgends stattfindet. Es ist darauf zu achten, daß beim Anheizen des Dampftrockenschrankes die Luft aus dem Dampfraum entfernt wird, da diese beim Erwärmen stärker expandiert als der Wasserdampf und die Gaszuführung dadurch vorzeitig abgesperrt wird. Um zu verhindern, daß bei Außerbetriebsetzung und Abkühlung des Apparates infolge eines im Dampfraum entstehenden Vakuums das Quecksilber durch den äußeren Luftdruck durch das Rohr *B* in den Dampfraum gedrückt werden kann, ist auf letzterem rechts neben dem Einfülltrichter ein sich selbsttätig nach innen öffnendes Kegelventil vorgesehen. Auch ein Manometer für den Dampfdruck ist vorhanden. Eines besonderen Sicherheitsventils bedarf der Apparat nicht, da gegebenenfalls bei starker Drucküberschreitung das abschließende Quecksilber durch das Rohr *F* und den Brenner herausgeschleudert werden würde. Soweit kann es jedoch niemals kommen, da bei Erreichung des gewünschten Druckes die Flamme unter allen Umständen erlischt.

Diese Trockenschränke mit Evakuierung sind besonders da angebracht, wo es sich um Trocknung sehr wasserhaltiger Substanzen (Säfte, Melassen,

a. a. O) handelt, welche zur völligen Austrocknung ohne Luftleere einer sehr langen Zeit bedürfen. Eine fortdauernde Evakuierung ist nicht unbedingt erforderlich; die Luftpumpe kann, wenn hinreichende Luftverdünnung erzielt ist, abgestellt werden.

Trockenschränke mit elektrischer Heizung sind mehrfach konstruiert; eine geeignete Form zeigt Abb. 95.

C. Bestimmung des Asche- und Salzgehaltes

Wie schon bemerkt, versteht 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 „Unterschied“, und gibt das, was nach Addition jener beiden Zahlenwerte an 100 Teilen fehlt, als die vorhandenen Prozente Nichtzucker an. Bei einer gleichzeitigen Bestimmung des Aschegehaltes verbleibt der Unterschied 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 sich hierbei 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 als „lösliche Asche“.

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 angesehen¹⁾.

Was die Veraschung von Zucker selbst anbetrifft, so ist sie durch einfache Verbrennung des organischen Anteils ohne weiteres nicht zu ermög-

¹⁾ Vgl. auch S. 216 „Messung der elektrischen Leitfähigkeit“.

lichen; 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 diese Fehlerquellen zu umgehen, müßte man ein etwas umständliches und viel Zeit erforderndes Verfahren benutzen, das aber stets dann anzuwenden ist, wenn es sich um die Untersuchung der näheren Aschenbestandteile handelt (s. 10. Untersuchung der Asche von Zuckern usw. weiter hinten). Nach dem Vorschlag 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.

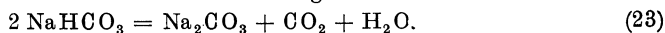
Man verwendet zu diesem von Scheibler weiter ausgebildeten und durch Beschluß der internationalen Kommission für die **Zwecke des Zuckerhandels behufs Angabe des Aschegehaltes ausschließlich vorgeschriebenen Verfahren**²⁾ kleine, flache Platinschälchen von nebenstehender Form (Abb. 96), glüht sie vor dem Gebrauch über einer Flamme aus, läßt sie im Exsikkator erkalten und bestimmt auf einer empfindlichen Waage ihr Gewicht.



Abb. 96.
Veraschungsschälchen aus Platin

Man wägt 3 g des zu untersuchenden Zuckers in einem tarierten Platinschälchen (etwa 45 mm Durchmesser, 16 mm Höhe) ab und durchfeuchtet die Masse mit reiner konzentrierter Schwefelsäure. Es genügt ein Zusatz von 20 bis 30 Tropfen. Nach wenigen Minuten

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 je nach der Stärke der Hitze ganz oder nur zum Teil in Kohlensäure und Metalloxyde zerlegt:



²⁾ Beschluß der internationalen Kommission: „Behufs Ermittlung des Aschegehaltes in Rohrzuckern ist die Veraschung nach dem Scheiblerschen Verfahren 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% in Abzug zu bringen und der so korrigierte Aschegehalt in das Zertifikat zu stellen.“ (Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1900, Techn Teil S. 362.)

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 Abzug 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 verwenden, doch vertragen

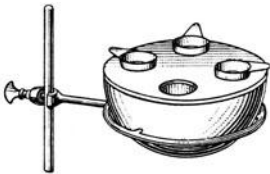


Abb. 97.

Wasserbad für Aschenschälchen

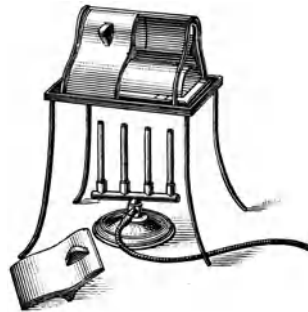


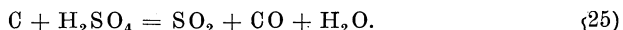
Abb. 98.

Muffelofen für Aschenbestimmungen

diese nicht das Glühen auf einem Gebläse. Auch die noch wohlfeileren, zerbrechlichen Schalen aus Quarzglas sind neuerdings in Aufnahme gekommen.

Bei Untersuchung trüblöslicher Zucker kann, wenn die Umstände es erfordern oder doch wünschenswert erscheinen lassen, eine Abänderung eintreten²⁾. Man wägt 15,0 g Zucker ab, bringt ihn mittels eines Trichters (Abb. 88) in ein 50-ccm-Kölbchen, löst, füllt bis zur Marke auf, aber natürlich

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 unbeträchtlicher Mengen von Kieselsäure und Phosphorsäure, verflüchtigt; es entsteht eine „Sulfatasche“; der Überschuß an Schwefelsäure wird dabei gleichfalls verdampft.

²⁾ Jedoch nicht bei Ausführung von Handelsanalysen.

ohne jeglichen Zusatz von Bleiessig oder Tonerdehydrat, mischt und filtriert durch ein trockenes Filter. Von dem klaren Filtrat werden 10,0 cem = 3,0 g Zucker mittels einer Pipette in das gewogene Platinschälchen gebracht und auf einem passend eingerichteten Wasserbad (Abb. 97) soweit 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 bringt man sodann das Schälchen in eine aus Platinblech bestehende Muffel.

Einen zweckmäßig hergestellten Muffelofen stellt Abb. 98 dar. Die Platin- 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 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 Gasolinfeuerung, elektrisch heizbare Veraschungsöfen von Herzfeld, Seibert u. a. Eine geeignete Form eines elektrisch geheizten Muffelofens zeigt Abb. 99.

Die Veraschung soll bei einer Temperatur von nicht über 750° C vor sich gehen, ihr entspricht eine schwache dunkle Rotglut 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. Seine wässrige Lösung muß gegen Lackmus noch schwach

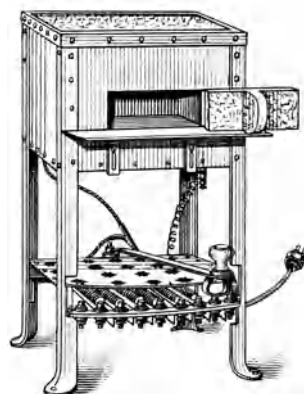


Abb. 99. Elektrisch geheizter Muffelofen

saure bis neutrale, keinesfalls aber alkalische Reaktion zeigen. Anderenfalls fallen die Ergebnisse zu niedrig aus und sind zu verwerfen.

Nach richtigem und vollständigem Verlauf der Veraschung nimmt man das Schälchen vorsichtig, bei Vermeidung jedes Luftzuges, 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 Kohlenteilchen mehr vorhanden, läßt in einem Exsikkator¹⁾ erkalten und wägt²⁾. Die Temperatur des Ofens wird mit Segerkegeln oder anderen Pyrometern regelmäßig geprüft. Stehen solche nicht zur Verfügung, so kann man das Einstellen des Ofens auch nach dem Befund der erhaltenen Zuckeraschen unter Berücksichtigung der oben für die richtige Beschaffenheit derselben angeführten Merkmale ausführen.

Durch vielfache Versuche stellte Scheibler fest, daß das Gewicht der neugebildeten schwefelsauren Salze in dem so erhaltenen Verbrennungsrückstand wegen des höheren Molekulargewichtes der Schwefelsäure unter gewöhnlichen Umständen fast genau um 10% gegen das Gewicht der bei Veraschung ohne Schwefelsäure erhaltenen kohlsauren 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%) ab und gibt den Rest als den Aschengehalt des Zuckers an.

Beispiel. Bei der Untersuchung des oben als Beispiel gewählten Zuckers habe man bei Veraschung von 3,0 g Zucker folgende Zahlen erhalten:

Schälchen mit Asche	10,4060 g	
„ „ „ „ „ „ „ „ „ „ „ „	10,3650 g	
		0,0410 g
abzüglich ein Zehntel dieses Betrages =	0,0041 g	
	Salze	0,0369 g

Demnach ergibt die Prozentrechnung:

$$3,0 : 0,0369 = 100 : x,$$

$$x = 1,23\% \text{ Asche.}$$

¹⁾ Man schließe den Deckel des Exsikkators erst, wenn die Aschenschalen bereits etwas abgekühlt sind, weil durch die entstehende Luftleere sonst beim Öffnen des Exsikkators die Aschen leicht aus den Schalen herausgeweht werden.

²⁾ Zur Reinigung des Schälchens nach erfolgter Benutzung spüle man es in laufendem Wasser, hierauf mit etwas Salzsäure und darauf wieder mit Wasser. Sollten sich jetzt noch kleine festhaftende Restteilchen darin befinden, so verreib man mit Hilfe eines angefeuchteten Bausches von Filtrierpapier etwas Seesand darin, spüle gut mit Wasser aus und glühe das Schälchen auf offener Flamme einige Minuten. Nach dem Erkalten im Trockner ist es wieder zu neuer Bestimmung brauchbar; man prüfe jedoch stets sein Gewicht, das unter gewöhnlichen Verhältnissen gar nicht oder um nur wenige Zehntelmilligramme abgenommen haben wird.

Einfacher und schneller berechnet sich der gesuchte Prozentgehalt bei Anwendung von 3,0 g Zucker, wenn man die gefundene 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):

$$0,0410 \times 30 = 1,23\%$$

Die Zusammenstellung der bisher ermittelten Zahlen würde für den betreffenden Zucker also ergeben:

95,20%	Zucker,
1,90%	Wasser,
1,23%	Asche,
und als Rest: 1,67%	organischen Nichtzucker,
100,00%	

D. Bestimmung des Invertzuckergehaltes

Sie wird nach den im Abschnitt „Bestimmung des Invertzuckers neben viel Saccharose“ (S. 151 ff.) bereits eingehend erläuterten Vorschriften ausgeführt und nach den dort bezeichneten Tabellen berechnet.

E. Bestimmung des Raffinosegehaltes

Die Bestimmung der Raffinose in Gegenwart von Saccharose mittels Inversion und Polarisation ist schon auf S. 257 beschrieben worden.

Bei stark verunreinigten Zuckern, namentlich bei Gegenwart größerer Mengen Invertzucker, wird die Bestimmung der Raffinose nach diesem Verfahren sehr unsicher. Sie ist alsdann nach 9 B₄, S. 289 auszuführen.

F. Bestimmung der Farbe

Zur Bestimmung der Farbe der verschiedenen zuckerhaltigen Fabrikationsprodukte — wie zugleich auch zur Bestimmung der Entfärbungskraft der Entfärbungskohlen — dient der Vergleich zweier Farben, deren eine eine unveränderliche „Normalfarbe“ ist, auf welche diejenige der zu prüfenden Flüssigkeit bezogen wird.

Zu der Bestimmung benutzt man das von Schmidt & Haensch verbesserte Farbenmaß von Stammer, Abb. 100, welches bei gleichmäßiger Handhabung brauchbare Ergebnisse in Form absoluter Zahlen gibt¹⁾.

Der Apparat besteht aus dem unten durch eine farblose Glasscheibe geschlossenen, oben offenen und mit einem Ausguß versehenen röhrenförmigen Gefäß A, welches die zu prüfende Flüssigkeit aufzunehmen bestimmt ist,

¹⁾ Neuere Farbmeßapparate, wie z. B. das Polarisationsphotometer von König-Martens (vgl. Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1925), sind bisher für Betriebslaboratorien noch nicht geeignet.

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 Tauchrohr *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 Blindröhre gleitend, durch diese bei der Bewegung Führung erhält, während letztere zugleich auch die Ablendung des Lichtes bewirkt, wenn *C* in die Höhe geschraubt wird.

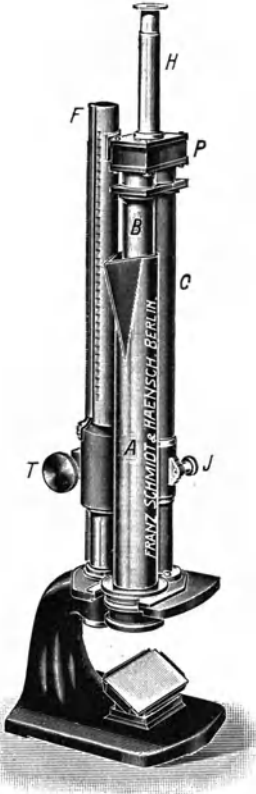


Abb. 100.
Farbenmaß nach Stammer

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.

trachtet, 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 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. Dem Apparat sind außer den beiden Halbnormalgläsern

noch zwei einfach normale Gläser beigegeben, damit man über einen größeren Meßbereich verfügt. Es ist jedoch darauf zu achten, daß immer nur zwei Glasscheiben von dem Lichtstrahl durchdrungen werden. Denn jede Glasfläche reflektiert einen bestimmten Teil des auffallenden Lichtes, und da auf der anderen Seite des Apparates nur zwei Glasscheiben (also vier Glasflächen) vom Lichtstrahl zu passieren sind (die beiden Verschußplatten des Gefäßes *A* und des Tauchrohres *B*), so muß man auch durch Benutzung der Farbgläser nur immer vier Glasflächen in den Weg des Lichtstrahles einschalten.

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. Vor jeder Messung ist der Apparat auf den Nullpunkt einzustellen. Da eine Änderung dieser Nulleinstellung leicht durch Verschieben des Apparates oder durch ungleiche Belichtung vorkommen kann, empfiehlt es sich, den Apparat fest aufzubauen und eine künstliche Lichtquelle zu benutzen.

Beim Gebrauch des Apparats 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 Farbglas in *C* ein, stellt das Beobachtungsrohr so, daß der die beiden Halbscheiben 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. Es empfiehlt sich, 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. Hierzu 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 Gewichtsteile reinen Zuckers.

Beispiel. 20,0 g eines Rohrzuckers von 90,5% Zuckergehalt sind zu 100 ccm Flüssigkeit gelöst, welche 16,0 an der Skala des Farbenmaßes anzeigte, also 16,0 mm Höhe bedurfte, um Farbgleichheit im Apparat zu bewirken. Die Farbe ist demnach:

$$\frac{100}{16,0} = 6,25.$$

Da der absolute Zuckergehalt der untersuchten Substanz 90,5% betrug, so enthalten die zur Prüfung verwendeten 20,0 g Rohrzucker nach dem Ansatz:

$$\begin{aligned} 100 : 90,5 &= 20,0 : x, \\ x &= 18,1 \text{ g reinen Zucker.} \end{aligned}$$

Zur Berechnung der gefundenen Farbenzahl auf 100 Gewichtsteile reinen Zuckers ist anzusetzen:

$$\begin{aligned} 18,1 : 6,25 &= 100 : x, \\ x &= 34,5\%, \end{aligned}$$

welche Zahl also die Farbe des untersuchten Rohrzuckers für 100 Teile darin enthaltenen reinen Zuckers ausdrückt.

G. Prüfung auf schweflige Säure

Die schweflige Säure (Schwefeldioxyd) dient bekanntlich in der Zuckerfabrikation zum Saturieren der Säfte¹⁾. Bei diesem Verfahren entstehen in den Säften schwefligsaure Salze, welche in die Zucker gelangen könnten.

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 befeuchteten Bleipapiers³⁾ so in den Hals des Kolbens, daß er von der Flüssigkeit noch nicht berührt wird.

¹⁾ Die schweflige Säure wird entweder als Gas im „Schwefelofen“ durch Verbrennung von festem Schwefel erzeugt, oder in durch Druck und Abkühlung verflüssigter Form in 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.

³⁾ Mit Bleiacetatlösung getränktes und wieder getrocknetes Filtrierpapier.

Ist schweflige Säure vorhanden, so wird sie durch die Salzsäure aus ihren Verbindungen frei gemacht und setzt sich mit dem durch Magnesium und Salzsäure gleichzeitig entwickelten Wasserstoffgas sofort zu Wasser und Schwefelwasserstoffgas um; durch letzteres wird das Bleipapier unter Bildung von dunklem Schwefelblei mehr oder weniger gebräunt¹⁾.

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 verschwindet²⁾.

Das erste Verfahren, doch nicht unter Anwendung von Magnesiumdraht, sondern von Zink (*I* für forensische Zwecke, Kahlbaum) ist auch für die quantitative Bestimmung von SO_2 umgearbeitet worden.

Diese Bestimmung hat insofern einige Bedeutung erlangt, als nach dem neuen englischen Nahrungsmittelgesetz vom 1. Januar 1927 der Höchstgehalt an SO_2 im Verbrauchszucker 0,007% betragen darf, für den Export an Weißzucker nach England also in Betracht kommt. Die Methode von Mann wurde von Spengler und Brendel³⁾ etwas umgeändert, wodurch recht gleichmäßige Ergebnisse erzielt wurden. Es stellte sich heraus, daß bei keinem der untersuchten deutschen Zucker die Höchstgrenze erreicht wurde. Bei den meisten lagen die Werte weit darunter, auch bei denen, die aus stark geschwefelten und mit Blankit behandelten Säften stammten.

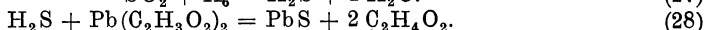
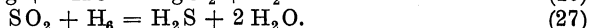
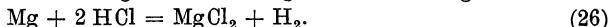
Wir verweisen im Bedarfsfall auf die Originalarbeit.

H. Bestimmung der Alkalität

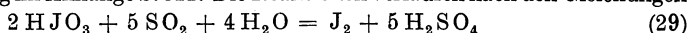
Bei deutschen Handelsanalysen benutzt man als „Indikator“ ausschließlich Phenolphthalein⁴⁾.

Von der Annahme ausgehend, daß nichtalkalische oder gar saure Zucker für die Zwecke der Raffination und des Exportes oder für längeres Lagern

¹⁾ Die Umsetzungen hierbei gehen nach folgenden Gleichungen vor sich:



²⁾ Bereitung im Anhang S. 522. Die Reaktionen verlaufen nach den Gleichungen



und
$$\text{J}_2 + \text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{HJ} + \text{H}_2\text{SO}_4. \quad (30)$$

³⁾ Über den Gehalt der deutschen Verbrauchszucker an Schwefeldioxyd. Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1927, II, S. 167.

⁴⁾ Festgestellt in der Versammlung der Handelschemiker im Institut für Zuckerindustrie zu Berlin am 14. Mai 1907.

weniger geeignet sind als solche von alkalischer Reaktion, haben die am Zuckerhandel beteiligten Kreise Deutschlands in die „Bedingungen für den Handel mit Rohzucker“ die Bestimmung aufgenommen, daß „saure Reaktion (Indikator Phenolphthalein)“ zu einem Abzug bei der Wertbemessung der Ware berechtigen soll (s. weiter hinten unter Rendement).

Die im Institut für 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 Rohzucker¹⁾

„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 90%igem 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 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 Probesäure²⁾

(Es ist darauf hinzuweisen, daß bei den starken Verdünnungen der Kohlensäuregehalt des destillierten Wassers zu gänzlich falschen

¹⁾ Festgestellt in der Versammlung der Handelschemiker im Institut für Zuckerindustrie zu Berlin am 14. Mai 1907.

²⁾ Man beachte, daß man in der Zuckerindustrie drei Arten von Probesäure bzw. von Probelaugung verwendet:

a) 1 ccm: 0,01 g CaO (für Alkalitätsbestimmungen im Scheideschlamm).

b) 1 ccm: 0,001 g CaO (für Alkalitätsbestimmungen in Säften).

c) 1 ccm: 0,0001 g CaO (für Alkalitätsbestimmungen im Rohzucker), vgl. S. 219.

Titriersäuren führen kann. Es muß also hervorgehoben werden, daß man stark ausgekochtes Wasser zu verwenden hat. Eigentlich müßten die verdünnten Säuren sogar von der Luft abgeschlossen bleiben, weil das Wasser wieder Kohlensäure anzieht, aber deren Betrag bleibt dann so klein, daß ein Fehler bei wenigen Kubikzentimetern verbrauchter Säure nicht merkbar wird.

Dasselbe gilt natürlich auch für die verdünnten Laugen, und bei diesen ist der Abschluß von der Luft unbedingt erforderlich, weil sie äußerst schnell CO_2 anziehen.)

„Die Probesäure wird so eingestellt, daß 1 ccm einer Kalkalkalität von 0,0001 g entspricht. Man stellt die Lösung mit genügender Genauigkeit her, indem man 36 ccm n Schwefelsäure mit Wasser bis zu einem Volumen von 10 Litern verdünnt.

4. Die Probelaug

„Als Probelaug dient Natronlaug, welche derartig verdünnt ist, daß wie bei der Schwefelsäure 1 ccm einer Kalkalkalität von 0,0001 g entspricht. Für den vorliegenden Zweck genügt es, die entsprechend verdünnte Natronlaug gegen die, wie oben angegeben, bereitete Probesäure einzustellen.

Die Alkalitätsbestimmung

„Für die Prüfung des Rohzuckers auf Alkalität wägt man einerseits 10 g Rohzucker ab, andererseits mißt man 100 ccm des schwach geröteten Lösungswassers, dessen Bereitung unter 2. beschrieben wurde, ab und neutralisiert es 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.

Nunmehr 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 sie, so ist er sauer.

In Zweifelsfällen überzeugt man sich durch Titrieren sowohl mit Probesäure als auch mit Probelaug, nach welcher Richtung der Farbumschlag eintritt. Auch soll die Alkalitätsbestimmung in solchen Fällen unbedingt bei Tageslicht ausgeführt werden¹⁾.

Bei dunklen Zuckern genügen in der Regel 100 ccm des Lösungswassers nicht, es muß vielmehr so viel Wasser verwendet werden, bis die Zuckerlösung

¹⁾ Beschlußfassung der deutschen Handelschemiker zu Magdeburg am 28. März 1914. Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1914, Allg. Teil S. 101.

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.“

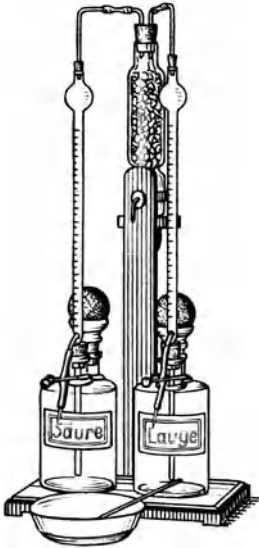


Abb. 101. Titriervorrichtung

Zur Ausführung dieser Titrations bedient man sich zweckmäßig eines Apparats, den Abb. 101 veranschaulicht. Zwei doppelt tubulierte Woulffsche Flaschen enthalten die Probesäure und die Probelauge. 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 Glasrohr verbunden, das in einen beiden Büretten gemeinsam dienenden und mit grobkörnigem Natronkalk gefüllten Glaszylinder eintritt, der den Kohlensäuregehalt 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.

I. Berechnung des Rendements oder des Ausbeutegrades

Unter Rendement oder Ausbeutegrad 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 Gewichtsteil der in den Rohzuckern enthaltenen löslichen Salze 5 Gewichtsteile Rohzucker am Kristallisieren verhindert und der Melasse zugeführt werden. Die „Bedingungen für den Handel mit Rohzucker“¹⁾ schreiben unter anderem folgendes vor:

Ausbeutegrad

Der Ausbeutegrad wird in der Weise ermittelt, daß von der Polarisierung des Zuckers der fünffache Aschengehalt abgezogen wird. Mit Anwendung

¹⁾ Bedingungen für den Handel mit Rohzucker. Gültig vom 1. August 1930 ab.

eines Melasseentzuckerungsverfahrens gewonnene Erstzucker erleiden einen Sonderabzug von 1^o, sofern sie bei der Anstellung nicht als solche bezeichnet sind¹⁾.

Die Berechnung der Über- und Untergrade erfolgt bis zu 91^o im Preisverhältnis, über 91^o auf Basis 0,9% des Zuckerpreises. Grade über 93 werden nicht bezahlt. Bruchteile von Graden werden nach Verhältnis berechnet. Erstzuckerlieferungen unter 86^o auskommend kann der Käufer zurückweisen. Bei Nacherzeugnis findet die Verrechnung der Grade ohne Höchstgrenze statt.

Bei Doppeluntersuchungen gilt der Durchschnitt beider Untersuchungen, auch wenn eine derselben bei Ersterzeugnis über 93 bzw. unter 86^o auskommt. Sofern bei Lieferung von Nacherzeugnis ein Höchst- oder Mindestausbeutegrad für die Bezahlung vereinbart ist, wird sinngemäß verfahren.

Invertzucker und saure Reaktion

a) Ersterzeugnis. Ein Invertzuckergehalt unter 0,05% bleibt bei der Verrechnung unberücksichtigt. Bei einem Invertzuckergehalt von 0,05 bis 0,20% einschließlich ist dieser in voller Höhe siebenfach vom Ausbeutegrad zu kürzen. Ersterzeugnisse mit Invertzuckergehalt über 0,20% können vom Käufer zurückgewiesen werden.

Saure Reaktion (Indikator Phenolphthalein) berechtigt neben einem etwaigen Abzug für Invertzuckergehalt zu einem solchen von 0,25% Ausbeutegrad.

b) Nacherzeugnis. Ein Invertzuckergehalt unter 0,05% bleibt bei der Verrechnung unberücksichtigt. Bei einem Invertzuckergehalt von 0,05 bis 0,50% einschließlich ist dieser in voller Höhe siebenfach vom Ausbeutegrad zu kürzen. Nacherzeugnisse mit Invertzuckergehalt von über 0,50% können vom Käufer zurückgewiesen werden. Saure Reaktion (Indikator Phenolphthalein) berechtigt zu einem Abzug wie bei Ersterzeugnis.

Überschreitet ein Rohzucker (Ersterzeugnis oder Nacherzeugnis) den Ausbeutegrad, der beim Verkauf als Grenze der Verrechnung bezeichnet war, so erfolgen die Abzüge für Invertzucker und saure Reaktion von dem als Grenze gesetzten Ausbeutegrad.

Beispiel. Bei einem Zucker von 94,5% Polarisation, 1,12% Asche und 0,11% Invertzucker würde ein Rendement von $94,5 - (1,12 \times 5) = 88,90$ sich berechnen, welches aber des vorhandenen Invertzuckers wegen noch um $0,11 \times 7 = 0,77$ gekürzt wird und somit auf 88,13 sich erniedrigt.

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.

Besäße der Zucker auch saure Reaktion' (Indikator: Phenolphthalein), so würde der Käufer berechtigt sein, das Rendement von 88,13 noch um 0,25 zu kürzen, so daß schließlich 87,88 als endgültige Zahl für das Rendement übrigbliebe.

K. Untersuchung auf Affinierbarkeit

Die Unzulänglichkeit der üblichen Methoden zur Begutachtung der Rohzucker nach dem Rendement wurde allgemein empfunden, da bei der bloßen Rendementbestimmung die Eignung der Rohzucker für die Affination unberücksichtigt bleibt, ein Mangel, der besonders jetzt fühlbar wird, wo ein großer Teil der Rohzucker nicht durch Raffination, sondern durch einfache Affination in Verbrauchszucker umgearbeitet und in den Handel gebracht wird.

Für die Beurteilung der Rohzucker bezüglich ihrer Eignung für die Affination sind vom Institut zwei Methoden ausgearbeitet worden, die sogenannte abgekürzte¹⁾ und die vollständigere²⁾. Durch die abgekürzte Methode wird den Rohzuckerfabriken eine Handhabe gegeben, mit der sie ihre Zucker gleich nach ihrer Herstellung in wenigen Minuten sicher und gleichartig prüfen können. Die Prüfung ist geeignet, als tägliche Untersuchung in den Fabriklaboratorien aufgenommen zu werden, wodurch die Betriebskontrolle wesentlich verbessert wird. Besonders wertvoll ist die Untersuchung der Zucker bei versuchsweisen Betriebs- und Arbeitsänderungen, da sogleich festzustellen ist, welchen Einfluß die Änderung auf die Beschaffenheit des Zuckers ausübt.

Ferner hat die abgekürzte Methode bereits Eingang in die Raffinerien gefunden, wo die eintreffenden Rohzucker nach diesem Verfahren untersucht, also mit Wasser eingemaischt und abgedeckt und die abgedeckten Proben mit Zuckertypen auf Farbe verglichen werden. Die Ergebnisse hierbei dienen als Unterlage für eine Zusatzbewertung bei der üblichen Rendementberechnung, indem abgedeckte Zucker mit guter Farbe eine Prämie erhalten, schlechte Zucker dagegen einen Abzug erleiden.

Für die Untersuchung dient eine Trommel nach Angaben von Brendel, als Triebwerk dient ein Zentrifugenwerk der Firma Ecco mit zweifacher Übertragung 1:20 und 1:40. Die Apparatur ist also dieselbe, wie sie für die vollständigere Methode benutzt wird, nämlich die Zentrifuge Nr. 2413 und die Trommel Nr. 2417 oder die auf Vorschlag des Herrn Direktor Holland-Schulau etwas abgeänderte Trommel Nr. 2418, die beim Arbeiten bequemer ist, sonst aber bei der Farbbestimmung zu denselben Ergebnissen wie die andere Trommel führt.

Arbeitsvorschrift für die abgekürzte Methode: 75 g des zu untersuchenden Rohzuckers werden in einer tarierten Neusilberschale auf einer chemisch-technischen Waage abgewogen und in einer Porzellanschale (12 cm

¹⁾ Spengler und Brendel, Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1926, II, S. 801.

²⁾ Dieselben, ebenda 1927, II, S. 229.

Durchmesser, $4\frac{1}{2}$ cm tief) mit 15 ccm Wasser übergossen und 3 Minuten eingemaischt, indem die Masse mit einem Hornlöffel lebhaft gerührt und umgeschaufelt wird. Hierauf bringt man das Mäischgut in die Trommel Nr. 2417 (betrifft Nr. 2418 siehe weiter unten) und achtet dabei auf eine möglichst zentrale Einfüllung. Eine quantitative Überführung der Masse ist hier natürlich nicht nötig. Jetzt wird 1 Minute mit der Wellenübertragung 1 : 40 der Zentrifuge Nr. 2413 mit 70 bis 80 Umdrehungen in der Minute geschleudert und die Kurbel von der Achse gezogen. Während die Trommel weiterläuft, saugt man eine 5-ccm-Pipette mit Wasser bis zur Marke voll, behält die Pipette im Munde und verschließt sie mit der Zunge. Die Pipette hat eine bestimmte Ausflußgeschwindigkeit und wird besonders geliefert. Nachdem die Trommel wieder in vollen Gang gebracht ist, wird während des Schleuderns der Wasserstrahl aus der schräg gehaltenen Pipette gegen den Zucker gerichtet. Dabei ist mit mäßiger Kraft zu blasen, so daß die Ausflußzeit etwa 12 Sekunden beträgt. Ferner ist darauf zu achten, daß der Zucker gleichmäßig abgedeckt wird, was durch öfteres Auf- und Abwärtsbewegen des Wasserstrahles über die Breite des Zuckerstreifens zu erzielen ist. Nach dem Abdecken wird noch eine Minute mit derselben Tourenzahl geschleudert und darauf die Trommel mit den Fingern gebremst und angehalten. Mittels eines Spatels wird der Zucker von der Wandung der Trommel gelockert und möglichst vollständig auf ein Blatt starkes Packpapier geschüttet und ausgebreitet. Das Trocknen geschieht an der Luft oder schneller in einem Trockenschrank, dessen Tür etwas geöffnet bleibt. Nach dem Trocknen wird der Zucker vom Papier gelockert, ausgebreitet, mit einem anderen Stück Packpapier bedeckt und angedrückt, aber nicht zerrieben. Der Zucker wird dann nochmals durcheinandergeschüttelt, ausgebreitet und wieder mit dem darübergerlegten Papier angedrückt. Hierauf wird das Blatt zu einer Rinne geformt und die nötige Menge des Zuckers in die mit blauem Papier ausgeklebten Schachteln mittels eines Spatels geschoben. Eine Überführung durch Schütteln ist unzulässig, weil hierbei leicht eine Sichtung von Grob- und Feinkorn stattfinden kann. Man verwende dieselben Schachteln, wie man sie für die 5 Farbtypen benutzt. Die Oberfläche der vollgefüllten Schachteln ist durch Andrücken eines runden Stempels oder dergleichen zu ebnen. Der Vergleich der zu prüfenden Zucker mit den Farbtypen 1 bis 5 (jetzt 5 am besten) wird bei möglichst von oben fallendem diffusen Licht vorgenommen, damit die Kristalle wenig Schatten werfen. Die Einreihung geschieht am besten schnell, ohne langes Herumprobieren, aus einiger Entfernung, aus welcher ein Unterschied in der Korngröße und Färbung der einzelnen Kristalle der zu vergleichenden Zucker weniger störend ist. Ein ungleichmäßig gefärbter Zucker, meist verursacht durch die Anwesenheit einzelner dunkler gefärbter Kristallkomplexe (Viellinge), ist für die Affination minderwertig. Der Befund darüber ist anzugeben, z. B.: abgedeckter Zucker ungleichmäßig gefärbt (Viellinge). Zwischenstufen bezeichnet man mit Bruchteilen, z. B. 3,4.

Auch der nach diesem verkürzten Verfahren erhaltene Zucker macht keinen Anspruch, der im Betriebe von dem betreffenden Rohzucker erhaltenen Affnade in bezug auf Farbe gleich zu sein, doch ist auch hier eine Abhängigkeit vorhanden. Die Arbeitstemperatur soll nicht sehr von 20° abweichen.

Es ist durchaus notwendig, daß die Einreihung der Proben von mehreren Personen ganz unabhängig voneinander vorgenommen wird. Aus den Ergebnissen ist dann das Mittel zu ziehen, z. B.

Beobachter A	3,4
B	3,3
C	2,9
	$\frac{9,6}{3} = 3,2.$

Die Arbeitsweise mit der Trommel Nr. 2418 ist etwas anderes. Hier wird der Zucker mit dem Wasser nicht in einer Porzellanschale mittels eines Hornlöffels eingemaischt, sondern in der Trommel selbst mittels eines mit Gummikappe versehenen Glasstabes (mit Gummi etwa 8 mm Durchmesser). Jetzt wird stets die Trommel Nr. 2418 geliefert, wenn nicht Nr. 2417 ausdrücklich verlangt wird, wozu keine Veranlassung vorliegt.

Die Zentrifuge und Trommel. Die Schmierung des Werkes erfolgt durch das auf dem Boden des Gehäuses befindliche ziemlich konsistente Öl durch die Bewegung der Räder. Der Spindelhalbs ist besonders einzuölen. Das Nähere über die Schmierung ist in der Gebrauchsanweisung gesagt, die jeder Zentrifuge bei der Lieferung beigelegt wird. Man hat darauf zu achten, daß beim Aufsetzen der Trommel auf die Spindel der kleine Ausschnitt am Aufsteckrohr der Trommel den kleinen Stift der Spindel umfaßt. Nach dem Aufsetzen der Trommel auf die Spindel hält man die Trommel mit den Fingern fest und kurbelt dabei ganz langsam. Der Stift der Spindel trifft den Ausschnitt, und durch einen leichten Druck auf die Trommel wird diese in die richtige Lage nach unten gedrückt, so daß der Stift in den Ausschnitt hineinkommt. Beim Auswaschen des Zentrifugenmantels, das man nach Möglichkeit vermeidet, stülpe man die beigegebene Schutzhülse über die Spindel, damit kein Wasser durch den Spindelhalbs in das Gehäuse gelangt. Zwischen Zentrifugenmantel und Trommel wird bei der vollständigen Methode ein Einsatz aus Aluminiumblech zum Auffangen des zuerst abgeschleuderten und abzuwägenden Einmaischsirups eingehängt. Wird ohne diese Auffangvorrichtung geschleudert, also wie hier bei der abgekürzten Methode, so hängt man ein Schutzblech statt des Einsatzes ein, damit die ausgeschleuderte Flüssigkeit die Wandungen des Mantels nicht benetzt.

Die Apparatur ist von der Firma E. Collatz & Co., Berlin N, Kesselstr. 9, zu beziehen, die Typenmuster vom Institut für Zuckerindustrie, Berlin N 65, Amrumerstraße.

Während durch die abgekürzte Methode nur die Farbe des abgedeckten Zuckers, worauf es ja bei der Beurteilung des Rohzuckers in erster Linie ankommt, bestimmt wird, befaßt sich die vollständigere Methode mit der Bestimmung der Schleuderfähigkeit des eingemaischten Zuckers, der Farbe und der Ausbeute des abgedeckten Zuckers.

Diese Methode hat ebenfalls bereits Eingang in die Raffinerien gefunden, wo die Ergebnisse der Untersuchungen dazu dienen, zu der üblichen Rendementbezahlung Prämien für gute Zucker zu geben oder Abzüge für schlechte Zucker zu machen.

Wir sehen von der Wiedergabe dieser Methode an dieser Stelle ab und verweisen auf die Originalarbeit¹⁾.

9. Muttersirupe, Abläufe, Melassen

Von Abläufen sind in regelmäßigen Zeiträumen aus den Sammelkästen kleine Proben zu entnehmen, daraus sind für jede Maische Durchschnittsproben herzustellen.

Muttersirupe sind ohne Abkühlung von der Füllmasse abzunutschen.

Bei Handelsuntersuchungen gelten für die Probenahme von Melassen die unten angegebenen besonderen Vorschriften²⁾.

¹⁾ Spengler und Brendel, Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1927, II, S. 229.

²⁾ Vorschriften für die vereidigten Probenehmer von Melasse. (Ab 15. Oktober 1928 gültige Fassung unter Berücksichtigung der bis zum 1. Juli 1931 erfolgten Änderungen.) § 14. Die Probenahme kann aus Fässern oder Zisternenwagen (Bassinwagen) stattfinden. Wenn der Verkäufer die abzunehmende Partie in Fässern auf der Abgangsstation direkt in Eisenbahnwagen verladet, so kann auf seinen Wunsch die Probenahme in diesen Eisenbahnwagen erfolgen. — § 15. Vor der Probenahme hat der Probenehmer sich zu überzeugen, daß die abzunehmende Partie, sei es in Fässern, sei es in Zisternenwagen, vollständig vorhanden ist. Bei der Probenahme aus Fässern müssen diese so gestellt oder aufgestapelt sein, daß dem Probenehmer ein Überzählen der Fässer ermöglicht wird. Desgleichen hat der Probenehmer durch eigene Prüfung und, soweit möglich, durch Anfrage festzustellen, ob merkliche Unterschiede in der Dichtigkeit der Melasse innerhalb der vorliegenden Partie bestehen. Die Fässer oder Bassinwagen müssen mit einer deutlich erkennbaren besonderen Nummer, Marke oder Bezeichnung versehen sein, so daß sie von anderen Partien unterscheidbar sind. — § 16. Das für die Analyse bestimmte Muster ist aus mindestens dem zehnten Teile der Fässer oder bei Zisternenwagen (Bassinwagen) aus jedem einzelnen Wagen mittels Stechers*) oder eines anderen zur Probenahme geeigneten Instrumentes zu ziehen; bei merklichen Unterschieden in der Dichtigkeit der Melasse (vgl. § 15, Abs. 1) ist der fünfte Teil aller Fässer zur Probenahme heranzuziehen.

*) Anmerkung zu § 16. Der Probestecher hat aus zwei ineinandergeschobenen röhrenförmigen, mit einem von oben bis unten durchgehenden Schlitz versehenen, leicht verschiebbaren Hülsen aus starkem Metall, Messing oder dergleichen zu bestehen. Der Durchmesser der inneren Hülse muß mindestens 40 mm, die Breite des Schlitzes mindestens 25 mm betragen; die Länge des Stechers muß dem größten Durchmesser der üblichen Melassefässer bzw. der Tiefe der Bassinwagen entsprechen.

A. Bestimmung der scheinbaren Trockensubstanz

Die Melassen verlangen dazu besondere Behandlung. Sie sind sehr häufig voller Luftbläschen — schaumig —, es finden sich Holzstückchen und

Die Auswahl der Probefässer zu treffen, ist der Probenehmer allein berechtigt und verpflichtet. — § 18. Die Mischung des für die Analyse bestimmten Musters kann im Packraume bzw. Lagerraume, Laboratorium oder Kontor der Fabrik oder sonst einem geschützten Raume vorgenommen werden, muß aber ohne Zeitverlust geschehen. Die Mischung kann durch kräftiges Durcheinanderrühren mit einem Stabe oder mit bloßen Händen stattfinden. — § 19. Von der gut gemischten Melasse sind, ebenfalls ohne Zeitverlust, vorher sorgsam gereinigte, trockene Glasflaschen vollständig zu füllen und so zu verschließen, daß ihr Öffnen ohne sichtbare Verletzung des Siegels unmöglich ist. Die Muster müssen mindestens je $\frac{1}{2}$ Liter Melasse enthalten. Auf den Probeflaschen ist auf einem Schild Datum der Probenahme, Marke, Nummer und Anzahl der Fässer oder Nummer und Bezeichnung der Zisternenwagen (Bassinwagen) in solcher Weise anzubringen, daß eine Beseitigung oder Vertauschung dieses Schildes ohne Verletzung des Flaschensiegels ausgeschlossen ist. Die Muster sind von dem Probenehmer ordnungsmäßig zu versiegeln. Ist eine der Parteien bei der Probenahme anwesend oder vertreten gewesen, so kann auch das Siegel dieser Parteien oder ihres Vertreters neben dem Siegel des Probenehmers angebracht werden. — § 20. Der Probenehmer hat das für die Analyse bestimmte Muster unverzüglich dem Chemiker zuzustellen. Muß zu diesem Zwecke das Muster zur Post gegeben werden, so kann der Probenehmer die dadurch entstehenden Portokosten dem Käufer berechnen. Wünscht der Verkäufer oder Käufer eine Untersuchung der Melasse nach § 7 des Futtermittelgesetzes vom 22. Dezember 1926 (RGBl. I, S. 525), so ist von den vier Mustern der Probenahme eines unverzüglich an die Untersuchungsstelle, ein anderes an die andere Vertragspartei auf Kosten des Antragstellers zu senden. Die beiden übrigen Muster sind kühl und trocken mindestens drei Monate hindurch aufzubewahren. Eines von ihnen steht der anderen Vertragspartei zur Verfügung. — § 21. Der Probenehmer hat über die Probenahme sofort eine Bescheinigung auszustellen, die folgendes enthalten muß:

1. das Gewicht;
2. die Zahl der Verpackungen;
3. bei Wagen- oder Schiffsladungen die Wagennummer oder den Namen des Schiffes;
4. die Namen des Verkäufers und Käufers,
5. den Tag der Probenahme, falls die Probenahme am Empfangsort stattfindet, auch Tag und Ort der Verladung;
6. den vom Verkäufer zugesicherten Zuckergehalt, falls hierüber im Schlußschein oder in der Verkaufsbestätigung etwas gesagt ist;
7. die genaue Angabe der Zeit, von wann bis wann die Probenahme ausgeführt worden ist, und die Erklärung, daß der Probenehmer während der Dauer der Probenahme bis einschließlich der Siegelung anwesend war;
8. Angaben über alle Unregelmäßigkeiten, insbesondere merkliche Unterschiede in der Dichtigkeit innerhalb der Partie, starke Schaumbildung oder bei ungewöhnlich heißer Melasse den festgestellten Temperaturgrad, ferner Angaben über die Anzahl der versiegelten Proben und darüber, an wen sie übermittelt worden sind;
9. die Unterschrift und den Stempel des Probenehmers.

Der Probenehmer hat je eine Ausfertigung der Bescheinigung sofort an den Verkäufer und Käufer zu senden.

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 (Abb. 102) 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 und dergleichen 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 untergestellte, 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 die 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

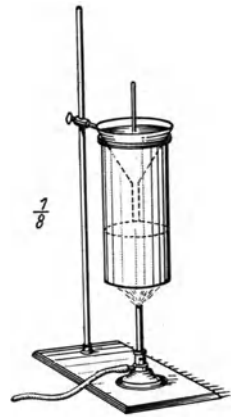


Abb. 102. Vorrichtung zum Entlüften von Melasse

nun wieder zähe gewordenen Melasse vorfinden, so sind diese nach der Wägung durch Auftröpfeln 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 Überschichten 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.

Einfacher ist das Arbeiten mit einem Pyknometer mit einem Wasserwert von sehr nahe oder genau 50 bzw. 100 g in Luft gewogen (s. S. 89).

Beim Arbeiten mit dem Refraktometer ist zu beachten, daß in unverdünnten Abläufen beim Erkalten im Refraktometer Zucker auskristallisieren kann, wodurch die Trockensubstanz zu niedrig, der Quotient zu hoch ausfällt. Solche Abläufe müssen erforderlichenfalls 1 : 1 verdünnt werden.

Liegt besonderer Anlaß vor, von diesem Verfahren abzusehen und die aräometrische Wägung mittels der Ballingspindel vorzunehmen, so muß die Melasse, deren direkte Spindelung unter allen Umständen unzulässig ist, zuvor im Verhältnis 1 : 1 verdünnt werden [siehe unter Füllmassen S. 248¹⁾].

Beispiel. 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 Tabelle 13 ergibt sich eine Korrektion von + 0,29, also $35,4 + 0,29 = 35,69 \times 2 = 71,4^0$ Bg bei 20° im unverdünnten Zustande.

Dies Verdünnungsverfahren ist zum Gebrauch für Steuerbeamte, die mit der Ausführung chemischer Arbeiten nicht vertraut sind, ausgearbeitet und dafür auch völlig ausreichend. Wenn es tatsächlich wegen der nur geringe Mittel und wenig Zeitaufwand erfordernden Ausführung auch vielfach an anderen als „Steuerstellen“ angewendet wird, so ist doch zu berücksichtigen, daß die damit erhaltenen Ergebnisse denen des „Pyknometerverfahrens“ an Genauigkeit wesentlich nachstehen. Siehe auch Bemerkung zu Tabelle 14, S. 118.

B. Bestimmung der Polarisation

1. Bestimmung der Polarisation bei Abwesenheit anderer optisch wirksamer Stoffe

Man wägt das halbe Normalgewicht (13,0 g) in der Neusilberschale ab, übergießt mit wenig Wasser, mischt mittels eines kurzen Glasstabes und bringt

¹⁾ Befinden 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 Melasse beeinträchtigen würden, so gießt man die Melasse zuvor durch ein trichterförmig zusammengebogenes engmaschiges Messingdrahtnetz (Maschenweite etwa 2 mm), welches in einen entsprechend großen Glästrichter eingelegt wird.

unter mehrfachem Nachspülen die gesamte Lösung verlustlos in einen Maßkolben von 100 ccm Inhalt. War das ganze Normalgewicht (26,0 g) abgewogen, so ist ein Maßkolben von 200 ccm Inhalt zu benutzen. Man verwendet am geeignetsten Kolben mit einer Halserweiterung (Abb. 108); 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 vier Fünftel des Inhalts —, klärt dann erst mit Bleiessig und Tonerdehydrat, füllt bis zur Marke auf, 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 Beobachtung im Apparat. Man kann leicht wahrnehmen, wenn man, ohne die Lösung zu bewegen, einige Tropfen Bleiessig am schräg gehaltenen Glase in die Flüssigkeit hinabrinnt, ob noch eine Fällung entsteht 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. 241 unter B. angegeben, eine vorherige Neutralisation mit Essigsäure notwendig.

Bei Anwesenheit von Invertzucker ist nach stattgehabter Neutralisation der Lösung durch Essigsäure, falls alkalische Reaktion vorhanden war, zur Klärung neutrales Bleiacetat anzuwenden. 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 das Normalgewicht zu 100 ccm verdünnt worden wäre, und ist deshalb bei der Berechnung auf Procente zu verdoppeln. (Eine 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% als Ergebnis der Untersuchung an.

2. Bestimmung des Saccharosegehalts bei Anwesenheit von Raffinose

Die Untersuchung wird in der auf S. 119 ff. beschriebenen Weise ausgeführt. Zunächst ist die Polarisation in der oben angegebenen Art fest-



Abb. 108. Kolben mit Halserweiterung für Melasseuntersuchungen

zustellen. Alsdann wird die Inversion nach Clerget mit 13,00 g vorgenommen. Um die dabei erhaltene dunkle Lösung aufzuhellen, bedient man sich einer mit Säure und Wasser ausgelaugten, fast aschenfreien, fein gemahlene, sogenannten „gereinigten“ Knochenkohle, die am besten fertig gekauft wird¹⁾. Man wägt 1 bis 2 g davon ab, je nach der Farbe der Clerget-Lösung, glüht sie kurze Zeit in einem bedeckten Porzellantiegel, schüttet sie alsbald nach dem Erkalten in die vorher zur Marke aufgefüllte Clerget-Lösung, mischt und läßt 15 bis 20 Minuten unter wiederholtem Umschütteln stehen.

Die Menge der Kohle ist möglichst zu beschränken, weil außer den Farbstoffen auch etwas Zucker (anscheinend besonders die rechtsdrehenden Monosen) von ihr aufgenommen wird. Bei Innehaltung der Vorschrift kann man jedoch den hierdurch entstehenden Fehler unberücksichtigt lassen. Sollte ausnahmsweise noch mehr Kohle nötig sein, um die Flüssigkeit genügend aufzuhellen, so muß man den Einfluß durch besondere Versuche bestimmen, worauf hier nicht näher eingegangen werden kann.

Die Clergetlösung muß im Wassermantelrohr bei 20° polarisiert werden, und der Saccharosegehalt ist nach der Raffinoseformel (S. 122)

$$Z = \frac{0,5124 P - J}{0,889}$$

zu berechnen. Es sei daran erinnert, daß in der Raffinoseformel das Minuszeichen vor J die beobachtete Drehrichtung umkehrt, mithin der doppelte Betrag einer Linksdrehung nach der Inversion zuzuzählen, einer Rechtsdrehung dagegen abzuziehen ist.

3. Bestimmung des Saccharosegehaltes bei Anwesenheit von Invertzucker oder Stärkezucker

Die Untersuchung wird nach den unter 2 gegebenen Vorschriften ausgeführt, jedoch bedient man sich der Clergetformel (S. 121)

$$Z = \frac{100 \times (P - J)}{142,66 - 0,5 t}$$

und ist hier von der Beschränkung auf 20° als Normalwärmegrad bei der Inversionspolarisation befreit, wenn man beide Polarisationen bei demselben Wärmegrad ausführt.

¹⁾ Gewöhnliche Knochenkohle enthält 80 bis 90% in Säuren lösliche Salze, hauptsächlich phosphorsauren und kohlensauren Kalk; sie würde mithin die freie Säure in der invertierten Flüssigkeit zum Teil binden und dadurch die Drehung verändern. Nach einem Beschluß der deutschen Handelschemiker (Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1914, I, S. 102) soll nur ausgelaugte Knochenkohle gebraucht werden.

4. Bestimmung des Saccharosegehaltes bei Anwesenheit von Raffinose und Invertzucker¹⁾

Sind außer Saccharose und Raffinose noch andere drehende Stoffe, z. B. Invertzucker, in erheblicher Menge anwesend, so läßt sich die Menge der Saccharose (und der Raffinose) nicht mehr aus den Polarisierungen vor und nach der Inversion nach Clerget, wie unter 2 angegeben, ermitteln. Der Grund liegt darin, daß die Polarisierungen in diesem Falle sich nicht aus den Drehungen der genannten beiden Zuckerarten allein zusammensetzen, sondern stets eine dritte, auf diesem Wege nicht bestimmbare Drehung, nämlich die der anderweitigen Stoffe, den Betrag in nicht bekanntem Maße ändert.

Es muß also eine dritte Bestimmung hinzutreten, damit für die drei Unbekannten die erforderlichen drei Gleichungen aufgestellt werden können. In der Zuckerindustrie handelt es sich hierbei stets um Invertzucker, so daß also dessen Menge zu ermitteln ist.

Auf diesem Wege hat Wortmann²⁾ die Aufgabe zu lösen versucht. Jedoch begegnet man dabei der Schwierigkeit, daß in den meisten sirupförmigen Erzeugnissen, die größere Mengen reduzierenden Zuckers enthalten, die Linksdrehung dieses „Invertzuckers“ häufig nicht dem normalen Wert entspricht, sondern geringer ist und nach Degener³⁾ sogar beim Eindampfen der Sirupe in Rechtsdrehung übergehen kann. Die Reduktionskraft dieses reduzierenden Zuckers verändert sich dabei allerdings nicht oder wenig, aber man kann aus ihr nicht mehr, wie bei reinem Invertzucker, die Drehung berechnen.

Infolgedessen ist auf die Polarisation vor der Inversion zu verzichten. Dagegen behält die Inversionspolarisation ihre Geltung, weil durch den Einfluß der Salzsäure die normale Linksdrehung des Invertzuckers wieder hergestellt wird. Somit kann man nach Baumann⁴⁾ die Saccharose (sowie auch die Raffinose und den Invertzucker) bestimmen, wenn man

- a) das Reduktionsvermögen vor der Inversion,
- b) das Reduktionsvermögen nach der Inversion und
- c) die Polarisation nach der Inversion

zu Hilfe nimmt.

Zur Berechnung der Gehalte ist es notwendig, die Reduktionstabellen einerseits für Invertzucker und andererseits für invertierte Raffinose⁵⁾ zu kennen, weil das Verhältnis Kupfer : Zucker mit der auf 50 ccm Fehlingsche Lösung wirkenden Menge dieser Zuckerarten erheblich wechselt. Die beiden Tabellen 25 und 26 geben hierüber Aufschluß und gelten für die Kochdauer von zwei Minuten.

¹⁾ Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1898, Techn. Teil S. 779.

²⁾ Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1889, S. 767.

³⁾ Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1886, S. 334.

⁴⁾ Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1898, Techn. Teil S. 779.

⁵⁾ Vor der Inversion wirkt Raffinose nur in ganz geringem Grade, ähnlich wie Saccharose, auf Fehlingsche Lösung ein.

Tabelle 25

zur Bestimmung der wasserfreien Raffinose aus der Kupferreduktion, nach ihrer Inversion mittels des Clerget-Verfahrens
50 ccm Fehlingsche Lösung + 50 ccm Zuckerlösung 2 Minuten kochen, 100 ccm ausgekochtes und erkaltetes Kühlwasser

Kupfer mg	Raffinose, wasserfrei mg	F_2	Kupfer mg	Raffinose, wasserfrei mg	F_2
154	110	1,401	271,8	200	1,359
167,3	120	1,394	284,8	210	1,356
180,4	130	1,388	297,7	220	1,353
193,5	140	1,382	310,7	230	1,351
206,6	150	1,377	323,8	240	1,349
219,5	160	1,372	336,5	250	1,346
232,6	170	1,368	349,4	260	1,344
245,7	180	1,365	362,3	270	1,342
258,8	190	1,362			

Bei der Benutzung der Tabelle 26 (S. 291) kann das Reduktionsvermögen der Saccharose im allgemeinen, namentlich bei der in Spalte 5 vorgesehenen Einwaage von nur 0,1625 g Zuckerstoff, unberücksichtigt bleiben, weil nur sehr geringe Mengen Saccharose in der Kochmischung anwesend sind. Bestimmt man also die Kupferausscheidung vor der Inversion, so wird diese nach der Tabelle 17 auf Invertzucker berechnet.

Für die Bestimmung nach der Inversion ist in der Tabelle 26 eine Spalte „Prozent Saccharose bei 0,1625 g Einwaage“ enthalten, die nach den folgenden Erklärungen zweckmäßig ist.

Bei dieser Bestimmung nach der Inversion wirken nun

1. der ursprünglich vorhandene Invertzucker,
2. der durch die Inversion der Saccharose neu entstandene Invertzucker und
3. das durch die Inversion der Raffinose neu entstandene Gemisch reduzierender Zuckerarten

auf die Fehlingsche Lösung ein, somit ist die Tabelle für Invertzucker nicht mehr allein maßgebend.

Die beim Kochen eines Gemisches von Invertzucker und invertierter Raffinose mit Fehlingscher Lösung sich ausscheidenden Mengen von Kupferoxydul stimmen sehr gut zu der Annahme¹⁾, daß in solchen Fällen jede einzelne Zuckerart dasjenige Reduktionsvermögen ausübt, welches ihr zukommen würde, wenn das gesamte ausgeschiedene Kupferoxydul von ihr allein herrührte. Dieses Reduktionsvermögen kann ausgedrückt werden durch das Verhältnis F^2)

¹⁾ Baumann, Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1898, Techn. Teil S. 780.

²⁾ Fortsetzung auf S. 296.

Tabelle 26*)

zur Bestimmung des **Invertzuckers** für sich allein (bzw. der vollständig zu Invertzucker umgewandelten **Saccharose**) aus der Kupferreduktion. (Nach Meissl und Wein.)

50 ccm Fehling'sche Lösung + 50 ccm Zuckerlösung, 2 Minuten kochen, 100 ccm ausgekochtes und erkaltetes Kühlwasser

Kupfer mg	Kupfer- oxyd mg	Invert- zucker mg	Saccharose		Kupfer mg	Kupfer- oxyd mg	Invert- zucker mg	Saccharose	
			mg	bei 0,1625 g Einwaage ‰				mg	bei 0,1625 g Einwaage ‰
10	12,5	6,1	5,8		55	68,9	28,4	27,0	16,6
11	13,8	6,6	6,3		56	70,1	28,8	27,4	16,8
12	15,0	7,1	6,7		57	71,3	29,3	27,8	17,1
13	16,3	7,6	7,2		58	72,6	29,8	28,3	17,4
14	17,5	8,1	7,7		59	73,9	30,3	28,8	17,7
15	18,8	8,6	8,2		60	75,1	30,8	29,2 ₅	18,0
16	20,0	9,0	8,6		61	76,4	31,3	29,7	18,3
17	21,3	9,5	9,0		62	77,6	31,8	30,2	18,6
18	22,5	10,0	9,5		63	78,9	32,3	30,7	18,9
19	23,8	10,5	10,0		64	80,1	32,8	31,2	19,2
20	25,0	11,0	10,4 ₅		65	81,4	33,3	31,6	19,5
21	26,3	11,5	10,9		66	82,6	33,8	32,1	19,8
22	27,5	12,0	11,4		67	83,9	34,3	32,6	20,1
23	28,8	12,5	11,9		68	85,1	34,8	33,1	20,3
24	30,1	13,0	12,3 ₅		69	86,4	35,3	33,5	20,6
25	31,3	13,5	12,8		70	87,6	35,8	34,0	20,9
26	32,6	14,0	13,3		71	88,9	36,3	34,5	21,2
27	33,8	14,5	13,8		72	90,1	36,8	34,9 ₅	21,5
28	35,1	15,0	14,2 ₅		73	91,4	37,3	35,4	21,8
29	36,3	15,5	14,7		74	92,6	37,8	35,9	22,1
30	37,6	16,0	15,2	9,4	75	93,9	38,3	36,4	22,4
31	38,8	16,5	15,7	9,7	76	95,1	38,8	36,8 ₅	22,7
32	40,1	17,0	16,1 ₅	9,9	77	96,4	39,3	37,3	23,0
33	41,3	17,5	16,6	10,2	78	97,6	39,8	37,8	23,3
34	42,6	18,0	17,1	10,5	79	98,9	40,3	38,3	23,6
35	43,8	18,5	17,6	10,8	80	100,1	40,8	38,7 ₅	23,9
36	45,1	18,9	17,9 ₅	11,1	81	101,4	41,3	39,2	24,1
37	46,3	19,4	18,4	11,3	82	102,6	41,8	39,7	24,4
38	47,6	19,9	18,9	11,6	83	103,9	42,3	40,2	24,7
39	48,8	20,4	19,4	11,9	84	105,1	42,8	40,6 ₅	25,1
40	50,1	20,9	19,8 ₅	12,2	85	106,4	43,4	41,2	25,4
41	51,3	21,4	20,3	12,5	86	107,6	43,9	41,7	25,7
42	52,6	21,9	20,8	12,8	87	108,9	44,4	42,2	26,0
43	53,8	22,4	21,3	13,1	88	110,2	44,9	42,6 ₅	26,3
44	55,1	22,9	21,8 ₅	13,4	89	111,4	45,4	43,1	26,5
45	56,3	23,4	22,3	13,7	90	112,6	46,9	44,5	27,5
46	57,6	23,9	22,7	14,0	91	113,9	47,4	45,0	27,7
47	58,8	24,4	23,2	14,3	92	115,2	47,9	45,5	28,0
48	60,1	24,9	23,6 ₅	14,6	93	116,4	48,4	46,0	28,3
49	61,3	25,4	24,1	14,9	94	117,7	48,9	46,4 ₅	28,6
50	62,6	25,9	24,6	15,1	95	118,9	49,5	47,0	28,9
51	63,8	26,4	25,1	15,4	96	120,2	50,0	47,5	29,2
52	65,1	26,9	25,5 ₅	15,7	97	121,4	50,5	48,0	29,5
53	66,3	27,4	26,0	16,0	98	122,7	51,1	48,5	29,9
54	67,6	27,9	26,5	16,3	99	123,9	51,6	49,0	30,2

*) Erklärung zu dieser Tabelle siehe S. 295.

Tabelle 26 (Fortsetzung)

Kupfer	Kupferoxyd	Invertzucker	Saccharose		Kupfer	Kupferoxyd	Invertzucker	Saccharose	
			mg	bei 0,1625 g Einwaage %				mg	bei 0,1625 g Einwaage %
100	125,2	52,1	49,5	30,5	150	187,8	78,9	75,0	46,2
101	126,4	52,7	50,0 ₅	30,8	151	189,0	79,4	75,4	46,4
102	127,7	53,2	50,5	31,1	152	190,3	80,0	76,0	46,8
103	128,9	53,7	51,0	31,4	153	191,5	80,5	76,5	47,1
104	130,2	54,3	51,6	31,8	154	192,8	81,0	77,0	47,3
105	131,4	54,8	52,1	32,1	155	194,0	81,6	77,5	47,7
106	132,7	55,3	52,5	32,3	156	195,3	82,1	78,0	48,0
107	133,9	55,9	53,1	32,7	157	196,5	82,7	78,6	48,4
108	135,2	56,5	53,6	33,1	158	197,8	83,2	79,0	48,7
109	136,4	56,9	54,0 ₅	33,3	159	199,0	83,8	79,6	49,0
110	137,7	57,5	54,6	33,6	160	200,3	84,3	80,1	49,3
111	138,9	58,0	55,1	33,9	161		84,8	80,6	49,6
112	140,2	58,5	55,6	34,2	162		85,4	81,1	49,9
113	141,4	59,1	56,1	34,6	163		85,9	81,6	50,2
114	142,7	59,6	56,6	34,8	164		86,5	82,2	50,5
115	143,9	60,1	57,1	35,1	165		87,0	82,6	50,8
116	145,2	60,7	57,6	35,5	166		87,6	83,2	51,2
117	146,4	61,2	58,1	35,8	167		88,1	83,7	51,5
118	147,7	61,7	58,6	36,1	168		88,6	84,2	51,8
119	149,0	62,3	59,1	36,4	169		89,2	84,7	52,1
120	150,2	62,8	59,7 ₅	36,7	170		89,7	85,2	52,4
121	151,5	63,3	60,1	37,0	171		90,3	85,8	52,8
122	152,7	63,9	60,7	37,4	172		90,8	86,3	53,1
123	154,0	64,4	61,2	37,7	173		91,4	86,8	53,4
124	155,2	64,9	61,6	38,0	174		91,9	87,3	53,7
125	156,5	65,5	62,2	38,3	175		92,4	87,8	54,0
126	157,7	66,0	62,7	38,6	176		93,0	88,3	54,3
127	159,0	66,5	63,1	38,9	177		93,5	88,8	54,7
128	160,2	67,1	63,7 ₅	39,2	178		94,1	89,4	55,0
129	161,5	67,6	64,2 ₅	39,5	179		94,6	89,9	55,3
130	162,7	68,1	64,7	39,8	180		95,2	90,4	55,6
131	164,0	68,7	65,2	40,2	181		95,7	90,9	55,9
132	165,2	69,2	65,7	40,4	182		96,2	91,4	56,3
133	166,5	69,7	66,2	40,7	183		96,8	92,0	56,6
134	167,7	70,3	66,8	41,1	184		97,3	92,4	56,9
135	169,0	70,8	67,3	41,4	185		97,8	92,9	57,2
136	170,2	71,3	67,8	41,7	186		98,4	93,5	57,5
137	171,5	71,9	68,3	42,0	187		99,0	94,0	57,9
138	172,7	72,4	68,8	42,3	188		99,5	94,5	58,2
139	174,0	72,9	69,1	42,7	189		100,1	95,1	58,5
140	175,2	73,5	69,8	43,0	190		100,6	95,6	58,8
141	176,5	74,0	70,3	43,3	191		101,2	96,1	59,1
142	177,7	74,5	70,8	43,6	192		101,7	96,6	59,5
143	179,0	75,1	71,3	43,9	193		102,3	97,2	59,8
144	180,2	75,6	71,8	44,2	194		102,9	97,8	60,2
145	181,5	76,1	72,3	44,5	195		103,4	98,2	60,5
146	182,7	76,7	72,9	44,9	196		104,0	98,8	60,8
147	184,0	77,2	73,3	45,1	197		104,6	99,4	61,2
148	185,2	77,8	73,9	45,5	198		105,1	99,8	61,5
149	186,5	78,3	74,4	45,8	199		105,7	100,4	61,8

Größere Mengen Kupferoxyd müssen zu Kupfer reduziert werden

Tabelle 26 (Fortsetzung)

Kupfer mg	Invert- zucker mg	Saccharose		Kupfer mg	Invert- zucker mg	Saccharose	
		mg	bei 0,1625 g Einwaage %			mg	bei 0,1625 g Einwaage %
200	106,3	101,0	62,2	250	134,6	127,9	78,7
201	106,8	101,5	62,5	251	135,2	128,4	79,0
202	107,4	102,0	62,8	252	135,8	129,0	79,4
203	107,9	102,5	63,1	253	136,3	129,5	79,7
204	108,5	103,1	63,5	254	136,9	130,1	80,1
205	109,1	103,6	63,8	255	137,5	130,6	80,4
206	109,6	104,1	64,1	256	138,1	131,2	80,7
207	110,2	104,7	64,4	257	138,6	131,7	81,1
208	110,8	105,3	64,8	258	139,2	132,2	81,4
209	111,3	105,7	65,1	259	139,8	132,8	81,7
210	111,9	106,3	65,4	260	140,4	133,4	82,1
211	112,5	106,9	65,8	261	140,9	133,9	82,4
212	113,0	107,3	66,1	262	141,5	134,4	82,7
213	113,6	107,9	66,4	263	142,1	135,0	83,1
214	114,2	108,5	66,7	264	142,7	135,6	83,4
215	114,7	109,0	67,1	265	143,2	136,0	83,7
216	115,3	109,5	67,4	266	143,8	136,6	84,1
217	115,8	110,0	67,7	267	144,4	137,2	84,4
218	116,4	110,6	68,1	268	144,9	137,7	84,7
219	117,0	111,1	68,4	269	145,5	138,2	85,1
220	117,5	111,6	68,7	270	146,1	138,8	85,4
221	118,1	112,2	69,1	271	146,7	139,4	85,8
222	118,7	112,8	69,4	272	147,2	139,8	86,1
223	119,2	113,2	69,7	273	147,8	140,4	86,4
224	119,8	113,8	70,0	274	148,4	141,0	86,8
225	120,4	114,4	70,4	275	149,0	141,5	87,1
226	120,9	114,9	70,7	276	149,5	142,0	87,4
227	121,5	115,4	71,0	277	150,1	142,6	87,8
228	122,1	116,0	71,4	278	150,7	143,2	88,1
229	122,6	116,5	71,7	279	151,3	143,7	88,5
230	123,2	117,0	72,0	280	151,9	144,2	88,8
231	123,8	117,6	72,4	281	152,5	144,9	89,2
232	124,3	118,1	72,7	282	153,1	145,5	89,5
233	124,9	118,7	73,1	283	153,7	146,0	89,9
234	125,5	119,2	73,4	284	154,3	146,6	90,2
235	126,0	119,7	73,7	285	154,9	147,2	90,6
236	126,6	120,3	74,0	286	155,5	147,7	90,9
237	127,2	120,8	74,3	287	156,1	148,3	91,3
238	127,8	121,4	74,7	288	156,7	148,9	91,6
239	128,3	121,9	75,0	289	157,2	149,3	91,9
240	128,9	122,5	75,4	290	157,8	149,9	92,3
241	129,5	123,0	75,7	291	158,4	150,5	92,6
242	130,0	123,5	76,0	292	159,0	151,0	93,0
243	130,6	124,1	76,4	293	159,6	151,6	93,3
244	131,2	124,6	76,7	294	160,2	152,2	93,7
245	131,8	125,2	77,1	295	160,8	152,8	94,0
246	132,3	125,7	77,4	296	161,4	153,3	94,4
247	132,9	126,3	77,7	297	162,0	153,9	94,7
248	133,5	126,8	78,0	298	162,6	154,5	95,1
249	134,1	127,4	78,4	299	163,2	155,0	95,4

Tabelle 26 (Fortsetzung)

Kupfer	Invertzucker	Saccharose		Kupfer	Invertzucker	Saccharose
			bei 0,1625 g Einwaage			
mg	mg	mg	%	mg	mg	mg
300	163,8	155,6	95,8	350	193,8	184,1
301	164,4	156,2	96,1	351	194,4	184,7
302	165,0	156,7	96,5	352	195,0	185,2
303	165,6	157,3	96,8	353	195,6	185,8
304	166,2	157,9	97,2	354	196,2	186,4
305	166,8	158,5	97,5	355	196,8	187,0
306	167,3	158,9	97,8	356	197,4	187,5
307	167,9	159,5	98,2	357	198,0	188,1
308	168,4	160,0	98,5	358	198,6	188,7
309	169,1	160,6	98,9	359	199,2	189,2
310	169,7	161,2	99,2	360	199,8	189,8
311	170,3	161,8	99,6	361	200,4	190,4
312	170,9	162,4	99,9	362	201,1	191,0
313	171,5	162,9		363	201,7	191,6
314	172,1	163,5		364	202,3	192,2
315	172,7	164,1		365	203,0	192,8
316	173,3	164,6		366	203,6	193,4
317	173,9	165,2		367	204,2	194,0
318	174,5	165,8		368	204,8	194,6
319	175,1	166,3		369	205,5	195,2
320	175,6	166,8		370	206,1	195,8
321	176,2	167,4		371	206,7	196,4
322	176,8	168,0		372	207,3	196,9
323	177,4	168,5		373	208,0	197,6
324	178,0	169,1		374	208,6	198,2
325	178,6	169,7		375	209,2	198,7
326	179,2	170,2		376	209,9	199,4
327	179,8	170,8		377	210,5	200,0
328	180,4	171,4		378	211,1	200,5
329	181,0	171,9		379	211,7	201,1
330	181,6	172,5		380	212,4	201,8
331	182,2	173,1		381	213,0	202,3
332	182,8	173,7		382	213,6	202,9
333	183,5	174,3		383	214,3	203,6
334	184,1	174,9		384	214,9	204,2
335	184,7	175,5		385	215,5	204,7
336	185,4	176,1		386	216,1	205,3
337	186,0	176,7		387	216,8	206,0
338	186,6	177,3		388	217,4	206,5
339	187,2	177,8		389	218,0	207,1
340	187,8	178,4		390	218,7	207,8
341	188,4	179,0		391	219,3	208,3
342	189,0	179,5		392	219,9	208,9
343	189,6	180,1		393	220,5	209,5
344	190,2	180,7		394	221,2	210,1
345	190,8	181,3		395	221,8	210,7
346	191,4	181,8		396	222,4	211,3
347	192,0	182,4		397	223,0	211,9
348	192,6	183,0		398	223,7	212,5
349	193,2	183,5		399	224,3	213,1

Tabelle 26 (Schluß)

Kupfer mg	Invertzucker mg	Saccharose mg	Kupfer mg	Invertzucker mg	Saccharose mg
400	224,9	213,7	416	236,4	224,6
401	225,7	214,4	417	237,1	225,2
402	226,4	215,1	418	237,8	225,9
403	227,1	215,7	419	238,5	226,6
404	227,8	216,4	420	239,2	227,2
405	228,6	217,2	421	239,9	227,9
406	229,3	217,8	422	240,6	228,6
407	230,0	218,5	423	241,3	229,2
408	230,7	219,2	424	242,0	229,9
409	231,4	219,8	425	242,7	230,6
410	232,1	220,5	426	243,4	231,2
411	232,8	221,2	427	244,1	231,9
412	233,5	221,8	428	244,9	232,7
413	234,3	222,6	429	245,6	233,3
414	235,0	223,2	430	246,3	234,0
415	235,7	223,9			

Erklärung zur Tabelle 26

Diese Tabelle weist verschiedene Mängel auf, besonders einen „Sprung“ bei dem Übergang von 89 zu 90 mg Kupfer. Die Ursache liegt darin, daß sie aus zwei verschiedenen, nämlich:

von 10 bis 89 mg Kupfer aus der „Tabelle zur Bestimmung des Traubenzuckers“ von E. Wein,

von 90 bis 430 mg Kupfer aus der Invertzuckertabelle von Meissl zusammengesetzt, bzw. aus diesen berechnet worden ist. Sie muß vorläufig als maßgebend angesehen werden, weil sie (in dem Umfang von 30 bis 314 mg Kupfer) in den Ausführungsbestimmungen des geltenden Zuckersteuergesetzes vom 9. Juli 1923 enthalten ist (neuester Abdruck 1930) und eine andere, einheitliche Tabelle für die Bestimmung des Invertzuckers aus der gewogenen Kupfermenge bei 2 Minuten Kochdauer nicht besteht.

Die von Herzfeld und Preuss (Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1888, S. 741) ausgearbeitete Tabelle für 3 Minuten Kochdauer (aus deren Spalte für „Rohrzucker“ die entsprechenden Mengen Invertzucker hätten berechnet werden können) ist, ebenso wie die entsprechende Tabelle für die Reduktion der invertierten Raffinose bei 3 Minuten Kochdauer, aus wohlwogenen Gründen in diese Auflage nicht wieder einbezogen worden.

Der oben erwähnte Mangel der Tabelle 26 ergibt sich aus folgender Nachprüfung, die im Institut für Zuckerindustrie kürzlich vorgenommen wurde:

Tabelle 27

Saccharose mg	Gefunden Kupfer mg	Nach der Tabelle Kupfer mg
97,2	193	193
78,0	156	156
48,6	98	98,2
45,5	92	92
38,8	78	80,1
35,0	70	72,1

(Faktor) der Gesamtmenge des ausgeschiedenen Kupfers zu den zugehörigen, aus den beiden Tabellen 25 und 26 abzulesenden Mengen Saccharose¹⁾ bzw. Raffinose.

Beispiel. Es wurden 271 mg Kupfer erhalten. Nach der Tabelle 26 entsprechen diese 139,4 mg Saccharose. Ferner findet man in der Tabelle 25 als nächste Zahl zu 271 mg Kupfer die Zahl 271,8 mg, entsprechend 200 mg Raffinose²⁾. Für diesen Fall ergeben sich nach obigem die folgenden Verhältniszahlen:

$$\begin{aligned} \text{für invertierte Saccharose} & \cdot \cdot \cdot \cdot \frac{271}{139,4} = 1,945 (F_1), \\ \text{für invertierte Raffinose} & \cdot \cdot \cdot \cdot \frac{271,8}{200} = 1,359 (F_2). \end{aligned}$$

Zur Ausführung der Berechnung ist nun, wie auf S. 289 erwähnt, auch die Polarisation der invertierten Lösung erforderlich. Um deren Ergebnis verwerten zu können, sind die folgenden Überlegungen nötig.

Bei einem Gehalt von $x\%$ Saccharose in dem Zuckerstoff erhält man eine Inversionspolarisation bei 20^0 (auf das ganze Normalgewicht berechnet) von $-0,3266 x^0$ Ventzke, bei einem Gehalt von $y\%$ Raffinose eine Ablesung von $+0,9491 y^0$ Ventzke, mithin bei gleichzeitiger Anwesenheit von $x\%$ Saccharose und $y\%$ Raffinose eine Ablesung (J) von:

$$J = -0,3266 x + 0,9491 y. \quad (31)$$

Verwendet man nun 0,1625 g = 162,5 mg Zuckerstoff (Spalte 5, später 4, der Tabelle 26) zur Bestimmung des Gesamtzuckers mittels Fehlingscher Lösung, so erhält man $162,5 \times F_1$ mg Kupfer, wenn 100% Saccharose darin enthalten sind, also bei $x\%$

$$162,5 \times F_1 \times x/100 \text{ mg Kupfer (nach der Saccharosetabelle 26)}$$

und in ähnlicher Weise

$$162,5 \times F_2 \times y/100 \text{ mg Kupfer (nach der Raffinosetabelle 25).}$$

Sind nun $x\%$ Saccharose (einschließlich des ursprünglich vorhandenen Invertzuckers, als Saccharose berechnet) und $y\%$ Raffinose vorhanden, so ergibt sich die ausgeschiedene Kupfermenge (Cu) zu:

$$\text{Cu} = (1,625 \times F_1 \times x) + (1,625 \times F_2 \times y) \text{ mg.} \quad (32)$$

¹⁾ Aus der weiteren Erklärung geht hervor, daß man zweckmäßig nicht erst den Invertzucker, sondern gleich die diesem entsprechende Menge Saccharose für die Zahl F_1 benutzt. Hierzu dient die Spalte „mg Saccharose“ der Tabelle 26.

²⁾ Der kleine Unterschied zwischen der gefundenen und der aus der Tabelle 25 entnommenen Zahl ändert an der Berechnung des Verhältnisses nichts, da die Verhältniszahl sich nur in größeren Abständen wesentlich verschiebt.

Verbindet man die beiden Gleichungen 31 und 32 zur Berechnung von x , so ergibt sich:

$$x = \frac{0,9491}{1,625} \times \text{Cu} - F_2 \times J \quad (33)$$

und für y :

$$y = \frac{0,3266}{1,625} \times \text{Cu} + F_1 \times J \quad (34)$$

Für das Rechnen sind die folgenden Umformungen dieser Gleichungen bequemer:

$$Z \text{ (Prozente Saccharose)} = \frac{0,584 \times \text{Cu} - F_2 \times J}{0,9491 \times F_1 + 0,3266 \times F_2} \quad (35)$$

und

$$y = \frac{0,201 \times \text{Cu} + F_1 \times J}{0,9491 \times F_1 + 0,3266 \times F_2}$$

oder unter Benutzung des bereits ausgerechneten Saccharosegehaltes (Z)

$$R \text{ (Prozente Raffinose)} = 0,344 \times Z + 1,054 \times J. \quad (36)$$

Da die Werte von F_1 und F_2 sich nur verhältnismäßig wenig ändern, so brauchen sie nicht für jedes Milligramm Kupfer einzeln berechnet zu werden, und man kann sich in den meisten praktisch vorkommenden Fällen der folgenden Tabelle bedienen, um den Saccharosegehalt zu finden:

Tabelle 28
zur Berechnung des Saccharosegehaltes bei Anwesenheit
von Invertzucker und Raffinose
aus der Inversionspolarisation und der von 0,1625 g
invertierten Zuckerstoffs ausgeschiedenen Kupfermenge

Kupfer mg	Saccharose (Z) ‰
160	$0,2483 \times \text{Cu} - 0,594 \times J^1$
170	$0,2487 \times \text{Cu} - 0,593 \times J$
180	$0,2492 \times \text{Cu} - 0,592 \times J$
190	$0,2498 \times \text{Cu} - 0,592 \times J$
200	$0,2506 \times \text{Cu} - 0,592 \times J$
210	$0,2513 \times \text{Cu} - 0,592 \times J$
220	$0,2520 \times \text{Cu} - 0,592 \times J$
230	$0,2525 \times \text{Cu} - 0,592 \times J$

¹⁾ J bedeutet, wie immer, die Drehung des ganzen Normalgewichtes. Linksdrehung ist zuzuzählen, Rechtsdrehung abzuziehen!

Beispiel. 18,00 g Melasse aus einer Entzuckerung wurden nach Clerget invertiert, zu 100 ccm aufgefüllt und zeigten bei 20° die Polarisation $-4,25^{\circ}$ Ventzke, mithin ist $J = 2 \times (-4,25) = -8,5$.

2 g der Melasse fällten (ohne Inversion) aus 50 ccm Fehlingscher Lösung 250 mg Kupfer.

0,1625 g Melasse fällten nach der Inversion aus 50 ccm Fehlingscher Lösung 184 mg Kupfer, mithin ist $\text{Cu} = 184$.

Dann ist F_1 nach der Tabelle 26

$$\frac{184}{92,4} = 1,991$$

und F_2 nach der Tabelle 25

$$\frac{184}{132,75} = 1,386.$$

Es ergibt sich also nach der Formel 35

$$Z = \frac{(0,584 \times 184) - (1,386 \times -8,5)}{(0,9491 \times 1,991) + (0,3266 \times 1,386)} = \frac{119,25}{2,343} = 50,9\% \text{ Saccharose,}$$

d. h. Saccharose + Invertzucker, als Saccharose berechnet, und

$$R = \frac{(0,201 \times 184) + (1,991 \times -8,5)}{(0,9491 \times 1,991) + (0,3266 \times 1,386)} = \frac{20,06}{2,343} = 8,56\% \text{ Raffinose}$$

oder

$$R = 0,344 \times 50,9 + 1,054 \times (-8,5) = 8,55\% \text{ Raffinose.}$$

Die Berechnung nach der Tabelle 28 ergibt für 184 mg Cu

$$0,2494 \times 184 - (0,592 \times -8,5) = 50,9\% \text{ Saccharose.}$$

Der ursprüngliche Invertzuckergehalt der Melasse berechnet sich aus der von 2 g ausgeschiedenen Kupfermenge von 250 mg mittels der Tabelle 17 (Meissl-Hiller) nach Maßgabe der dort angegebenen Formeln (S. 155) wie folgt:

$\text{Cu}/2 =$ annähernd 125 mg Invertzucker,

$$\frac{100 \times 125}{1000 \times 2} = Y = \text{annähernd } 6,25\% \text{ Invertzucker.}$$

Für „Pol“ kann die oben berechnete Zahl Z eingesetzt werden, mithin ist die Verhältniszahl für die Saccharose (S)

$$\frac{100 \times 50,9}{50,9 + 6,25} = S = \text{rund } 89,0$$

und die Verhältniszahl für den Invertzucker (I)

$$100 - 89,0 = I = 11,0.$$

In der Tabelle 17 steht auf der Kreuzung der Zeile 90:10 (die anstatt 89:11 zu benutzen ist) mit der Spalte für 125 mg Invertzucker die Umrechnungszahl $U = 0,526$. Mithin lautet die Schlußberechnung:

$$\frac{100 \times 250}{1000 \times 2} \times 0,526 = 6,57\% \text{ Invertzucker.}$$

Um diese Menge Invertzucker, als Saccharose berechnet, ist die Zahl Z gegenüber dem wirklichen Saccharosegehalt der Melasse zu hoch. Dieser beträgt also

$$50,9 - (6,57 \times 0,95) = 44,7\% \text{ Saccharose,}$$

dazu sind noch vorhanden, wie oben berechnet, 8,5% Raffinose
und 6,6% Invertzucker.

Es ist zu berücksichtigen, daß diese Bestimmungen um so unsicherer ausfallen, je unreiner der untersuchte Zuckerstoff ist.

C. Bestimmung des Gehaltes an Wasser, Trockensubstanz und Nichtzucker

Man verfährt wie S. 243 unter B. angegeben oder benutzt das Refraktometer S. 40.

Die Berechnung des Reinheitsquotienten¹⁾ erfolgt nach S. 214.

D. Bestimmung des Aschegehaltes

Man verfährt nach D., S. 241 bzw. C., S. 245.

Ist die Anwendung des „Schwefelsäureverfahrens“ durch besonderen Anlaß ausgeschlossen, so verfährt man zur Ermittlung des Salz- oder Aschegehaltes, wie weiter hinten unter 10. (Untersuchung der Asche von Zuckern usw.) angegeben ist.

¹⁾ Die „Ausführungsbestimmungen“ zum deutschen Zuckersteuergesetz vom 27. Mai 1896 in der durch das Gesetz vom 6. Januar 1903 abgeänderten Fassung nahmen 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 unterschieden die „Ausführungsbestimmungen“ zwischen Zuckerabläufen mit weniger als 2% Invertzucker, solchen mit 2% und mehr Invertzucker und solchen, welche Raffinose enthalten.

Im ersten Falle nahm die Steuerbehörde den Betrag der einfachen Polarisation der mit Bleiessig geklärten Flüssigkeit als Zuckergehalt an, im zweiten Falle ist das gewichtsanalytische Inversionsverfahren (S. 119) vorgeschrieben, im dritten Falle das optische Inversionsverfahren unter Benutzung der sogenannten Raffinoseformel bei der Berechnung (S. 122).

Nach den Ausführungsbestimmungen zum jetzt geltenden Zuckersteuergesetz vom 9. Juli 1923 (in der Fassung vom 4. Juni 1930) erfolgt die Ermittlung des Reinheitsgrades von Zuckerabläufen mit weniger als 2% Invertzucker wie bis-

E. Bestimmung des Invertzuckergehaltes

Falls Ablaufsirupe oder Melassen bei dem Erwärmen mit Müllerscher Lösung¹⁾ eine wesentliche Menge Kupferoxydul ausscheiden, wägt man zur Bestimmung des „Invertzuckers“²⁾ 22,00 g in einem Neusilberschälchen ab, verdünnt mit Wasser, spült die Flüssigkeit in einen 200-cem-Maßkolben, fügt verdünnte Essigsäure hinzu, bis Phenolphthalein nicht mehr gerötet wird, klärt mit Bleiacetatlösung³⁾, bis keine Fällung mehr eintritt, und füllt bis zur Marke auf. Nach dem Umschütteln läßt man die Lösung durch ein trockenes Filter in einen trockenen 100—110-cem-Kolben laufen, bis die erste Marke erreicht ist, füllt mit Natriumphosphat- und etwas Kaliumoxalatlösung bis zur zweiten Marke auf, um den Überschuß des Bleies sowie den Kalk zu entfernen, schüttelt um und filtert nach einiger Zeit, wenn der Niederschlag begonnen hat, sich abzusetzen, wieder durch ein trockenes Filter in ein trockenes Glas. Die Flüssigkeit enthält jetzt 10 g Stoff in 100 cem. Mit 50 cem = 5 g Stoff führt man die Reduktionsbestimmung wie gewöhnlich aus (siehe S. 123) und wägt das erhaltene Kupferoxyd oder Kupfer. Zur Berechnung des Invertzuckers dient die Tabelle 29⁴⁾. Sie unterscheidet sich dadurch von der Tabelle 19 auf S. 160, deren Spalte 4 ebenfalls für eine Einwaage von 5 g Stoff (= etwa 5 g Saccharose) gilt, daß hier nur mit der Anwesenheit von etwa 2,5 g Saccharose, also einem Saccharosegehalt des Untersuchungstoffes von etwa 50% gerechnet wird. Die Tabelle 29 ist eigens für die Reduktionsbestimmungen in Melassen aufgestellt worden, weil bei der Verwendung von 10 g Einwaage auf 100 cem Kochmischung selbst nach ausreichender Klärung beim Erhitzen mit Fehlingscher Lösung häufig grün oder gelb gefärbte Kupferverbindungen ausgeschieden werden, die durch das Filter laufen.

her. Bei Abläufen, die 2% Invertzucker und mehr enthalten, ist wie früher das gewichtsanalytische Inversionsverfahren vorgeschrieben. Jedoch hat in diesem Falle die Bestimmung des Gehaltes an Trockenstoff mittels Dichtefläschchens bei 15° C unter Benutzung der (bei Zuckeruntersuchungen sonst nicht gebräuchlichen) Tabelle von K. Windisch zu erfolgen. Da diese Bestimmungen nur von der Technischen Prüfungs- und Lehranstalt auszuführen sind, kann die Wiedergabe der Tabelle von Windisch in diesem Buche fortfallen.

Über die Untersuchung von Abläufen, welche Raffinose enthalten, befinden sich in den Ausführungsbestimmungen des jetzt geltenden Zuckersteuergesetzes keine Angaben.

1) Über die Herstellung der Müllerschen Lösung siehe Anhang S. 523.

2) Es handelt sich dabei häufig nur um Stoffe, die nur dem Invertzucker ähnlich auf alkalische Kupferlösungen wirken. Sie werden mangels einer Möglichkeit der Unterscheidung als Invertzucker bezeichnet und berechnet.

3) Bleiessig darf nicht verwendet werden, weil dadurch aus unreinen Zuckerlösungen Invertzucker ausgefällt wird. Beschluß der deutschen Handelschemiker, Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1909, Techn. Teil S. 485.

4) Schrefeld, Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1911, Techn. Teil S. 988.

Auch neigen die Kochmischungen mit 10 g Melasse infolge Siedeverzugs zu heftigem Stoßen und Verspritzen. Siedekörper, wie Talkpulver, Bimsstein und dergleichen dürfen bei dem Gewichtsverfahren nicht zugesetzt werden, weil sie das Reduktionsvermögen der Saccharose herabsetzen¹⁾ und das Gewicht des Niederschlags erhöhen würden.

Die Schwierigkeit wird durch Verringerung der Einwaage auf die Hälfte so gut wie vollständig vermieden²⁾.

Für die laufenden Untersuchungen der Abläufe und Melassen in den Fabriken ist das Rhodan-Jodkaliumverfahren bequemer. Es wird je nach dem Invertzuckergehalt mit 2, 4 oder 8 g Einwaage (entsprechend 1, 2 oder 4 g Saccharose) nach der Vorschrift auf S. 137 ausgeführt. Ruhiges Sieden wird hierbei durch den Zusatz einer geringen Menge feinsten Talkpulvers erreicht (etwa 2 bis 5 cg); dieser Zusatz darf nicht unterbleiben. Die Prozente Invertzucker ergeben sich aus der Tabelle 20, indem man deren Angaben durch 2 teilt, weil die Einwaage doppelt so groß ist, wie die über der jedesmal benutzten Spalte der Tabelle angegebene Saccharosemenge.

Zu beachten ist hierbei noch, daß Melassen und andere sehr unreine Abläufe häufig geringe Mengen von Stoffen enthalten, die Jod zu binden vermögen und deshalb eine zu niedrige Restmessung verursachen. Um diesen Fehler auszuschalten, stellt man den Jodtiter des untersuchten Stoffes fest, indem eine Kochmischung, ohne zu kochen, also kalt, mit Thiosulfatlösung gemessen wird. Hierbei ergibt sich meistens eine etwas niedrigere Zahl als der Kupfertiter, und von dieser zieht man die Restmenge ab.

Ein (nicht zu großer) Überschuß von Blei kann bei diesem Verfahren in der Flüssigkeit bleiben; dagegen muß der etwa vorhandene Kalk (qualitative Vorprobe!) möglichst ausgefällt werden, weil Kalksalze das Reduktionsvermögen herabsetzen.

Beispiel. 20 g Melasse wurden zuerst mit Bleiacetat-, dann mit Kaliumoxalatlösung versetzt, zu 100 ccm aufgefüllt und durch ein trockenes Filter gegossen. Von dem Filtrat wurden 20 ccm = 4 g Melasse mit 10,00 ccm Kupferlösung und 10,0 ccm Seignettesalz-Natronlauge 2 Minuten gekocht usw.

Der Kupfertiter von 10,00 ccm Kupferlösung	
betrug	19,90 ccm Thiosulfat
der Jodtiter von 20 ccm Melasselösung	19,74 „ „
die Restmessung des Kupfers ergab	16,54 „ „
mithin entspricht die Menge der Kupfer redu-	
zierenden Stoffe in 4 g Melasse.	<u>3,20 ccm Thiosulfat</u>

¹⁾ Zentralbl. Zuckerind. 1922, S. 1474.

²⁾ Nach einem Beschluß der deutschen Handelschemiker (Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1913, I, S. 140) soll bei Melassen nur dieses Verfahren angewendet werden.

Tabelle 29¹⁾

zur Bestimmung von Invertzucker, wenn annähernd 2,5 g Saccharose
in der Kochmischung enthalten sind
50 ccm Fehlingsche Lösung + 50 ccm Zuckerlösung, 2 Minuten Kochen, 100 ccm
Kühlwasser

Kupfer	Kupfer- oxyd	Invertzucker		Kupfer	Kupfer- oxyd	Invertzucker	
		mg	bei 5 g Einwaage ‰			mg	bei 5 g Einwaage ‰
27	33,8	2,5	0,05	175	Größere Mengen Kupferoxyd müssen zu Kupfer reduziert werden	82,5	1,65
30	37,6	4	0,08	180		85	1,70
35	43,8	6,5	0,13	185		88	1,76
40	50,1	9	0,18	190		91	1,82
45	56,3	12	0,24	195		93,5	1,87
50	62,6	14,5	0,29	200		96,5	1,93
55	68,9	17	0,34	205		99,5	1,99
60	75,1	19,5	0,39	210		102,5	2,05
65	81,4	22	0,44	215		105	2,10
70	87,6	25	0,50	220		108	2,16
75	93,9	27,5	0,55	225		111	2,22
80	100,1	30	0,60	230		114	2,28
85	106,4	33	0,66	235		117	2,34
90	112,7	35,5	0,71	240		120	2,40
95	119,0	38	0,76	245		123	2,46
100	125,2	41	0,82	250		126	2,52
105	131,5	43,5	0,87	255		128,5	2,57
110	137,7	46,5	0,93	260		131,5	2,63
115	144,0	49	0,98	265		134,5	2,69
120	150,2	51,5	1,03	270		137,5	2,75
125	156,5	54,5	1,09	275	140,5	2,81	
130	162,7	57	1,14	280	143,5	2,87	
135	169,0	60	1,20	285	147	2,94	
140	175,2	62,5	1,25	290	150	3,00	
145	181,5	65,5	1,31	295	153	3,06	
150	187,8	68,5	1,37	300	156	3,12	
155	194,0	71	1,42	305	159	3,18	
160	200,2	74	1,48	310	162	3,24	
165		76,5	1,53	315	165	3,30	
170		79,5	1,59	320	168	3,36	

und nach Maßgabe der Spalte für 2 g Saccharose in der Tabelle 20 (S. 164) zeigt dies 10,0 mg Invertzucker an, also, auf 4 g eingewogene Melasse berechnet, 0,25%.

Übersteigt bei sehr invertzuckerreichen Abläufen, z. B. Kolonialmelassen, der Gehalt an reduzierenden Stoffen den in der Tabelle 29 angegebenen höchsten Betrag von etwa 3,3%, so ist mit einer entsprechend geringeren Einwaage zu arbeiten. Man ermittelt diese vorher, ähnlich wie für Rohzucker auf S. 132 beschrieben, in Probegläsern, die im Reischauerschen Stern erhitzt werden. Für die Anwesenheit von erheblich weniger als 2,5 g Saccharose

¹⁾ Schrefeld, Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1911, Techn. Teil S. 988.

bei dem Gewichtsverfahren ist noch keine Reduktionstabelle aufgestellt worden. Die Tabelle 20 für das Rhodan-Jodkaliumverfahren gibt auch für solche Fälle in den Spalten 2, 3 und 4 die Milligramm Invertzucker an, welche den aus dem Titer abzüglich der Restmessung berechneten Mengen Thiosulfatlösung entsprechen. Ist hierbei erheblich weniger als 0,5 g Saccharose in der Kochmischung enthalten, so braucht auf deren Reduktionsvermögen nicht mehr Rücksicht genommen zu werden, und die Berechnung geschieht alsdann nach der Spalte 2 der Tabelle 20 für „Invertzucker allein“.

Hat die Anwesenheit erheblicher Mengen von Invertzucker die auf S. 120 beschriebene Bestimmung der Saccharose nach dem Clergetverfahren notwendig gemacht, so läßt sich aus den Polarisationen vor und nach der Inversion der Invertzuckergehalt auch annähernd unter der Annahme berechnen, daß seine Linksdrehung etwa 0,31 mal so stark ist, wie die Rechtsdrehung der gleichen Menge Saccharose. Ist Z der aus der Drehungsverminderung berechnete Prozentgehalt an Saccharose und P die Polarisierung bei 20° vor der Inversion, so liefert die Formel

$$\frac{Z - P}{0,31}$$

den Gehalt an Invertzucker.

Beispiel. Die auf S. 121 im Beispiel 1 erwähnte „flüssige Raffinade“ mit einem Gehalt an Saccharose von 40,25% polarisierte vor der Inversion + 27,1° Ventzke. Ihr Invertzuckergehalt ergibt sich also annähernd zu

$$\frac{40,25 - 27,1}{0,31} = 42\%$$

Die Invertzuckerbestimmung in Melassen und anderen unreinen Abläufen spielt für die Abfertigung dieser Erzeugnisse durch die Steuerbehörde eine sehr wichtige Rolle, weil gegebenenfalls die Reinheit (der sogenannte „Quotient“) unter Mitberücksichtigung des Invertzuckers berechnet werden soll. Die Ausführungsbestimmungen zum Zuckersteuergesetz von 1903¹⁾ geben hierfür eine genaue Anweisung, die wörtlich wiedergegeben werden soll, um Ermittlungen in den Fabrik- und Handelslaboratorien zu ermöglichen, die auf der gleichen Grundlage beruhen, wie die der Steuerbehörde, und auf diese Weise Abweichungen in den beiderseitigen Ergebnissen möglichst zu verhüten. Wiederholungen gegenüber anderen Abschnitten dieses Buches lassen sich dabei nicht ganz vermeiden²⁾.

1) Sonderabdruck des Gesetzes, Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1903, Heft 571, S. 54ff.

2) Die Ausführungsbestimmungen zum jetzt geltenden Zuckersteuergesetz enthalten etwas abgeänderte und vereinfachte Vorschriften für diese steueramtliche Prüfung. Trotzdem ist oben die ältere Vorschrift von 1903 wiedergegeben, weil sie den Gegenstand ausführlicher behandelt.

(Aus den Ausführungsbestimmungen zum Zuckersteuergesetz von 1903)

„Untersuchung der Zuckerabläufe auf Invertzuckergehalt

In einer Messing- oder Porzellanschale, deren Gewicht auszugleichen ist, werden genau 10 g des, nötigenfalls durch Anwärmen dünnflüssig gemachten, Ablaufs abgewogen und durch Zusatz von etwa 50 ccm warmen Wassers und Umrühren mit einem Glasstab in Lösung gebracht. Die Lösung bedarf, auch wenn sie getrübt erscheinen sollte, in der Regel einer Filtrierung nicht. Man bringt sie in einen sogenannten Erlenmeyerschen Kolben von etwa 200 ccm Raumgehalt und fügt 50 ccm Fehlingsche Lösung hinzu.

Die Fehlingsche Lösung erhält man durch Zusammengießen gleicher Teile von Kupfervitriollösung (34,6 g reiner kristallisierter Kupfervitriol zu 500 ccm mit Wasser gelöst) und Seignettesalz-Natronlauge (173 g kristallisiertes Seignettesalz zu 400 ccm mit Wasser gelöst; die Lösung vermischt mit 100 ccm einer Natronlauge, welche 500 g Natronhydrat im Liter enthält). Beide Flüssigkeiten sind fertig von einer Chemikalienhandlung zu beziehen und müssen getrennt aufbewahrt werden; von jeder sind 25 ccm mittels besonderer Pipette zu entnehmen und der Lösung des Zuckerablaufs unter Umschütteln zuzusetzen.

Die mit der Fehlingschen Lösung versetzte Flüssigkeit wird im Kochkolben auf ein durch einen Dreifuß getragenes Drahtnetz gestellt, welches sich über einem Bunsenbrenner oder einer guten Spirituslampe befindet, aufgekocht und 2 Minuten im Sieden erhalten. Die Zeit des Siedens darf nicht abgekürzt werden.

Hierauf entfernt man den Brenner oder die Lampe, wartet einige Minuten, bis ein in der Flüssigkeit entstandener Niederschlag sich abgesetzt hat, hält den Kolben gegen das Licht und beobachtet, ob die Flüssigkeit noch blau gefärbt ist. Ist noch Kupfer in der Lösung vorhanden, was durch die blaue Farbe angezeigt wird, so enthält die Lösung weniger als 2% Invertzucker, anderenfalls sind 2 oder mehr Prozent dieses Zuckers vorhanden.

Die Färbung erkennt man deutlicher, wenn man ein Blatt weißes Schreibpapier hinter den Kolben hält und so beobachtet, daß das Licht durch die Flüssigkeit hindurch auf das Blatt Papier fällt.

Sollte die Flüssigkeit nach dem Kochen gelbgrün oder bräunlich erscheinen, so liegt die Möglichkeit vor, daß noch unzersetzte Kupferlösung vorhanden ist und deren blaue Farbe nur durch die gelbbraune Farbe des Ablaufs verdeckt wird. In solchen Fällen ist wie folgt zu verfahren:

Man fertigt aus gutem, dickem Filterpapier ein kleines Filter, feuchtet es mit etwas Wasser an und setzt es in einen Glasrichter ein, wobei es am Rande des Trichters gut festgedrückt wird. Der letztere wird auf ein Reagenzglaschen gesetzt. Hierauf filtriert man etwa 10 ccm der Flüssigkeit durch das Filter und setzt dem Filtrat ungefähr die gleiche Menge Essigsäure und einen oder zwei Tropfen einer wässerigen Lösung von gelbem Blutlaugensalz

zu. Entsteht hierbei eine stark rote Färbung des Filtrats, so ist noch Kupfer in der Lösung und somit erwiesen, daß der Zuckerablauf weniger als 2% Invertzucker enthält.“

Stellt sich bei der Untersuchung von Abläufen usw. nach dieser für die Steuerstellen (nicht für die Chemiker) gegebenen Anleitung heraus, daß weniger als 2% Invertzucker vorhanden sind, so wird der Invertzucker bei der Berechnung des Reinheitsgrades für die Zwecke der Steuerbehörde überhaupt nicht berücksichtigt. Mithin gilt dann als Reinheit des Ablaufs die Zahl, die sich ergibt, wenn man die hundertfache direkte Polarisation des Normalgewichtes durch die Ballinggrade des Ablaufs, nach der Verdünnungsmethode 1 + 1 ermittelt (nach Vervielfältigung mit 2), teilt, also

$$Q = \frac{100 P}{B}.$$

Ist nach der obigen Prüfung ein Invertzuckergehalt von 2% oder mehr vorhanden, so ist die Ermittlung des Reinheitsgrades der Technischen Prüfungs- und Lehranstalt für Zollbeamte zu übertragen (s. oben). Diese hat, um die Reinheit des Ablaufs festzustellen, den gesamten Zuckergehalt durch Inversion nach Clerget und Kupferreduktion zu bestimmen. Hierbei wird der Befund, wenn Raffinose nicht zugegen ist, „unbeschadet ob Stärkezucker vorhanden ist oder nicht“, nach der Tabelle 27 auf Saccharose berechnet, indem die Spalte 5 für 0,1625 g Einwaage benutzt wird.

Ist Raffinose zugegen — was jedoch nur anzunehmen ist, wenn der Ablauf aus einer Melasseentzuckerung stammt —, so wird zur Ermittlung der Reinheit dasselbe Verfahren benutzt, nach welchem auch die Gehalte an Saccharose und Raffinose bestimmt werden (S. 289). Die Bestimmung und Berechnung des Invertzuckers in solchen Fällen ist dabei auch schon erörtert worden.

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. 123 angegebenen Formel:

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

G. Bestimmung der Farbe

Man verfare nach E., S. 247.

H. Bestimmung der Alkalität

Man verfare nach F., S. 247, unter Verwendung von Phenolphthaleinneutralwasser oder 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 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 Melasse-tröpfchen herum erkennen.

I. Bestimmung des Kalkgehaltes

Man verfähre nach L., S. 229. Da die Abläufe und Melassen ein hohes spezifisches Gewicht haben, wird nach S. 231 von der Substanz eine bestimmte Menge nicht abgemessen, sondern abgewogen.

Oft wird in Melassen die sogenannte „Kalkasche“ bestimmt: Man fällt eine 10 g ursprüngliche Substanz enthaltende ammoniakalische Lösung mit Ammoniumoxalat in der Siedehitze, säuert mit Essigsäure an, filtriert, verascht den Rückstand, versetzt ihn mit einigen Tropfen Schwefelsäure, verdampft, wägt den Kalk als CaSO_4 und bringt ihn als solchen in Rechnung. Oder man verfährt, wie unter Abschnitt 10: „Die Untersuchung der Asche von Zuckern, Füllmassen, Säften und Abläufen“ angegeben ist, und verwendet dazu 5 bis 10 g; der Veraschrückstand wird in verdünnter Salzsäure aufgenommen, aus dieser Lösung das Eisenoxyd und die Tonerde durch Ammoniak gefällt und im Filtrat hiervon das Calcium bestimmt, wie im Abschnitt „Kalkstein“ angegeben ist.

In vielen Fabriken wird bei der Untersuchung der Melasse nicht allein zur Bestimmung der Dichte, sondern auch für die übrigen das Verdünnungsverfahren angewendet, ähnlich wie bereits bei den Füllmassen S. 248 erwähnt wurde. Man verfährt hier ganz entsprechend nach der Steuervorschrift¹⁾

¹⁾ Auch die „Allgemeinen Bedingungen für den Danziger Handel mit Melasse“ (Deutsch. Zuckerind. 1910, S. 461) schreiben diese Methode vor und fordern eine Dichte von mindestens 76° Bg der amtlichen Tabelle der Kaiserlichen Normal-eichungskommission (Tabelle 11, S. 110). Leider haben sie den alten Zopf der Baumégrade 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% Polarisation oder Clerget.

Der Mehr- oder Mindergehalt 46 bis 50% an Zucker wird mit $\frac{1}{2}$ Pfennig für jedes Zehntel Prozent reguliert; unter 46 bis 44% hat Verkäufer dem Käufer für jedes Zehntel Prozent 2 Pfennig pro 50 kg zu vergüten, über 50% wird der Mehrgehalt an Zucker nicht bezahlt. Melasse unter 44% ist nicht lieferungsfähig.

b) Bei Basis 41° Bé 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. (Wir erwähnen die Danziger Bedingungen hier, weil andere allgemeine Bedingungen für den Handel mit Melasse nicht aufgestellt sind.)

auf S. 286 und wägt von der verdünnten Lösung für die Polarisation das Normalgewicht zu 100 ccm ab, wobei die Grade Drehung dann zu verdoppeln sind. Die übrigen Bestimmungen werden entsprechend dem S. 249 bereits Gesagten ausgeführt.

10. Die Untersuchung 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 Art einer solchen Aschenanalyse fällt fast vollständig mit derjenigen zusammen, wie sie im Abschnitt Wasser, S. 365, bzw. Kalkstein, S. 429, für die Untersuchung der Abdampfrückstände 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 in den genannten Abschnitten enthaltenen Vorschriften.

Zur Herstellung der für eine vollständige Analyse erforderlichen Menge Asche verfährt man, nachdem, wenn Flüssigkeiten zur Untersuchung vorliegen, diese durch Abdampfen möglichst eingedickt sind, folgendermaßen: Man verkohlt zunächst bei mäßiger Glühhitze in einer geräumigen gewogenen Platinschale oder einer solchen von Quarz oder feuerfestem Porzellan. Hält man die Flamme ganz klein, so verkohlt die Masse zwar sehr langsam, aber ganz verlustlos und unter gelindem Aufblähen; bei stärkerer Erhitzung mit größerer Flamme steigt die dann brennende Masse 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 Platinschale hinaus. Die erkaltete, aufgeblähte Kohle durchfeuchtet man mit heißem Wasser, zerdrückt sie mit einem Möserpistill, erhitzt sie mit einer weiteren Menge Wassers und filtriert die Flüssigkeit, welche nunmehr die löslichen Salze aufgenommen hat, durch ein kleines Filter ab. Sie muß völlig ungefärbt sein, braune Farbe würde eine unzulängliche Verkohlungs anzeigen. Den Hauptanteil der Kohle kann man in der Schale belassen, worin man ihn noch einige Male mit Wasser auskocht, welches man gleichfalls durch das benutzte Filter gießt. Dieses bringt man nun samt den darauf befindlichen Kohleteilchen in die Platinschale zurück und verascht jetzt die gesamte Kohle unter Anwendung

Melasse unter 40,3 alte Grade Bé ist nicht lieferungsfähig.

Melasse mit einem Invertzuckergehalt bis 0,25% ist ohne Abzug lieferungsfähig. Bei einem Invertzuckergehalt über 0,25% bis zu 1% 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% Invertzucker ist nicht lieferungsfähig.

stärkerer Hitze vollständig, bis in der Asche keine schwarzen Teilchen mehr erkennbar sind. Man benutzt dazu zweckmäßig Brenner mit doppeltem Luftzuge, sogenannte Mastésche Brenner (Abb. 104), welche eine große und heiße Flamme geben.

Die rückständige Asche befeuchtet man mit einigen Tropfen einer Lösung von Ammoncarbonat, um etwa beim Glühen entstandenes Calciumoxyd wieder in Carbonat zurückzuführen, bringt das die löslichen Salze enthaltende Filtrat dazu¹⁾ und verdampft auf dem Wasserbade zur Trockne. Nach mehrstündigem Erhitzen im heißen Trockenschranke erhitzt man nochmals über freier Flamme kaum bis zum Glühen der Platinschale, läßt im Trockner erkalten und wägt. Das Mehrgewicht stellt den Gesamtgehalt an Asche dar.

Man verwendet, wenn irgend möglich, mindestens 1,5 bis 2 g Asche und bemißt danach die Menge der Substanz, welche zur Veraschung notwendig

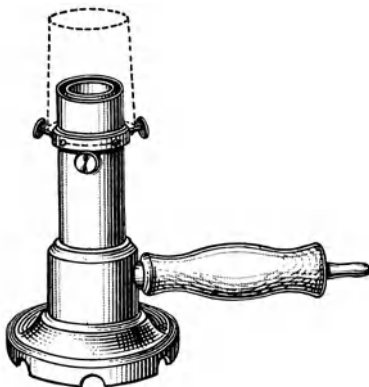


Abb. 104. Mastéscher Brenner

wird. Ist man über deren Aschegehalt im Zweifel, so bestimmt man ihn zuvor annähernd unter Zuhilfenahme von konzentrierter Schwefelsäure in einem kleinen Anteil. Da, wie erwähnt, 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 Aschegehalt, 100 bis 200 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,

¹⁾ Sofern man nicht die lösliche und unlösliche Asche gesondert untersuchen will.

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 molybdänsaurem 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 Zeitlang. Nach dem Erkalten füllt man, ohne weitere Berücksichtigung der vorhandenen Kohlenteilchen, bis zur Marke mit Wasser, mischt, filtriert durch ein trockenes 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 stattfindet, 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.)

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 sowie der übrigen Metalle durch Baryt und Wiederentfernung des überschüssigen Baryts mittels Ammoniumcarbonat); in diesen durch Ausfällung mit Platinchlorid oder Überchlorsäure

das Kali

als Kaliumplatinchlorid oder Kaliumperchlorat, 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 bzw. Kaliumperchlorat, 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 Chlorkalium bringt man diejenige Menge in Abzug, welche sich ergibt, wenn man den für Chlor gefundenen Betrag auf Chlorkalium umrechnet. Den verbleibenden Rest rechnet man auf Kali (Kaliumoxyd) 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 ebenfalls auf die entsprechenden Kohlensäureverbindungen umgerechnet, Kieselsäure, Eisenoxyd und Tonerde endlich als solche angegeben.

Alle Umrechnungen werden mittels sogenannter Rechnungsfaktoren¹⁾ ausgeführt (s. S. 534).

Beispiel. 24,36 g Melasse, verascht, gaben 3,176 g kohlefreie Asche.

¹⁾ Die Aufstellung von Rechnungsfaktoren geschieht in folgender Weise: Es sei z. B. der Faktor zur Umrechnung von Kaliumplatinchlorid auf Chlorkalium zu berechnen. Die Zusammensetzung des Kaliumplatinchlorids ist = 2 KCl, PtCl₄, sein Molekulargewicht demnach = 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 Kaliumplatinchlorid mit 0,3067, so erhält man die ihr entsprechende Menge Chlorkalium.

Aus den analytischen Zahlen ergeben sich, auf 100 g Asche berechnet, folgende Beträge:

- 28,090 g Kohlensäure (Anhydrid),
- 0,985 g Kieselsäure (Anhydrid),
- 0,140 g Eisenoxyd und Tonerde,
- 1,292 g Calciumoxyd (Kalk),
- 0,131 g Magnesiumoxyd (Magnesia),
- 4,450 g Schwefelsäure (Anhydrid),
- 101,559 g Chloralkalien,
- 288,371 g Kaliumplatinchlorid,
- 0,301 g Phosphorsäure (Anhydrid),
- 2,161 g Chlor.

Die Umrechnung geschieht in der oben angegebenen Reihenfolge.

$$\begin{aligned}
 &288,371 \text{ Teile Kaliumplatinchlorid} \times 0,3067 = 88,443 \text{ Teile Chlorkalium,} \\
 &101,559 \text{ Teile Chloralkalien (Chlorkalium + Chlornatrium),} \\
 &\text{— } 88,443 \text{ „ Chlorkalium,} \\
 &\text{= } 13,116 \text{ Teile Chlornatrium.}
 \end{aligned}$$

2,161 Teile Chlor mit dem Faktor 2,1026 multipliziert, gibt die entsprechende Menge Chlorkalium.

$$2,161 \times 2,1026 = 4,544\% \text{ Chlorkalium.}$$

Nach Abzug dieser Menge:

$$\begin{aligned}
 &88,443 \\
 &\text{— } 4,544 \\
 &\text{bleiben } 83,899 \text{ Teile Chlorkalium,}
 \end{aligned}$$

welcher Betrag mittels des Faktors 0,6317 auf Kaliumoxyd umgerechnet wird:

$$83,899 \times 0,6317 = 53,000 \text{ Teile Kaliumoxyd (Kali).}$$

Durch Multiplikation der gefundenen Beträge für Schwefelsäure und Phosphorsäure mit den Faktoren 2,1765 bzw. 2,9890 erhält man die Gewichtsmengen der entsprechenden Kalisalze:

$$\begin{aligned}
 &4,450 \times 2,1765 = 9,685\% \text{ schwefelsaures Kalium,} \\
 &0,301 \times 2,9890 = 0,900\% \text{ phosphorsaures Kalium.}
 \end{aligned}$$

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:

$$\begin{array}{rcl}
 9,685 & & 0,900 \\
 \text{— } 4,450 \text{ Schwefelsäureanhydrid und} & \text{—} & 0,301 \text{ Phosphorsäureanhydrid,} \\
 \hline
 5,235 & + & 0,599 = 5,834 \text{ Teile Kali,}
 \end{array}$$

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:

$$\begin{array}{r} 53,000 \\ - 5,834 \\ \hline 47,166 \times 1,4671 = \mathbf{69,197\%} \text{ kohlensaures Kalium.} \end{array}$$

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 entsprechenden kohlensauren Salze:

$$\begin{array}{l} 1,292 \times 1,7847 = \mathbf{2,306\%} \text{ kohlensaures Calcium,} \\ 0,131 \times 2,0913 = \mathbf{0,274\%} \text{ kohlensaures Magnesium,} \\ 13,116 \times 0,9066 = \mathbf{11,891\%} \text{ kohlensaures Natrium.} \end{array}$$

Ist die Analyse sorgfältig und richtig ausgeführt, so muß die Summe der zu den verschiedenen Carbonaten berechneten Kohlensäuremengen mit deren direkt ermitteltem Betrage übereinstimmen, wodurch somit eine Kontrolle ermöglicht ist.

Es enthalten nun im vorliegenden Falle:

69,197 Teile kohlensaures Kalium	=	22,031 Teile Kohlensäure,	
2,306 „ kohlensaures Calcium	=	1,014 „ „	
0,274 „ kohlensaures Magnesium	=	0,143 „ „	
11,891 „ kohlensaures Natrium	=	4,935 „ „	
		28,123 Teile Kohlensäure,	

welche Summe mit derjenigen, welche die direkte Bestimmung ergab (28,090 g), befriedigend übereinstimmt.

Die Melassenasche würde demnach in 100 g enthalten:

69,197% kohlensaures Kalium,	
9,685% schwefelsaures Kalium,	
0,900% phosphorsaures Kalium,	
4,544% Chlorkalium,	
11,891% kohlensaures Natrium,	
2,306% kohlensaures Calcium,	
0,274% kohlensaures Magnesium,	
0,985% Kieselsäure,	
0,140% Eisenoxyd und Tonerde,	
0,078% unbestimmt und Verlust,	
100,000%.	

Derartige Zusammenstellungen werden auch heute noch vielfach verlangt. Im allgemeinen sieht man aus wissenschaftlichen Gründen von der Umrechnung der Basen und Säuren zu Salzen ab und gibt nur den Prozentgehalt von Basen und Säuren bzw. deren Ionen an.

11. Sonstige zuckerhaltige Stoffe

Speisesirupe und „flüssige Raffinaden“

Speisesirupe werden meistens aus mehr oder weniger reinen oder auch für den Zweck besonders gereinigten Ablaufsirupen der Rübenzuckerraffinerien und aus Rohrzuckerabläufen hergestellt. Sie sind entweder von Natur schwach sauer oder sie werden absichtlich teilweise invertiert, um selbst bei der erforderlichen starken Eindickung die freiwillige Kristallbildung möglichst zu verhindern oder wenigstens monatelang zu verzögern.

Mischungen von Saccharosesirup und Invertzuckersirup sind nämlich sehr beständig. Bei etwa gleichen Teilen von beiden tritt überhaupt niemals Kristallbildung ein; derartige, bis zu 80° Bg schwere Sirupe werden als „Flüssige Raffinade“ bezeichnet.

Da Speisesirupe, besonders die aus Rohrzuckerfabriken stammenden, stark wechselnde Mengen von Dextrose und Lävulose, mithin keinen eigentlichen Invertzucker enthalten, ist die Ermittlung der Gehalte durch Polarisation sehr unsicher, und man ist vielmehr auf Reduktionsversuche angewiesen. Nur die Saccharose läßt sich nach dem Verfahren von Clerget (s. S. 119) bestimmen, wofern die Drehung der anderen anwesenden Zuckerarten — wie es in der Regel zutrifft — durch das Erwärmen mit Salzsäure nicht verändert wird. Hierbei ist folgendes zu beachten.

Kann aus irgendeinem Grunde bei der Inversion nicht annähernd das halbe Normalgewicht an Saccharose + „Invertzucker“ zugegen sein, so ist bei der Berechnung der Drehungsverminderung die Verdünnung zu berücksichtigen, wie die Tabelle 30 anzeigt.

Die Clergetformel (s. S. 121) nimmt daher folgende Fassung an:

$$Z = \frac{100 (P - J)}{C - 0,5t},$$

worin C nach der Tabelle 30 einzusetzen ist.

Tabelle 30
„Clerget-Zahlen“ (C) bei verschiedenen Verdünnungen
der Zuckerlösungen

g Gesamtzucker in 100 ccm	C bei 0°	g Gesamtzucker in 100 ccm	C bei 0°
1	141,85	8	142,32
2	141,91	9	142,39
3	141,98	10	142,46
4	142,05	11	142,52
5	142,12	12	142,59
6	142,18	13	142,66
7	142,25		

(Ein anderer Wärmegrad bei der Ablesung der Polarisation als 20° ist hier möglichst zu vermeiden.)

Bestimmung des „Invertzuckers“

Obwohl wechselnde Gemische von Dextrose und Lävulose, wie sie in den Speisesirupen vorkommen, nicht unerheblich verschiedene Reduktionskraft besitzen, ist man in der Regel genötigt, zunächst die mit Fehlingscher Lösung erhaltene Kupfermenge auf Invertzucker zu berechnen. Hierzu dienen die mit reinem Invertzucker (gleichen Mengen von Dextrose und Lävulose) ausgearbeiteten Reduktionstabellen.

Um sie zu benutzen, stellt man nach gutem Durchmischen des Sirups eine 1%ige Lösung her, indem man 1,000 g zu 100 ccm (oder 2,000 g zu 200 ccm usw.) verdünnt. Klärmittel werden selten erforderlich sein; etwaige Trübungen entfernt man durch Zumischen geglühter Kieselgur nach dem Auffüllen zur Marke und Filtern. Mit dieser Lösung kann man die früher beschriebenen Verfahren ausführen, nämlich

- das Gewichtsverfahren (Tabelle 26, S. 291),
- das Meßverfahren (Tabelle 21, S. 170 und 22, S. 172), oder
- das Restmeßverfahren (Tabelle 20, S. 164),

jedoch sind wegen des fehlenden oder verhältnismäßig sehr geringen Gehalts an Saccharose in der Kochmischung die für Invertzucker allein geltenden Spalten (ohne Saccharose) zu benutzen.

Wird die Bestimmung nach Lane und Eynon durch Messen mit der Zuckerlösung ausgeführt, so spielt bekanntlich eine mehr oder weniger große Menge anwesender Saccharose keine Rolle, weil das Verfahren dem von Soxhlet angegebenen Titrierverfahren mit Zuckerlösungen gleichkommt. Bei Benutzung der Spalten 2 und 3 dieser beiden, schon auf S. 170 bis 172 mitgeteilten Tabellen ist zu beachten, daß sie bei hohen Invertzuckergehalten (also geringem Verbrauch an 1%iger Siruplösung) weniger genaue Ergebnisse liefern als für geringe. Verwendet man z. B. 10 ccm Fehlingsche Lösung, so entspricht der Unterschied zwischen 49 und 50 ccm Siruplösung nur 2 mg, also auf 1000 mg Einwaage 0,2% Invertzucker; dagegen entspricht der Unterschied zwischen 15 und 16 ccm 20 mg = 2,0%. Ähnlich bei 25 ccm Fehlingscher Lösung: 49 bis 50 ccm = 0,49%, 15 bis 16 ccm = 5,2% Unterschied. Bei hohen Gehalten muß man also gegen Schluß der Messung die Siruplösung in einzelnen Tropfen zusetzen.

Besonders zu beachten ist, daß die 1%igen Siruplösungen alsbald nach ihrer Herstellung untersucht werden müssen, da sie sich ziemlich schnell durch Schimmeln, Gären usw. zu verändern pflegen. Ein Zusatz von Frischhaltungsmitteln ist nicht ratsam. Sobald beim Stehenlassen die geringste Trübung sichtbar wird, muß die Lösung verworfen und eine frische benutzt werden.

Sollen Dextrose und Lävulose getrennt bestimmt werden, so dienen dazu die unter „Honig usw.“ angeführten Maßnahmen. Dasselbe gilt für eine Ermittlung der Reversionsdextrine.

Stärkesirup und Stärkezucker

In den Erzeugnissen der Stärkezuckerfabriken sind die durch Abbau der Stärkearten (fast ausschließlich werden Kartoffel- und Maisstärke verarbeitet) mittels Säuren entstehenden Kohlenhydrate, nämlich (lösliche Stärke, Erythroextrine) Achroodextrine, Maltose und Dextrose in wechselnden Gemischen enthalten. Auch der feste „Stärkezucker“ enthält gewöhnlich Dextrine und Maltose; neuerdings wird aber auch fast chemisch reine Dextrose von der Stärkeindustrie in den Handel gebracht.

Stärkezucker und Stärkesirup (Kapillärsirup) enthalten geringe Mengen Asche sowie je nach ihrer Dichte wechselnde Wassergehalte, und vor allem sehr schwankende Mengen der erwähnten Übergangsstoffe zwischen Stärke und Dextrose, die für ihre Eigenschaften von großer Bedeutung sind, aber eine genaue Ermittlung der Zusammensetzung sehr erschweren und häufig unmöglich machen.

Die Dextrine besitzen eine spezifische Drehung (d. h. in Kreisgraden ausgedrückt die Drehung einer gedachten Lösung von 1 g Dextrin in 1 cm Lösung, im 100-mm-Rohr beobachtet) von etwa $[\alpha]_D^{20} = +195^\circ$, also fast die dreifache der Saccharose, und reduzieren schwach die Fehlingsche Lösung. In ihrer Gegenwart ist also weder durch Polarisation noch durch Kupferreduktion die Menge der Dextrose bestimmbar. Auch die Trennung durch Löse- oder Fällmittel sowie durch Vergären mit geeigneten Hefearten hat sich für genaue Untersuchungen als wenig verwendbar erwiesen. Daher ist hier nur zu bemerken, daß Dextrine in wasserfreiem Alkohol unlöslich sind; bei ihrer Ausfällung mischen sich aber auch die Zuckerarten, die an sich in Alkohol löslich sind, in nicht unbeträchtlichen Mengen dem Niederschlag bei.

Unter diesen Umständen begnügt man sich in den meisten Fällen mit der Bestimmung des Reduktionsvermögens gegen Fehlingsche Lösung unter Berechnung auf Dextrose und nötigenfalls des erhöhten Reduktionsvermögens nach der Dextrininversion mittels Salzsäure.

Über die Gegenwart von Saccharose geben die Polarisationen vor und nach der Clergetinversion Aufschluß. Vermindert sich durch diese Inversion die Drehung nicht, so ist Saccharose nicht anwesend. Ist die Rechtsdrehung schon vor der Inversion im Vergleich mit der Menge der Trockenstoffe nicht hoch genug, oder ist Linksdrehung vorhanden, so muß Invertzucker (oder Lävulose) zugegen sein.

A. Bestimmung der Dextrose

1. Bei Abwesenheit anderer drehender oder reduzierender Stoffe

a) Durch Polarisation. 32,6 g chemisch reine Dextrose, in destilliertem Wasser mit Zusatz von 2 Tropfen Ammoniak zu 100 cm gelöst, polarisieren im 200-mm-Rohr 100,0° Ventzke. Fehlt es an Ammoniak, so beobachtet man

Tabelle 31

zur Bestimmung von Dextrose mit Fehlingscher Lösung [Allihn]¹⁾
 60 ccm Fehlingsche Lösung + 60 ccm destilliertes Wasser aufkochen, dann
 mit 25 ccm Zuckerlösung 2 Minuten kochen

Kupfer mg	Dextrose mg	Kupfer mg	Dextrose mg	Kupfer mg	Dextrose mg	Kupfer mg	Dextrose mg	Kupfer mg	Dextrose mg
10	6,1	50	25,9	90	45,9	130	66,2	170	86,9
11	6,6	51	26,4	91	46,4	131	66,7	171	87,4
12	7,1	52	26,9	92	46,9	132	67,2	172	87,9
13	7,6	53	27,4	93	47,4	133	67,7	173	88,5
14	8,1	54	27,9	94	47,9	134	68,2	174	89,0
15	8,6	55	28,4	95	48,4	135	68,8	175	89,5
16	9,0	56	28,8	96	48,9	136	69,3	176	90,0
17	9,5	57	29,3	97	49,4	137	69,8	177	90,5
18	10,0	58	29,8	98	49,9	138	70,3	178	91,1
19	10,5	59	30,3	99	50,4	139	70,8	179	91,6
20	11,0	60	30,8	100	50,9	140	71,3	180	92,1
21	11,5	61	31,3	101	51,4	141	71,8	181	92,6
22	12,0	62	31,8	102	51,9	142	72,3	182	93,1
23	12,5	63	32,3	103	52,4	143	72,9	183	93,7
24	13,0	64	32,8	104	52,9	144	73,4	184	94,2
25	13,5	65	33,3	105	53,5	145	73,9	185	94,7
26	14,0	66	33,8	106	54,0	146	74,4	186	95,2
27	14,5	67	34,3	107	54,5	147	74,9	187	95,7
28	15,0	68	34,8	108	55,0	148	75,5	188	96,3
29	15,5	69	35,3	109	55,5	149	76,0	189	96,8
30	16,0	70	35,8	110	56,0	150	76,5	190	97,3
31	16,5	71	36,3	111	56,5	151	77,0	191	97,8
32	17,0	72	36,8	112	57,0	152	77,5	192	98,4
33	17,5	73	37,3	113	57,5	153	78,1	193	98,9
34	18,0	74	37,8	114	58,0	154	78,6	194	99,4
35	18,5	75	38,3	115	58,6	155	79,1	195	100,0
36	18,9	76	38,8	116	59,1	156	79,6	196	100,5
37	19,4	77	39,2	117	59,6	157	80,1	197	101,0
38	19,9	78	39,8	118	60,1	158	80,7	198	101,5
39	20,4	79	40,3	119	60,6	159	81,2	199	102,0
40	20,9	80	40,8	120	61,1	160	81,7	200	102,6
41	21,4	81	41,3	121	61,6	161	82,2	201	103,1
42	21,9	82	41,8	122	62,1	162	82,7	202	103,7
43	22,4	83	42,3	123	62,6	163	83,3	203	104,2
44	22,9	84	42,8	124	63,1	164	83,8	204	104,7
45	23,4	85	43,4	125	63,7	165	84,3	205	105,3
46	23,9	86	43,9	126	64,2	166	84,8	206	105,8
47	24,4	87	44,4	127	64,7	167	85,3	207	106,3
48	24,9	88	44,9	128	65,2	168	85,9	208	106,8
49	25,4	89	45,4	129	65,7	169	86,4	209	107,4

¹⁾ Diese von Allihn (Dissertation 1880, S. 20—22) herstammende Tabelle ist mit einer alkalischen Kupferlösung ausgearbeitet worden, die 34,6 g kristallisiertes Kupfersulfat, 173 g Seignettesalz und 125 g Kalihydrat im Liter enthielt, also von der Fehlingschen (richtiger: Soxhlet'schen) Lösung nach Art und Menge des Alkalis erheblich abweicht. Auch wurde nach dem Zusatz der Zuckerlösung nur kurz aufgekocht und dann (ohne Zusatz von Kühlwasser) sofort gefiltert. Es hat sich gezeigt, daß man mit Fehlingscher Lösung dieselben Mengen Kupfer erhält, wenn man 2 Minuten kocht.

Tabelle 31 (Schluß)

Kupfer mg	Dextrose mg	Kupfer mg	Dextrose mg	Kupfer mg	Dextrose mg	Kupfer mg	Dextrose mg	Kupfer mg	Dextrose mg
210	107,9	260	134,6	310	162,0	360	190,0	410	218,7
211	108,4	261	135,1	311	162,6	361	190,6	411	219,3
212	109,0	262	135,7	312	163,1	362	191,1	412	219,9
213	109,5	263	136,2	313	163,7	363	191,7	413	220,4
214	110,0	264	136,8	314	164,2	364	192,3	414	221,0
215	110,6	265	137,3	315	164,8	365	192,9	415	221,6
216	111,1	266	137,8	316	165,3	366	193,4	416	222,2
217	111,6	267	138,4	317	165,9	367	194,0	417	222,8
218	112,1	268	138,9	318	166,4	368	194,6	418	223,3
219	112,7	269	139,5	319	167,0	369	195,1	419	223,9
220	113,2	270	140,0	320	167,5	370	195,7	420	224,5
221	113,7	271	140,5	321	168,1	371	196,3	421	225,1
222	114,3	272	141,1	322	168,6	372	196,8	422	225,7
223	114,8	273	141,7	323	169,2	373	197,4	423	226,3
224	115,3	274	142,2	324	169,7	374	198,0	424	226,9
225	115,9	275	142,8	325	170,3	375	198,6	425	227,5
226	116,4	276	143,3	326	170,9	376	199,1	426	228,0
227	116,9	277	143,9	327	171,4	377	199,7	427	228,6
228	117,4	278	144,4	328	172,0	378	200,3	428	229,2
229	118,0	279	145,0	329	172,5	379	200,8	429	229,8
230	118,5	280	145,5	330	173,1	380	201,4	430	230,4
231	119,0	281	146,1	331	173,7	381	202,0	431	231,0
232	119,6	282	146,6	332	174,2	382	202,5	432	231,6
233	120,1	283	147,2	333	174,8	383	203,1	433	232,2
234	120,7	284	147,7	334	175,3	384	203,7	434	232,8
235	121,2	285	148,3	335	175,9	385	204,3	435	233,4
236	121,7	286	148,8	336	176,5	386	204,8	436	233,9
237	122,3	287	149,4	337	177,0	387	205,4	437	234,5
238	122,8	288	149,9	338	177,6	388	206,0	438	235,1
239	123,4	289	150,5	339	178,1	389	206,5	439	235,7
240	123,9	290	151,0	340	178,7	390	207,1	440	236,3
241	124,4	291	151,6	341	179,3	391	207,7	441	236,9
242	125,0	292	152,1	342	179,8	392	208,3	442	237,5
243	125,5	293	152,7	343	180,4	393	208,8	443	238,1
244	126,0	294	153,2	344	180,9	394	209,4	444	238,7
245	126,6	295	153,8	345	181,5	395	210,0	445	239,3
246	127,1	296	154,3	346	182,1	396	210,6	446	239,9
247	127,6	297	154,9	347	182,6	397	211,2	447	240,4
248	128,1	298	155,4	348	183,2	398	211,7	448	241,0
249	128,7	299	156,0	349	183,7	399	212,3	449	241,6
250	129,2	300	156,5	350	184,3	400	212,9	450	242,2
251	129,7	301	157,1	351	184,9	401	213,5	451	242,8
252	130,3	302	157,6	352	185,4	402	214,1	452	243,4
253	130,8	303	158,2	353	186,0	403	214,6	453	244,0
254	131,4	304	158,7	354	186,6	404	215,2	454	244,6
255	131,9	305	159,3	355	187,2	405	215,8	455	245,2
256	132,4	306	159,8	356	187,7	406	216,4	456	245,7
257	133,0	307	160,4	357	188,3	407	217,0	457	246,3
258	133,5	308	160,9	358	188,9	408	217,5	458	246,9
259	134,1	309	161,5	359	189,4	409	218,1	459	247,5

anfangs unbestimmt höhere Drehungen (sogenannte Birotation); das optische Gleichgewicht stellt sich dann erst allmählich (zuweilen erst in 12 bis 24 Stunden) ein.

Gibt das genannte Normalgewicht für die Bestimmung der Dextrose (oder auch eine geringere Einwaage an Untersuchungsstoff) niedrigere Rechtsdrehung, so müssen die auf S. 10 angeführten erhöhten Drehungen berücksichtigt werden, z. B. bei 5%igen Lösungen 0,3288 usw.

Die Klärung der Lösungen mit Bleiessig ist nicht anwendbar (s. S. 300, Anm. 3), nötigenfalls ist Bleiacetat und zur Entfärbung Knochenkohle zu benutzen (s. S. 120).

b) Durch Gewichtsbestimmung des reduzierten Kupfers. Man löst von Stärkezucker 5,000 g, von Stärkesirup 10,00 g zu 500,0 ccm auf, so daß eine etwa 1%ige Lösung von Dextrose entsteht. Unlösliches ist durch Filtern zu entfernen. 25,00 ccm der Lösung (= 250 mg Zucker oder 500 mg Sirup) werden zugesetzt zu 60,0 ccm Fehlingscher Lösung, die mit 60 ccm destilliertem Wasser verdünnt und in einem Erlenmeyerkolben mit untergelegtem Asbestring vorher zum Kochen erhitzt worden sind. Darauf hält man die Mischung genau 2 Minuten im Sieden. Das ausgeschiedene Kupferoxydul wird sofort auf einem Asbestfilter gesammelt und behandelt, wie auf S. 128 beschrieben. Aus der Tabelle 31 entnimmt man die dem Kupfer entsprechende Menge Dextrose.

c) Durch Titrieren mit der Zuckerlösung. Die Messung wird in derselben Weise ausgeführt, wie auf S. 141 für die Invertzuckerbestimmung vorgeschrieben ist, nur muß der Titer der Fehlingschen Lösung mit einer Lösung von chemisch reiner Dextrose festgestellt werden, die man zweckmäßig in ihrem Reduktionsvermögen der zu untersuchenden Zucker- oder Siruplösung möglichst anpaßt.

d) Durch Messung des Restkupfers. Nach dem Rhodan-Jodkaliumverfahren kann man 1%ige Lösungen von Stärkezucker oder Stärkesirup ohne weiteres behandeln, wie auf S. 137 angegeben ist, und die verbrauchten Mengen Thiosulfatlösung nach der Tabelle 32 auf Dextrose umrechnen. Da Dextrose die am stärksten reduzierend wirkende Zuckerart ist, so stellt man von sehr hochwertigen Stärkezuckern eine etwas schwächere, etwa 0,7- bis 0,8%ige Lösung her, um die in der Fehlingschen Lösung enthaltene Kupfermenge nicht zu überschreiten.

2. Bei Anwesenheit von Dextrinen

Die Bestimmung der Dextrose wird ebenso ausgeführt, wie unter 1 b, c und d beschrieben, doch erhält man etwas zu hohe Werte infolge des (geringen) Reduktionsvermögens der Dextrine¹⁾.

¹⁾ Über die genauere Bestimmung der Dextrine in normalen Stärkesirupen siehe Rössing, Zeitschr. f. öffentl. Chem. 1903, S. 33; 1904, S. 1 und 277; Chem. Ztg. 1905, S. 867.

Tabelle 32

Bestimmung von Dextrose nach dem Rhodan-Jodkalium-Verfahren [Bruhns]¹⁾

20 ccm Zuckerlösung + 20 ccm Fehlingsche Lösung + Talkpulver (als Siedekörper) 2 Minuten kochen; 50 ccm destilliertes Wasser zusetzen; auf 15° oder tiefer abkühlen

Messung des Restkupfers. Zu der abgekühlten Kochmischung 2,5 ccm Rhodan-Jodkalium-Lösung (0,65 g KCNS und 0,10 g KJ enthaltend) und 10,0 ccm verdünnte Schwefelsäure (150 ccm H₂SO₄ + 850 ccm Wasser) zusetzen; messen mit 0,1387 n-Thiosulfatlösung und Stärkelösung

ccm Th	Dextrose mg	ccm Th	Dextrose mg	ccm Th	Dextrose mg	ccm Th	Dextrose mg
0,1	0,9	4,1	18,7	8,1	37,2	12,1	56,4
0,2	1,2	4,2	19,1	8,2	37,6	12,2	56,9
0,3	1,6	4,3	19,6	8,3	38,1	12,3	57,4
0,4	2,0	4,4	20,0	8,4	38,55	12,4	57,9
0,5	2,5	4,5	20,5	8,5	39,05	12,5	58,4
0,6	2,9	4,6	20,9	8,6	39,5	12,6	58,9
0,7	3,4	4,7	21,4	8,7	40,0	12,7	59,4
0,8	3,8	4,8	21,85	8,8	40,45	12,8	59,9
0,9	4,3	4,9	22,3	8,9	40,9	12,9	60,4
1,0	4,7	5,0	22,75	9,0	41,4	13,0	60,9
1,1	5,2	5,1	23,2	9,1	41,85	13,1	61,4
1,2	5,6	5,2	23,65	9,2	42,3	13,2	61,9
1,3	6,1	5,3	24,1	9,3	42,8	13,3	62,45
1,4	6,5	5,4	24,55	9,4	43,25	13,4	62,95
1,5	7,0	5,5	25,0	9,5	43,7	13,5	63,5
1,6	7,4	5,6	25,5	9,6	44,2	13,6	64,0
1,7	7,8	5,7	25,9	9,7	44,7	13,7	64,5
1,8	8,3	5,8	26,4	9,8	45,1	13,8	65,0
1,9	8,75	5,9	26,9	9,9	45,6	13,9	65,5
2,0	9,2	6,0	27,3	10,0	46,1	14,0	66,0
2,1	9,7	6,1	27,8	10,1	46,5	14,1	66,5
2,2	10,1	6,2	28,3	10,2	47,0	14,2	67,0
2,3	10,6	6,3	28,75	10,3	47,5	14,3	67,5
2,4	11,0	6,4	29,2	10,4	47,9	14,4	68,0
2,5	11,5	6,5	29,7	10,5	48,4	14,5	68,5
2,6	11,9	6,6	30,15	10,6	48,9	14,6	69,0
2,7	12,4	6,7	30,6	10,7	49,3	14,7	69,5
2,8	12,8	6,8	31,1	10,8	49,8	14,8	70,0
2,9	13,3	6,9	31,55	10,9	50,3	14,9	70,55
3,0	13,7	7,0	32,0	11,0	50,8	15,0	71,05
3,1	14,2	7,1	32,5	11,1	51,3	15,1	71,55
3,2	14,6	7,2	32,95	11,2	51,8	15,2	72,1
3,3	15,1	7,3	33,4	11,3	52,3	15,3	72,6
3,4	15,5	7,4	33,9	11,4	52,8	15,4	73,1
3,5	16,0	7,5	34,4	11,5	53,3	15,5	73,6
3,6	16,4	7,6	34,8	11,6	53,85	15,6	74,1
3,7	16,9	7,7	35,3	11,7	54,35	15,7	74,6
3,8	17,3	7,8	35,8	11,8	54,85	15,8	75,1
3,9	17,8	7,9	36,2	11,9	55,4	15,9	
4,0	18,2	8,0	36,7	12,0	55,9	16,0	

¹⁾ Nach brieflicher Mitteilung. Diese Tabelle ist noch nicht veröffentlicht.

3. Bei Anwesenheit von Saccharose

Man kann die Dextrose nach 1 b, c und d bestimmen, jedoch wirkt hierbei auch die Saccharose reduzierend, mithin fallen die Ergebnisse etwas zu hoch aus. Macht man nach 1 c einen Vorversuch und setzt bei dem zweiten Versuch fast die ganze zur Reduktion nötige Menge der Stärkesiruplösung auf einmal zu, so wird die Wirkung der Saccharose fast vollständig ausgeschaltet.

Ist eine Klärung nötig, so benutzt man Bleiacetat und Natriumphosphat + Kaliumoxalat, und stellt eine Lösung her, die nicht mehr als 1% Dextrose enthält.

B. Bestimmung des Dextrins

1. Bei Abwesenheit von Saccharose

Da Dextrose bei dem Erhitzen mit verdünnter Salzsäure nicht angegriffen wird, kann man in ihrer Gegenwart die Dextrine durch „verstärkte Inversion“ in Dextrose verwandeln und dann als solche bestimmen.

Man verdünnt 10,00 g Stärkesirup zu 250,0 ccm, mischt von dieser Stammlösung 50,00 ccm (= 2 g Stoff) in einem 250-ccm-Meßkolben mit 50 ccm Wasser und 15,0 ccm rauchender Salzsäure ($d = 1,19$) und erhitzt das Gemisch 2 Stunden lang in einem lebhaft siedenden Wasserbad. Nach dem Abkühlen wirft man ein Stückchen Lackmuspapier in den Kolben, fügt Natronlauge hinzu, bis die Flüssigkeit nur noch schwach sauer ist und füllt zur Marke auf. 25,00 ccm entsprechen nunmehr 200 mg Sirup; sie werden mit 60 ccm Fehlingscher Lösung 2 Minuten gekocht usw.

Ferner verdünnt man 50,00 ccm der Stammlösung ohne weiteres zu 200,0 ccm und kocht 25,00 ccm davon (= 250 mg Sirup) mit Fehlingscher Lösung usw. Beide Ergebnisse werden mit Hilfe der Tabelle 31 in Dextrose und weiter in Prozente auf Sirup umgerechnet; der Unterschied der beiden Prozentzahlen, 0,93 mal genommen, ergibt den Gehalt an Dextrinen.

Beispiel. Vor der Inversion ergaben 250 mg eines Stärkesirups nach 1 b 198 mg Kupfer, also nach der Tabelle 31 101,5 mg Dextrose = 40,6% Dextrose. Nach der Inversion ergaben 200 mg des Stärkesirups nach 1 b 330 mg Kupfer = 173,1 mg Dextrose = 86,55% Dextrose.

Der Unterschied von $86,55 - 40,60 = 45,95$ mal 0,93 ergibt 42,7% Dextrin.

(Außer diesen Zahlen wird noch die Asche, ohne Zusatz von Schwefelsäure, nach S. 216 bestimmt, sowie der Wassergehalt durch Austrocknen mit Sand und etwas verdünntem Alkohol oder Methylalkohol.)

Ferner kann die Polarisation aus den spezifischen Drehungen der Dextrose und des Dextrins berechnet und mit der tatsächlich zu beobachtenden verglichen werden, um einen Anhalt dafür zu gewinnen, ob noch andere drehende Stoffe zugegen sind oder nicht. Da die Dextrose rund 0,8mal und das Stärke-

dextrin 2,93 mal so stark nach rechts drehen, wie das gleiche Gewicht Saccharose, so lautet die Aufstellung für das obige Beispiel wie folgt:

$$\begin{array}{r} 40,6\% \text{ Dextrose} \times 0,8 = 32,5^{\circ} \text{ Ventzke} \\ 42,7\% \text{ Dextrin} \times 2,93 = 125,2 \quad \text{,,} \\ \hline \text{zusammen } 157,7^{\circ} \text{ Ventzke} \end{array}$$

Beobachtet man nun andererseits, daß 13,00 g Stärkesirup, zu 100,0 ccm verdünnt, im 200-mm-Rohr + 78,8° Ventzke drehen, so ergeben sich für 26 g Stoff + 157,6° Ventzke, was mit der berechneten Drehung übereinstimmt.

Auch kann man in Sirupen, die nur Dextrose und Dextrin enthalten, nach der Bestimmung der Dextrose mittels Fehlingscher Lösung das Dextrin aus der Polarisation bestimmen. Bedeutet nämlich P die Polarisation im 200-mm-Rohr, auf 26 g Einwaage bezogen, Do die Prozente Dextrose und Di die zu berechnenden Prozente Dextrin, so lautet die Formel

$$Di = \frac{P - 0,8 Do}{2,93}.$$

Sie bedarf nach dem Obigen keiner weiteren Erklärung. Für das Beispiel berechnet sich:

$$Di = \frac{157,6 - 0,8 \times 40,6}{2,93} = 42,7\% \text{ Dextrin.}$$

2. Bei Anwesenheit von Saccharose

In Gegenwart von Saccharose (oder auch Invertzucker) läßt sich die „verstärkte Inversion“ (S. 320) nicht anwenden, weil dabei die vorhandene oder aus der Saccharose entstehende Lävulose zerstört wird. Andererseits bleibt, wie schon angedeutet, bei der Clergetinversion das Dextrin unverändert.

Zur Bestimmung des Dextrins muß man vorher die Saccharose, Dextrose und den Invertzucker durch Vergären mit Hefe entfernen. Es sind dafür besondere „Reinhefen“ zu verwenden, die das Dextrin nicht angreifen.

Man verdünnt 10,0 g Stärkesirup mit etwa 200 ccm Wasser, setzt 1 bis 2 g frischer, gut gewaschener Bierhefe (Preßhefe) zu und läßt die Mischung in einem Kolben mit Gäraufsatz mehrere Tage bei 30° stehen, bis das Gewicht durch Entweichen von Kohlensäure nicht mehr abnimmt. Alsdann dampft man auf dem Wasserbad bis zur Hälfte ein, spült den Rest vollständig in einen 200-ccm-Meßkolben, füllt zur Marke auf, setzt Kieselgur hinzu, mischt und gießt durch ein trockenes Filter. 50,0 ccm des völlig klaren Filtrates unterwirft man der verstärkten Inversion (S. 320) und bestimmt die dadurch entstehende Dextrose in der unter A1 beschriebenen Art.

Hat man die Dextrose nach dem Abschnitt A und die Saccharose nach dem folgenden Abschnitt C bestimmt, so läßt sich (bei Abwesenheit von Invertzucker) die Menge des Dextrins annähernd nach der Formel

$$Di = \frac{P - Z - 0,8 Do}{2,93}$$

berechnen, worin Z die Prozente Saccharose bedeutet.

C. Bestimmung der Saccharose

a) Am einfachsten bestimmt man die Saccharose mittels der Drehungsverminderung bei der Clergetinversion; zu berücksichtigen ist dabei die Verdünnung der Zuckerlösung, mithin ist die Clergetzahl entsprechend der Tabelle 30 (S. 313) einzusetzen.

Um die Zahl C zu bestimmen, berechnet man die Saccharose zuerst annähernd mittels der gewöhnlichen Clergetformel.

Beispiel.

Polarisation vor der Inversion (13 g/100 ccm)	+ 52,1 ^o Ventzke
Polarisation nach der Inversion (13 g/100 ccm).	+ 25,7 „
Drehungsverminderung	2 × 26,4 ^o Ventzke
mithin ist vorläufig $Z = \frac{100 \times 52,8}{132,66} = 39,8\%$.	

Da hiernach in 13 g Stoff = 100 ccm Lösung $13 \times \frac{39,8}{100} = 5,18$, also rund 5 g Saccharose enthalten sind, so ist bei 20° C = 132,12 zu setzen, und die genauere Berechnung lautet:

$$Z = \frac{100 \times 52,8}{132,12} = 39,96, \text{ also } 40,0\%.$$

b) Ferner kann man die Saccharose durch die Erhöhung des Reduktionsvermögens nach der Clerget-Inversion bestimmen. Um hierbei von der reduzierenden Wirkung der Saccharose vor deren Inversion möglichst unabhängig zu sein, wählt man das auf S. 142 beschriebene Verfahren, wonach die Menge Siruplösung bestimmt wird, die gerade hinreicht, um das gesamte Kupfer aus 50,0 ccm Fehlingscher Lösung auszufällen. Ebenso verfährt man mit der invertierten und mit Natronlauge genau neutral gemachten Siruplösung. Man berechnet beide Ergebnisse auf „Invertzucker“ (obwohl bei der ersten Messung nur Dextrose wirkt!), weil es sich lediglich um den Unterschied der beiden Zahlen handelt.

Beispiel. 10,00 g eines mit Saccharose vermischten Stärkesirups wurden zu 500 ccm verdünnt. Von dieser Flüssigkeit (A) wurden 65,9 ccm verbraucht zur Reduktion von 50,0 ccm Fehlingscher Lösung, die bei ihrer

Titerstellung 0,2430 g Invertzucker entsprechen. In 65,9 ccm = 1,318 g Sirup sind also 0,2430 g = 18,4% „Invertzucker“ enthalten.

Nach der Inversion wurden 50,0 ccm (A) neutral gemacht und zu 100,0 ccm (B) verdünnt. Von dieser Lösung verbrauchten 50,0 ccm Fehlingsche Lösung 40,1 ccm.

In 40,1 ccm = 0,401 g Sirup sind also 0,2430 g = 60,6% „Invertzucker“
 hiervon ab 18,4% „
 bleiben 42,2% „Invertzucker“

42,2% Invertzucker \times 0,95 = 40,1% Saccharose.

Kleine Unterschiede zwischen den Ergebnissen aus den Polarisationen und den Reduktionen sind nicht zu vermeiden, weil alle Bestimmungen ein wenig durch die Nebenbestandteile beeinflusst werden.

Aus dem mit der Lösung (A) gefundenen Ergebnis (65,9 ccm Verbrauch) kann man gleichzeitig den Gehalt des Sirups an Dextrose berechnen, wenn man den Titer von 50,0 ccm Fehlingscher Lösung nach A 1c) mit einer Lösung von chemisch reiner Dextrose (0,5000 g zu 100,0 ccm) einstellt. Wurden z. B. dabei 46,7 ccm = 0,2335 g Dextrose verbraucht, so enthalten 1,318 g Sirup 0,2335 g = 17,7% Dextrose.

Ergänzend sei noch bemerkt, daß man die Asche ohne Zusatz von Schwefelsäure und den Wassergehalt durch Austrocknen mit Sand (zweckmäßig unter Verrühren mit etwas Methylalkohol) bestimmt.

Als Beispiele für die Zusammensetzung gewöhnlicher Erzeugnisse der Stärkezuckerfabriken seien folgende Zahlen angeführt:

	Stärkesirup		Stärkezucker %
	ohne Saccharose %	mit Saccharose %	
Dextrose	40,6	17,7	92,4
Dextrine	42,7	17,0	4,0 ¹⁾
Saccharose	—	40,0	—
Asche	0,3	0,1	0,4
Wasser	15,2	24,7	3,2
Andere Stoffe	1,2 ²⁾	0,5 ²⁾	—
	100,0	100,0	100,0

Aus der so ermittelten Zusammensetzung kann man die Polarisationen vor und nach der Inversion nach Clerget berechnen, um sich zu überzeugen, ob sie mit den wirklich beobachteten genügend übereinstimmen, oder ob anderenfalls (bei sorgfältiger Ausführung der Messungen!) auf die Anwesenheit noch weiterer drehender oder reduzierender Stoffe geschlossen werden muß.

¹⁾ Aus dem Fehlbetrage, da nur sehr geringe Mengen anderer Stoffe anwesend sind.

²⁾ Aus dem Fehlbetrage.

Zu diesem Zweck sind die Prozente der Dextrose mit 0,80 und die der Dextrine mit 2,93 auf Ventzkegrade umzurechnen, die Linksdrehung der invertierten Saccharose ergibt sich aus deren Prozenten mal 0,327 (bei 20°).

Beispiel. 1. Vor der Clerget-Inversion:

40,0% Saccharose drehen	+	40,0°	Ventzke
17,7% Dextrose \times 0,80 drehen	+	14,15	„
17,0% Dextrine \times 2,93 drehen	+	49,85	„

mithin ist die berechnete Polarisation für das Normalgewicht vor der Inversion + 104,0° Ventzke

2. Nach der Clerget-Inversion:

40,0% Saccharose \times 0,327 drehen	-	13,1°	Ventzke
17,7% Dextrose \times 0,80 drehen	+	14,15	„
17,0% Dextrine \times 2,93 drehen	+	49,85	„

mithin ist die berechnete Polarisation für das Normalgewicht nach der Inversion + 50,9° Ventzke

Dextrin

Da die spezifische Drehung der Stärkedextrine 2,93 mal so groß ist wie die der Saccharose, so ergeben schon $\frac{26,00}{2,93} = 8,875$ g chemisch reines, wasserfreies Dextrin, zu 100,00 ccm gelöst, im 200-mm-Rohr die Ablesung 100° Ventzke. Hierauf ist bei der Herstellung der Lösungen für die Polarisation Rücksicht zu nehmen. 1° Ventzke entspricht mithin 0,08875 g Dextrin.

Beispiel. 5,007 g käufliches Dextrin wurden zu 100,0 ccm gelöst, mit etwas trockener Kieselgur versetzt und gefiltert. Die Flüssigkeit polarisierte + 50,8° Ventzke, sie enthielt also $50,8 \times 0,08875 = 4,508$ g Dextrin in 5,007 g Stoff = 90,0%.

Ein etwaiger Gehalt an Stärke im Dextrin gibt sich durch Trübung der Lösung zu erkennen. Man sammelt sie auf einem bei 130° getrockneten und gewogenen Papierfilter, wäscht sie mit kaltem destillierten Wasser aus, bis das Filtrat beim Verdampfen keinen Rückstand mehr zeigt, läßt das Filter alsdann zunächst an der Luft liegen, bis der Inhalt trocken ist, erhitzt es dann langsam bis auf 130° und wägt es. Die Zunahme gegen das leere Filter ist das Gewicht der Stärke. Zweckmäßig ist es, die Stärke noch mikroskopisch und durch die Bestimmung ihres Aschengehaltes (daher ein aschenfreies Filter verwenden!) auf etwaige Verunreinigungen zu prüfen, deren Gewicht dann abzuziehen wäre. Unter dem Mikroskop unterscheidet man die Stärkekörner von anderen Stoffen leicht dadurch, daß sie sich mit einer Spur von Jodlösung blau färben.

Gehalte von Dextrose (und Maltose) können im Dextrin annähernd durch ihre Reduktionskraft bestimmt werden, wie unter „Stärkesirup“ (S. 315) angegeben ist, nachdem die Hauptmenge des Dextrins durch Alkohol aus der wässrigen Lösung ausgefällt worden ist.

Stärke

Die Stärke kann wegen ihrer Unlöslichkeit in Wasser und den anderen üblichen Lösungsmitteln nicht ohne weiteres von anderen unlöslichen Stoffen, wie Zellstoff, mit denen sie in der Natur zusammen vorkommt, getrennt werden.

Bildet sie den Hauptteil der Trockenstoffe, wie in den Kartoffeln, so kann man eine für manche technische Zwecke, z. B. die Spiritusherstellung, ausreichende Bestimmung durchführen, indem man das spezifische Gewicht der Frucht feststellt (mit der sogenannten Kartoffelwaage). Die Kartoffeln sind um so schwerer, je mehr Stärke sie enthalten.

Genauere Bestimmungen erfordern eine Auflösung der Stärke oder ihre Überführung in eine andere lösliche Verbindung, nämlich Dextrose. Während die bloße Auflösung eine chemische Veränderung nicht bewirken soll, verläuft die „Verzuckerung“ durch eine Reihe von Zwischenstufen. Es entsteht zuerst „lösliche Stärke“, dann Erythroextrin, Achrooextrin, Maltose und zuletzt Dextrose. Diese Stoffe bilden sich jedoch nicht bloß nacheinander, sondern auch gleichzeitig nebeneinander, so daß nur die vollständige Überführung in Dextrose das Ziel sein kann, um die Menge der Stärke bestimmen zu können.

Diese Verzuckerung der Stärke läßt sich durch Kochen mit Säuren durchführen, sie erweist sich jedoch niemals als vollständig, d. h. es wird nicht die berechnete Menge Dextrose, durch Kupferreduktion bestimmt, erhalten, sondern höchstens etwa 94%. Der Grund hierfür scheint in der gleichzeitigen Rückbildung von Dextrinen („Reversionsdextrinen“) aus der Maltose oder Dextrose zu liegen, die schwächer reduzierend wirken als Dextrose. Man ist somit genötigt, bei der Einwirkung von Säuren sich auf ein bloßes Löslichmachen („Aufschließen“) der Stärke ohne weitergehende Veränderung zu beschränken und die Menge durch Polarisierung zu bestimmen.

1. Aufschließen mit Säuren

Der stärkehaltige Stoff wird möglichst fein zerrieben und vollständig durch ein feines Sieb getrieben. Alsdann werden aus einer abgewogenen Menge zunächst die in Wasser löslichen Kohlehydrate (Zuckerarten, Dextrine usw.) ausgewaschen, bis das Filtrat beim Abdampfen feste Stoffe nicht mehr hinterläßt. Darauf wird der Rückstand von etwa 5 g Untersuchungsstoff (von rohen Kartoffeln 10 g) mit 25 ccm verdünnter Salzsäure in einem 100-ccm-Kolben bis zur klumpenfreien Verteilung geschüttelt und mit weiteren 25 ccm Wasser zur Reinigung des Kolbenhalses nachgespült. Den Kolben stellt man

dann genau 15 Minuten in siedendes Wasser und schwenkt während der ersten 3 Minuten mehrmals um. Nach Ablauf der Dauer wird mit kaltem Wasser auf etwa 90 ccm aufgefüllt, abgekühlt und je nach Bedarf mit 0,5 bis 3 ccm einer Auflösung von molybdänsaurem Natron (120 g/Liter) geklärt, zu 100 ccm mit Wasser aufgefüllt, gefiltert und polarisiert. Vorher prüft man zweckmäßig das Filtrat noch durch Zusatz einiger Tropfen des Fällmittels auf Reinheit.

Die zu verwendende Salzsäure muß für Getreidestärke 1,124% HCl (5,15 ccm 6 n Salzsäure zu 100 ccm verdünnt), für Kartoffelstärke 0,4215% HCl (1,95 ccm 6 n Salzsäure zu 100 ccm verdünnt) enthalten.

Der Stärkegehalt ergibt sich bei 5 g Einwaage und Ablesen der Drehung im 200-mm-Rohr aus der Tabelle 33.

Tabelle 33
zur Berechnung des Stärkegehaltes aus der Polarisation

Art der Stärke	Die Grade Ventzke sind zu vervielfältigen mit folgenden Zahlen	Spezifische Drehung der Stärke in etwa 5%iger Lösung $[\alpha]_D^{20}$
Weizen	1,898	182,7
Roggen	1,885	184,0
Gerste	1,912	181,5
Hafer	1,914	181,3
Reis	1,866	185,9
Mais	1,879	184,6
Kartoffeln	1,775	195,4

2. Verzuckerung mittels Diastase

Man bereitet einen Auszug aus frischem Malz oder benutzt käufliche Diastase, führt damit die Stärke in Dextrose über und bestimmt deren Reduktionsvermögen.

Das Verfahren ist zeitraubender und umständlicher als das unter 1. angeführte; auch muß der im Malzaufguß oder in der Diastase enthaltene reduzierende Zucker berücksichtigt werden.

Honig, Kunsthonig, Rübensirup, Lävulosesirup usw.

Die Untersuchung dieser Stoffe spielt häufig eine große Rolle; insbesondere handelt es sich dabei um die Entdeckung von Verfälschungen oder Nachahmung des Bienenhonigs durch Invertzucker. Der Zuckertechniker muß daher auch über diesen Gegenstand unterrichtet sein.

Honig besteht ebenso wie Kunsthonig in der Hauptsache aus einer sirupdicken Auflösung oder einem Kristallbrei von Dextrose und Lävulose. Daneben sind Dextrine und Saccharose in wechselnden Mengen vorhanden, sowie sehr geringe Mengen von Mineralstoffen.

Bienenhonig enthält außerdem noch Enzyme, besonders Diastase, sowie Riechstoffe und Pollenkörner von den Pflanzen, aus deren Nektarsäften die Bienen den Honig bereitet haben.

Kunsthonig wird meistens durch Inversion heißer gesättigter Saccharoselösungen mit geringen Mengen von Säuren (Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure, Ameisensäure, Weinsäure, Zitronensäure, Kohlensäure) hergestellt und enthält dann diese Säuren, soweit sie nicht nachträglich ausgefällt sind oder sich verflüchtigt haben (Kohlensäure). Als Nebenstoffe entstehen dextrinartige Verbindungen (Reversionstoffe, Kondensationsdextrine) in wechselnder Menge sowie Spuren von Oxymethylfurfurol¹⁾. Farb- und Riechstoffe werden zugesetzt, um den Kunsthonig dem Honig ähnlicher zu machen. Die Inversion kann auch durch Invertase, das Enzym der Hefe, bewirkt werden und liefert dann eine Mischung gleicher Teile von Dextrose und Lävulose ohne die erwähnten Nebenstoffe, nur bleibt dabei zuweilen etwas Saccharose unverändert.

Ob im Honig und Kunsthonig stets Saccharose enthalten ist, erscheint mindestens zweifelhaft, da ihre Anwesenheit durch das Verhalten der Dextrine vorgetäuscht werden kann. Noch größere Mengen von Nebenstoffen finden sich im „Rübensirup“, einem ohne Kalken eingedickten Rübensaft, der dabei durch seinen natürlichen Säuregehalt invertiert wird.

Die chemische Untersuchung ist in allen Fällen, bei Honig wie bei Kunsthonig und Rübensirup, in der gleichen Weise auszuführen.

A. Bestimmung der Dichte

Die Dichte wird bei vollkommen flüssigen Proben nach gutem Mischen ohne weiteres mit dem Refraktometer bestimmt. Kristallisierte Proben muß man vorher im Wasserbade bei höchstens 50° zu einem klaren Sirup schmelzen; das Verdunsten wird dabei durch Zudecken verhindert. Die Angaben des Refraktometers fallen stets niedriger aus als bei den anderen Verfahren, und die Ursache hierfür scheint in der Anwesenheit der Dextrine zu liegen.

Maßgebend ist die Bestimmung der Dichte mit dem Pyknometer. Man wägt 20,00 g des Honigs usw. ab, löst sie in destilliertem Wasser, spült die Flüssigkeit restlos in ein Pyknometer oder Wägefläschchen von 100 ccm und

¹⁾ Nach der Verordnung über Kunsthonig vom 15. März 1930 muß dem Kunsthonig Oxymethylfurfurol zugesetzt werden, falls es bei dessen Herstellung nicht von selbst entstanden ist. Hierdurch soll ein leicht erkennbarer Unterschied gegenüber Bienenhonig geschaffen werden, da dieser im natürlichen, nicht überhitzten Zustande Oxymethylfurfurol nicht enthält. Dies ist ein durch die Wirkung der Säuren bei der Inversion in heißer gesättigter Saccharoselösung entstehender Stoff, der mit Äther aus dem Kunsthonig ausgezogen werden kann und mit einer Auflösung von Resorcin in starker Salzsäure einen kirschroten Farbstoff erzeugt (Fiehesche Probe).

füllt bei 20° zur Marke auf¹⁾. Diese „Stammlösung“ dient auch zu den weiteren Untersuchungen.

Aus der Domkeschen Tabelle (S. 114) entnimmt man die der scheinbaren Dichte entsprechenden Ballinggrade. Diese beziehen sich zwar auf Saccharose; es hat sich aber gezeigt, daß die gleichen Gewichtsprocente Dextrose, Lävulose oder Invertzucker fast genau ebenso schwere Lösungen geben. Hieraus folgt aber z. B. auch, daß man bei der Inversion eines 75,0% Saccharose enthaltenen Sirups mit sehr geringen Säuremengen (z. B. 0,02% Salzsäure) einen Kunsthonig erhält, der 79,0° Bg zeigt, weil 95 Tle. Saccharose 100 Tle. Invertzucker liefern. Nur durch die nebenher laufende Reversion des Invertzuckers (Bildung von Reversionsdextrinen) wird diese theoretische Ausbeute etwas herabgesetzt, da auch die Dextrine ebenso schwere Lösungen wie die Zuckerarten liefern, jedoch aus 100 Th. Invertzucker nur 90 Tle. Dextrin entstehen.

Beispiel.

20,00 g Honig wurden in einem Walkerschen 100-g-Fläschchen (S. 93) gelöst und die Flüssigkeit wog	
bei 18,2°	106,03 g.
Da das Fläschchen nur 99,85 g Wasser faßt, sind zuzuzählen	0,15 g.
so daß die scheinbare Dichte beträgt	106,18 g.
Dies entspricht nach der Domkeschen Tabelle	15,16° Bg,
und die Berichtigung für 20° beträgt	— 0,10° Bg,
folglich hat die Lösung bei 20°	15,06° Bg.

Dies sind Gewichtsprocente, folglich enthält der ursprüngliche Sirup

$$\frac{15,06 \times 106,03}{20} = 79,8\% \text{ Trockenstoffe, als Invertzucker gerechnet, oder}$$

20,2% Wasser.

B. Bestimmung der „Saccharose“ (und des Gesamtzuckers)

a) Durch Polarisationen

1. Die Stammlösung wird, falls sie nicht klar genug ist, mit etwas trockener Kieselgur vermischt und gefiltert. Alsdann bestimmt man die Polarisation im 200-mm-Rohr.

2. 50,0 ccm der (nötigenfalls gefilterten) Stammlösung werden nach Clerget invertiert, zu 100 ccm aufgefüllt und im 200-mm-Rohr polarisiert. Die Ablesung wird verdoppelt.

Beide Lösungen nehmen die endgültige Drehung erst nach längerer Zeit an, es ist daher zweckmäßig, die beiden Rohre bis zum folgenden Tage neben-

¹⁾ Bei Benutzung von Wägefläschchen nach Walker braucht man nicht auf einen bestimmten Wärmegrad einzustellen; siehe Chem.-Ztg. 1921, Nr. 83, dort ist die gesamte Untersuchung von Honig usw. eingehend beschrieben.

einander liegen zu lassen, damit sie den gleichen Wärmegrad annehmen. Als-
dann läßt sich aus dem Unterschied der beiden Polarisationen nach der folgen-
den Formel der Gehalt an „Saccharose“ berechnen:

$$Z = (2J - P) \cdot \frac{100 \cdot 1,3}{132,28 + 0,5(20 - t)}, \quad (87)$$

wobei der Wert des Bruches aus der Tabelle 34 zu entnehmen ist.

Tabelle 34
der Werte von $\frac{100 \cdot 1,3}{132,28 + 0,5(20 - t)}$

t	Bruchwert	t	Bruchwert	t	Bruchwert
15,0	0,9645	18,5	0,9772	22,0	0,9903
15,5	0,9663	19,0	0,9791	22,5	0,9921
16,0	0,9681	19,5	0,9809	23,0	0,9940
16,5	0,9699	20,0	0,9828	23,5	0,9959
17,0	0,9717	20,5	0,9846	24,0	0,9979
17,5	0,9735	21,0	0,9865	24,5	0,9998
18,0	0,9754	21,5	0,9883	25,0	1,0018

Zur Beschleunigung der Arbeit empfiehlt es sich, je etwa 20 ccm der nicht
invertierten Lösung einen Tropfen starkes Ammoniak zuzusetzen (Muta-
rotation s. S. 5). Man kann dann sofort polarisieren. Die invertierte Lösung
ändert ihre Drehung zwar nur wenig, doch fallen die Änderungen wegen
der Verdünnung doppelt ins Gewicht. Diese Lösung darf nicht neutral ge-
macht werden, weil alsdann die Clerget-Zahl nicht mehr zutreffen würde¹⁾,
mithin ist für die Clerget-Lösung auch Ammoniak nicht anwendbar.

Beispiel. Die Polarisation der Lösung 20 g/100 g betrug bei 18,5° C:

vor der Inversion - 12,0° Ventzke,
nach der Inversion . . 2 × - 7,3 = - 14,6° „

mithin ist $Z = (14,6 - 12,0) \times 0,9772 = 2,54\%$.

b) Durch Reduktionsbestimmungen

Man stellt durch Abwägen des 20. Teiles der Stammlösung und Auffüllen
zu 100 ccm eine einprozentige Lösung des Honigs usw. her.

1. Von dieser werden 10,00 ccm nach dem Rhodanjudkaliumverfahren
(S. 137) behandelt. Die zugehörige Reduktionstabelle (S. 164) gibt für die
Kubikzentimeter Thiosulfatlösung in Spalte 2 ohne weiteres die Prozente
Invertzucker an, weil die Einwaage 100 mg beträgt. Auf die anwesende
Saccharose braucht hier keine Rücksicht genommen zu werden, weil ihre
Menge zu gering ist, um die Kupferausscheidung merklich zu erhöhen.

¹⁾ Siehe Chem.-Ztg. 1921, Nr. 83!

Tabelle 35

Bestimmung von Dextrose, Invertzucker oder Lävulose nach dem Rhodan-Jodkalium-Verfahren (Bruhns 1929)

20 ccm Zuckerlösung + 20 ccm Fehlingsche Lösung + **Talkpulver** (als Siedekörper) 2 Minuten kochen; 50 ccm destilliertes Wasser zusetzen; auf 15° oder tiefer abkühlen

Messung des Restkupfers. Zu der abgekühlten Kochmischung 2,5 ccm Rhodan-Jodkaliumlösung (0,65 g KCNS und 0,10 g KJ enthaltend) und 10,0 ccm verdünnte Schwefelsäure (150 ccm H₂SO₄ + 850 ccm Wasser) zusetzen; messen mit 0,1387 n-Thiosulfatlösung und Stärkelösung

ccm Th	Dextrose mg	Invert- zucker mg	Lävulose mg	ccm Th	Dextrose mg	Invert- zucker mg	Lävulose mg
0,1	0,9	0,9	0,9	3,6	16,4	17,3	18,1
0,2	1,2	1,2	1,3	3,7	16,9	17,7	18,6
0,3	1,6	1,7	1,8	3,8	17,3	18,2	19,1
0,4	2,0	2,2	2,3	3,9	17,8	18,7	19,6
0,5	2,5	2,7	2,8	4,0	18,2	19,2	20,1
0,6	2,9	3,2	3,4	4,1	18,7	19,6	20,6
0,7	3,4	3,7	3,8	4,2	19,1	20,1	21,1
0,8	3,8	4,1	4,3	4,3	19,6	20,5	21,55
0,9	4,3	4,6	4,8	4,4	20,0	21,0	22,05
1,0	4,7	5,1	5,3	4,5	20,5	21,5	22,55
1,1	5,2	5,5	5,8	4,6	20,9	22,0	23,0
1,2	5,6	6,0	6,3	4,7	21,4	22,4	23,5
1,3	6,1	6,5	6,8	4,8	21,85	22,9	24,0
1,4	6,5	7,0	7,3	4,9	22,3	23,4	24,5
1,5	7,0	7,4	7,8	5,0	22,75	23,8	25,0
1,6	7,4	7,9	8,3	5,1	23,2	24,3	25,5
1,7	7,8	8,3	8,8	5,2	23,65	24,8	26,0
1,8	8,3	8,8	9,3	5,3	24,1	25,2	26,5
1,9	8,75	9,3	9,8	5,4	24,55	25,7	27,0
2,0	9,2	9,7	10,3	5,5	25,0	26,2	27,5
2,1	9,7	10,2	10,8	5,6	25,5	26,7	28,0
2,2	10,1	10,7	11,3	5,7	25,9	27,1	28,5
2,3	10,6	11,2	11,8	5,8	26,4	27,6	29,0
2,4	11,0	11,6	12,25	5,9	26,9	28,1	29,5
2,5	11,5	12,1	12,75	6,0	27,3	28,5	30,0
2,6	11,9	12,6	13,2	6,1	27,8	29,0	30,5
2,7	12,4	13,0	13,7	6,2	28,3	29,5	31,0
2,8	12,8	13,5	14,2	6,3	28,75	30,0	31,5
2,9	13,3	14,0	14,7	6,4	29,2	30,4	32,0
3,0	13,7	14,5	15,2	6,5	29,7	30,9	32,5
3,1	14,2	14,9	15,7	6,6	30,15	31,4	33,0
3,2	14,6	15,4	16,2	6,7	30,6	31,9	33,5
3,3	15,1	15,9	16,7	6,8	31,1	32,4	34,0
3,4	15,5	16,3	17,15	6,9	31,55	32,9	34,5
3,5	16,0	16,8	17,6	7,0	32,0	33,4	35,0

Tabelle 35 (Fortsetzung)

ccm Th	Dextrose	Invert-zucker	Lävulose	ccm Th	Dextrose	Invert-Zucker	Lävulose
	mg	mg	mg		mg	mg	mg
7,1	32,5	33,9	35,5	11,6	53,85	56,1	58,2
7,2	32,95	34,4	36,0	11,7	54,35	56,6	58,75
7,3	33,4	34,8	36,5	11,8	54,85	57,1	59,25
7,4	33,9	35,3	37,0	11,9	55,4	57,6	59,8
7,5	34,4	35,8	37,5	12,0	55,9	58,1	60,3
7,6	34,8	36,3	38,0	12,1	56,4	58,6	60,8
7,7	35,3	36,8	38,5	12,2	56,9	59,2	61,3
7,8	35,8	37,3	39,0	12,3	57,4	59,7	61,8
7,9	36,2	37,8	39,5	12,4	57,9	60,2	62,35
8,0	36,7	38,3	40,0	12,5	58,4	60,7	62,9
8,1	37,2	38,8	40,5	12,6	58,9	61,2	63,4
8,2	37,6	39,2	41,0	12,7	59,4	61,7	63,9
8,3	38,1	39,7	41,5	12,8	59,9	62,2	64,4
8,4	38,55	40,2	42,0	12,9	60,4	62,7	64,9
8,5	39,05	40,7	42,5	13,0	60,9	63,2	65,4
8,6	39,5	41,2	43,0	13,1	61,4	63,7	65,95
8,7	40,0	41,7	43,5	13,2	61,9	64,2	66,5
8,8	40,45	42,2	44,0	13,3	62,45	64,7	67,0
8,9	40,9	42,7	44,5	13,4	62,95	65,2	67,5
9,0	41,4	43,2	45,0	13,5	63,5	65,8	68,0
9,1	41,85	43,6	45,5	13,6	64,0	66,3	68,5
9,2	42,3	44,1	46,0	13,7	64,5	66,8	69,0
9,3	42,8	44,6	46,5	13,8	65,0	67,3	69,55
9,4	43,25	45,1	47,0	13,9	65,5	67,8	70,1
9,5	43,7	45,6	47,5	14,0	66,0	68,3	70,6
9,6	44,2	46,1	48,0	14,1	66,5	68,8	71,1
9,7	44,7	46,6	48,5	14,2	67,0	69,3	71,6
9,8	45,1	47,1	49,0	14,3	67,5	69,8	72,1
9,9	45,6	47,6	49,5	14,4	68,0	70,3	72,6
10,0	46,1	48,0	50,0	14,5	68,5	70,8	73,15
10,1	46,5	48,5	50,5	14,6	69,0	71,3	73,7
10,2	47,0	49,0	51,0	14,7	69,5	71,8	74,2
10,3	47,5	49,5	51,55	14,8	70,0	72,4	74,7
10,4	47,9	50,0	52,1	14,9	70,55	72,9	75,2
10,5	48,4	50,5	52,6	15,0	71,05	73,4	75,7
10,6	48,9	51,0	53,1	15,1	71,55	73,9	
10,7	49,3	51,5	53,6	15,2	72,1	74,4	
10,8	49,8	52,0	54,1	15,3	72,6	74,9	
10,9	50,3	52,5	54,6	15,4	73,1	75,4	
11,0	50,8	53,1	55,1	15,5	73,6	76,0	
11,1	51,3	53,6	55,65	15,6	74,1	76,5	
11,2	51,8	54,1	56,2	15,7	74,6	77,1	
11,3	52,3	54,6	56,7	15,8	75,1	77,6	
11,4	52,8	55,1	57,2	15,9		78,2	
11,5	53,3	55,6	57,7	16,0		78,7	

Tabelle 35 (Schluß)

ccm Th	Dextrose mg	Invert- zucker mg	Lävulose mg	ccm Th	Dextrose mg	Invert- zucker mg	Lävulose mg
16,1		79,3		17,1		84,7	
16,2		79,8		17,2		85,3	
16,3		80,3		17,3		85,8	
16,4		80,9		17,4		86,4	
16,5		81,4		17,5		86,9	
				17,6		87,4	
16,6		82,0		17,7		88,0	
16,7		82,5		17,8		88,5	
16,8		83,1		17,9		89,1	
16,9		83,6		18,0		89,6	
17,0		84,2					

2. Ein Teil der einprozentigen Lösung wird nach dem 7-Minuten-Verfahren (S. 132) invertiert, danach die Kupferauscheidung mit 10,00 ccm ebenso bestimmt und die entsprechende Menge Invertzucker aus der Tabelle abgelesen. Die hierbei gegenüber der Bestimmung nach 1. festgestellte Erhöhung sieht man als „Saccharose“ an und berechnet sie als solche durch Vervielfältigen mit 0,95.

Beispiel.

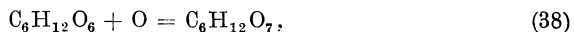
Vor der Inversion wurden verbraucht 15,72 ccm = 77,2%,
 nach der Inversion wurden verbraucht 16,26 ccm = 80,1%,
 der Unterschied von 2,9%

mal 0,95 ergibt 2,75% „Saccharose“, und der Gesamtzuckergehalt beträgt $77,2 + 2,75 = 79,95\%$.

Die einerseits aus den Polarisationen und andererseits aus den Kupferauscheidungen berechneten Zahlen für Saccharose pflegen nur selten genau übereinzustimmen, wie es doch erwartet werden müßte, wenn es sich in Wirklichkeit um Saccharose handelte. Nur bei offenbar unvollständiger Inversion von Kunsthonigen tritt auch Gleichmäßigkeit dieser Befunde ein.

C. Bestimmung des Verhältnisses von Dextrose zu Lävulose

Im Bienenhonig überwiegt meistens die Lävulose, im Kunsthonig dagegen bei der üblichen Herstellung durch Erhitzen mit Säuren die Dextrose. Man kann das Verhältnis feststellen, indem man außer dem „Invertzucker“ noch den Gehalt an Dextrose bestimmt. Hierzu dient eine Oxydation der Dextrose mit Jod in schwach alkalischer Mischung zu Gluconsäure nach der Formelgleichung



die in der Verdünnung ganz glatt verläuft. Zur Ausführung stellt man folgende Lösungen her:

a) eine 0,1 n-Jod-Jodkaliumlösung durch Auflösen von 12,693 g reinem und trockenem Jod und 25 g Jodkalium zu 1000 ccm;

b) eine Lösung von 30,0 g chemisch reinem kristallisiertem Natriumcarbonat und 10,0 g chemisch reinem Natriumbicarbonat zu 1000 ccm.

Die Bestimmung der Dextrose wird wie folgt ausgeführt: 20,00 ccm der einprozentigen, nicht invertierten Honig- usw. Lösung werden in einer Glasstopfenflasche mit 20,00 ccm der Jodlösung und 40 ccm der Carbonatlösung vermischt und 30 bis 40 Minuten lang im Dunkeln in der verschlossenen Flasche stehengelassen. Alsdann wird mit 5 ccm starker Salzsäure angesäuert (Entwicklung von Kohlensäure!) und nach kurzem Stehen mit Thiosulfatlösung das frei gebliebene Jod zurückgemessen.

Bedient man sich hierbei der für das Rhodan-Jodkalium-Verfahren benutzten 0,1387 n-Thiosulfatlösung, so entspricht 1 ccm davon $9,005 \times 1,387 = 12,489$ oder rund 12,5 mg Dextrose, da diese nach der obigen Formelgleichung zweiwertig ist.

Beispiel.

Titer der Jodlösung 20 ccm	14,35 ccm Thiosulfat,
Restmessung nach der Einwirkung	
auf die Honiglösung.	8,40 „ „
also Verbrauch	5,95 ccm Thiosulfat.
$5,95 \times 12,5 = 74,4$ mg Dextrose in 200 mg Stoff,	
also 37,2 % Dextrose.	

Sind nun nach 2. 77,2% Invertzucker gefunden, so bleiben 40,0% Lävulose, und das Verhältnis von Dextrose zu Lävulose ist

$$D : L = 37,2 : 40,0 = 1 : 1,075.$$

Die Zurückführung der Reversionsstoffe zu Monosen durch die „Dextrin-Inversion“ ist von Bruhns ausgearbeitet worden¹⁾; sie kann bei der Untersuchung von Kunsthonig Bedeutung gewinnen, um die bei der Herstellung wirklich verwendete Menge Saccharose zu ermitteln.

Über die Untersuchung und Beurteilung von Honig und Kunsthonig sind vom Reichsgesundheitsamt 1930 neue Richtlinien veröffentlicht worden, auf die hier nur hingewiesen werden kann.

Fruchtsirupe, Liköre, Weine, Marmeladen, Konfitüren, Fondants usw.

Die Untersuchung dieser zuckerhaltigen Stoffe läßt sich ähnlich wie bei Honig usw. durchführen, jedoch ist auf folgendes zu achten:

1. Etwa vorhandener Alkohol ist vor der Bestimmung der Zuckerarten mittels Fehlingscher Lösung oder Jodlösung durch Eindicken auf dem

¹⁾ Chem.-Ztg. 1921, Nr. 83ff.

Wasserbade zu verjagen, nachdem die Flüssigkeit auf das sorgfältigste neutral gemacht worden ist. Dies kann dadurch geschehen, daß man Calciumcarbonat im Überschuß hineinrührt, doch muß man alsdann den in Lösung gegangenen Kalk durch Phosphat-Oxalatlösung (S. 152) wieder ausfällen, bevor man Reduktionsversuche mit der Lösung ausführt, weil Kalksalze die Kupferausscheidung vermindern. Man vermeidet dies durch Benutzung von Sodalösung, die man in kleinen Mengen so lange zu der einzudickenden Masse zusetzt, bis Lackmuspapier eben schwach gebläut wird. Den nicht mehr nach Alkohol riechenden Rückstand verdünnt man für die Reduktionsversuche so weit, wie einer einprozentigen Lösung des ursprünglichen Stoffes entspricht.

2. Bei Sirupen, in denen eingemachte Früchte aufbewahrt werden (Konserven), ist stets auf die Anwesenheit von Stärkesirup zu achten, mithin kommen die im Abschnitt „Stärkesirup“ (S. 315 ff.) angegebenen Verfahren auch hier in Betracht.

Etwa vorhandene Saccharose bestimmt man durch die Polarisationen vor und nach der Inversion nach Clerget, am sichersten in der vom Alkohol befreiten Masse, da in Gegenwart von Alkohol zwar nicht die Drehung der Saccharose, aber die des Invertzuckers sich erheblich ändert.

Nachweis von Stärkesirup. Man verdünnt 10 g des Sirups mit 10 g Wasser, kocht zur Abscheidung der Kalksalze mit 0,5 ccm gesättigter Ammonoxalatlösung, darauf nochmals mit Tierkohle und filtriert. 2 ccm des klaren Durchlaufs werden mit 2 Tropfen starker Salzsäure und 20 ccm 95%igem Alkohol versetzt. Hierbei bleiben reine Fruchtsirupe klar, während bei Anwesenheit von Stärkesirup Trübung entsteht.

Die genaue Bestimmung führt man nach Juckenack und Pasternack¹⁾ durch Ermittlung der spezifischen Drehung der Trockenstoffe nach der Inversion aus. Vorausgesetzt wird hierbei, daß reine Fruchtsäfte Dextrose und Lävulose in gleicher Menge (also als Invertzucker) enthalten und daß demzufolge nach deren Inversion keine andere Zuckerart als Invertzucker vorhanden ist. Da Fruchtsirupe außer Saccharose und Invertzucker nur sehr geringe Mengen Nichtzucker enthalten, so muß die spezifische Drehung der Trockenstoffe nach der Inversion dem Invertzucker entsprechen (— 21,5 Kreisgrade bei 20° C). Ist aber Stärkesirup zugegen, so kommt dessen spezifische Drehung hinzu, die zu + 134,1 Kreisgraden angenommen wird²⁾.

Man verfährt wie folgt: 8 g Sirup, zu 80 ccm gelöst, werden in einem 100-ccm-Kölbchen mit einer kleinen Menge aschenfreier Tierkohle versetzt, nach Zugabe von 5 ccm Salzsäure ($d = 1,19$) invertiert und zu 100 ccm auf-

¹⁾ Zeitschr. f. d. Unt. d. Nahrungsmittel 8, 10, 1904.

²⁾ Deutscher Stärkesirup hat eine durchschnittliche spezifische Drehung der Trockenstoffe von 134°, amerikanischer, aus Mais hergestellter dagegen 140°; diese Abweichung kommt hier jedoch nicht in Betracht, weil es sich lediglich um vereinbarte Mittelwerte handelt.

Tabelle 36
zur Bestimmung von Stärkesirup in Fruchtsäften usw. aus der
spezifischen Drehung der invertierten Trockenstoffe. (Verfahren
von Juckmack und Pasternack, Tabelle von Beythien.)

[α] _D ²⁰ der invertierten Trockenstoffe Kreisgrade	Stärkesirup		[α] _D ²⁰ der invertierten Trockenstoffe Kreisgrade	Stärkesirup	
	mit 18 0/0 Wasser 0/0	wasserfrei 0/0		mit 18 0/0 Wasser 0/0	wasserfrei 0/0
— 21,5	0,0	0,0	+ 24	35,6	29,2
— 21	0,4	0,3	+ 25	36,4	29,9
— 20	1,2	1,0	+ 26	37,2	30,5
— 19	2,0	1,6	+ 27	38,0	31,2
— 18	2,8	2,3	+ 28	38,8	31,8
— 17	3,5	2,9	+ 29	39,6	32,4
— 16	4,3	3,5	+ 30	40,4	33,1
— 15	5,1	4,2	+ 31	41,1	33,7
— 14	5,9	4,8	+ 32	41,9	34,4
— 13	6,7	5,5	+ 33	42,7	35,0
— 12	7,4	6,1	+ 34	43,5	35,7
— 11	8,2	6,8	+ 35	44,3	36,3
— 10	9,0	7,4	+ 36	45,1	37,0
— 9	9,8	8,0	+ 37	45,9	37,6
— 8	10,6	8,7	+ 38	46,6	38,2
— 7	11,4	9,3	+ 39	47,4	38,9
— 6	12,2	10,0	+ 40	48,2	39,5
— 5	12,9	10,6	+ 41	49,0	40,2
— 4	13,7	11,3	+ 42	49,8	40,8
— 3	14,5	11,9	+ 43	50,6	41,5
— 2	15,3	12,5	+ 44	51,3	42,1
— 1	16,1	13,2	+ 45	52,1	42,7
± 0	16,9	13,8	+ 46	52,9	43,4
+ 1	17,6	14,5	+ 47	53,7	44,0
+ 2	18,5	15,1	+ 48	54,5	44,7
+ 3	19,2	15,8	+ 49	55,2	45,3
+ 4	20,0	16,4	+ 50	56,0	46,0
+ 5	20,8	17,0	+ 51	56,8	46,6
+ 6	21,6	17,7	+ 52	57,6	47,2
+ 7	22,3	18,3	+ 53	58,4	47,9
+ 8	23,1	19,0	+ 54	59,2	48,5
+ 9	23,9	19,6	+ 55	60,0	49,2
+ 10	24,7	20,3	+ 56	60,7	49,8
+ 11	25,5	20,9	+ 57	61,5	50,5
+ 12	26,3	21,5	+ 58	62,3	51,1
+ 13	27,1	22,2	+ 59	63,1	51,7
+ 14	27,8	22,8	+ 60	63,9	52,4
+ 15	28,6	23,5	+ 61	64,7	53,0
+ 16	29,4	24,1	+ 62	65,5	53,7
+ 17	30,2	24,7	+ 63	66,2	54,3
+ 18	31,0	25,4	+ 64	67,0	55,0
+ 19	31,7	26,0	+ 65	67,8	55,6
+ 20	32,5	26,7	+ 66	68,6	56,2
+ 21	33,3	27,3	+ 67	69,4	56,9
+ 22	34,1	27,9	+ 68	70,1	57,5
+ 23	34,9	28,6	+ 69	70,9	58,2

Tabelle 36 (Schluß)
zur Bestimmung von Stärkesirup in Fruchtsäften usw. aus der
spezifischen Drehung der invertierten Trockenstoffe. (Verfahren
von Juckenack und Pasternack, Tabelle von Beythien.)

[α] _D ²⁰ der invertierten Trockenstoffe Kreisgrade	Stärkesirup		[α] _D ²⁰ der invertierten Trockenstoffe Kreisgrade	Stärkesirup	
	mit 18 0/0 Wasser 0/0	wasserfrei 0/0		mit 18 0/0 Wasser 0/0	wasserfrei 0/0
+ 70	71,7	58,8	+ 103	97,6	80,0
+ 71	72,5	59,4	+ 104	98,4	80,7
+ 72	73,3	60,1	+ 105	99,2	81,3
+ 73	74,1	60,7	+ 106	99,9	81,9
+ 74	74,8	61,4	+ 107	100,7	82,6
+ 75	75,6	62,0	+ 108	101,5	83,2
+ 76	76,4	62,6	+ 109	102,3	83,9
+ 77	77,2	63,3	+ 110	103,1	84,5
+ 78	78,0	63,9	+ 111	103,8	85,1
+ 79	78,8	64,6	+ 112	104,6	85,8
+ 80	79,6	65,2	+ 113	105,4	86,4
+ 81	80,3	65,9	+ 114	106,2	87,1
+ 82	81,1	66,5	+ 115	107,0	87,7
+ 83	81,9	67,2	+ 116	107,8	88,4
+ 84	82,7	67,8	+ 117	108,6	89,0
+ 85	83,5	68,4	+ 118	109,3	89,7
+ 86	84,2	69,1	+ 119	110,1	90,3
+ 87	85,0	69,7	+ 120	110,9	90,9
+ 88	85,8	70,4	+ 121	111,7	91,6
+ 89	86,6	71,0	+ 122	112,5	92,2
+ 90	87,4	71,7	+ 123	113,3	92,9
+ 91	88,2	72,3	+ 124	114,0	93,5
+ 92	89,0	72,9	+ 125	114,8	94,2
+ 93	89,7	73,6	+ 126	115,6	94,8
+ 94	90,5	74,2	+ 127	116,4	95,4
+ 95	91,3	74,9	+ 128	117,2	96,1
+ 96	92,1	75,5	+ 129	118,0	96,7
+ 97	92,9	76,2	+ 130	118,7	97,3
+ 98	93,7	76,8	+ 131	119,5	98,0
+ 99	94,4	77,4	+ 132	120,3	98,7
+ 100	95,2	78,1	+ 133	121,1	99,3
+ 101	96,0	78,7	+ 134	121,9	99,9
+ 102	96,8	79,4	+ 134,1	122,0	100,0

gefüllt. Mittels eines Pyknometers bestimmt man die scheinbare Dichte dieser salzsauren Lösung bei 20° und zieht davon für die Erhöhung der Dichte durch die Salzsäure 0,0100 ab. Die verbleibende Dichte berechnet man nach der Tafel von Domke (S. 114) auf „Zucker“, und die so ermittelte Zahl liefert durch Vervielfältigung mit 100/8 den Trockenstoffgehalt des Sirups.

Die invertierte Lösung wird alsdann im 200-mm-Rohr bei 20° polarisiert und mit Hilfe der erhaltenen Zahl die spezifische Drehung nach S. 334 berechnet.

Beispiel. Dichte der salzsauren Lösung bei 20°. 1,0297,
 Abzug für die Salzsäure 0,0100.

Die Dichte der „Zuckerlösung“ ist also 1,0197,

sie entspricht einem „Zuckergehalt“ von 5,00%, mithin ist der Gehalt des Fruchtsirups an Trockenstoffen, als „Zucker“ berechnet, $5,00 \times \frac{100}{8} = 62,5\%$.

Die Drehung der salzsauren Lösung ist + 11,2° Ventzke, dies macht in Kreisgraden $11,2 \times 0,8466 = 9,48^\circ$ aus. Es drehen also

5 g Trockenstoffe im 100-mm-Rohr + 1,94°,
 mithin 100 g Trockenstoffe im 100-mm-Rohr + 38,8°.

Dieser spezifischen Drehung von 38,8 Kreisgraden entsprechen nach der Tabelle 35 47,2% Stärkesirup mit 18% Wassergehalt oder 38,8% wasserfreier Stärkesirup.

Dasselbe Verfahren ist bei Marmeladen, Konfitüren und Gelees anwendbar. Von diesen Stoffen stellt man zweckmäßig nach gutem Durchmischen eine Stammlösung durch Verdünnen von 50 g zu 500 ccm her, mißt von ihr 80 ccm = 8 g Stoff ab und behandelt sie wie angegeben.

Nicht anzuwenden ist es auf Honig und Kunsthonig, weil durch die in diesen Stoffen anwesenden Dextrine ein Gehalt an Stärkesirup vorgetäuscht werden kann, und auch bei tatsächlicher Anwesenheit von Stärkesirup der Gehalt zu hoch gefunden wird¹⁾.

Zuckerhaltige Futtermittel

1. Melassehaltige Futtermittel

Die bei der Rübenzuckerfabrikation abfallende Melasse ist schon wiederholt in früheren Jahren als mit Erfolg Futtermittel herangezogen und teils verdünnt in unvermischem Zustande, teils mit anderen Stoffen gemischt als solches verwendet worden.

Durch die Wahl geeigneter Zusätze ist man in der Lage, gut haltbare Mischungen von Melasse mit anderen Futtermitteln herzustellen, deren Nutzen für die Viehfütterung heute unbestritten ist.

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.

¹⁾ Siehe Bruhns, Chem.-Ztg. 1923, S. 359.

Wagner verwendete und empfahl zuerst an Stelle der erwähnten mehr oder weniger nahrhaften Melassträger einen Zusatz 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, die „Torf-melasse“, bildet.

Es wird jetzt dieses Melassefuttermittel fabrikmäßig in großem Maßstabe hergestellt.

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 im Torf enthaltenen 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 Invertzuckerbildung.

Man bestimmt in dem Melassefutter die Feuchtigkeit, den Gehalt an Zucker, an Fett — namentlich bei Verwendung ölhaltiger Melassträger — 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 % Gesamtstickstoff, mit etwa 0,12 % Eiweißstickstoff) zumeist als sogenannte Amidosäuren (Glutamin- und Asparaginsäure), als Betain, Leucin, Tyrosin, und in kleinerer Menge als Amide und Ammoniaksalze; der im Torf enthaltene Stickstoff, der 0,6 bis 3,0 % der Trockensubstanz betragen kann, dürfte im wesentlichen als Ammoniak vorhanden sein, festgehalten durch die bedeutende Absorptionsfähigkeit des Torfes.

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 allgerneinen wird auch, wenigstens für die Zuckerfabriken, eine derartige Angabe entbehrlich sein. Wo sie gefordert wird, bedient man sich am einfachsten des unter F. beschriebenen Verfahrens von Schmöger.

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 berechnet.

B. Bestimmung des Zuckergehaltes

Die Bestimmung des Zuckergehaltes erfolgt am zweckmäßigsten nach der Gesamtzuckermethode, da hierdurch etwaige in dem Melassefutter vorhandene Invertzuckermengen miterfaßt werden.

Man bringt 50 g Melassefutter in einen entsprechend großen Trichter, dessen Ausflußrohr mit einem Stopfen von Glaswolle verschlossen und an dessen unterem Ende ein mit Quetschhahn versehener kurzer Gummischlauch angebracht ist. Das Abwaschen der Melasse vom Futtermittel erfolgt durch Extraktion mittels kalten Wassers. Man bringt in den Trichter so viel Wasser, bis das Melassefutter vollkommen davon bedeckt ist, läßt kurze Zeit, etwa 5 Minuten, stehen, öffnet den Quetschhahn und läßt die melassehaltige Flüssigkeit in einen 1000-cem-Kolben laufen. Nach dem Schließen des Quetschhahns

Tabelle 37
zur Berechnung des Rohrzuckers aus der gefundenen Kupfermenge
bei Anwendung von 0,3125 g Substanz

Cu mg	Rohrzucker %	Cu mg	Rohrzucker %	Cu mg	Rohrzucker %	Cu mg	Rohrzucker %
151	24,1	184	29,6	217	35,2	250	40,9
152	24,3	185	29,7	218	35,4	251	41,1
153	24,5	186	29,9	219	35,6	252	41,3
154	24,6	187	30,1	220	35,7	253	41,4
155	24,8	188	30,2	221	35,9	254	41,6
156	25,0	189	30,4	222	36,1	255	41,8
157	25,2	190	30,6	223	36,3	256	42,0
158	25,3	191	30,8	224	36,4	257	42,1
159	25,5	192	30,9	225	36,6	258	42,3
160	25,6	193	31,1	226	36,8	259	42,5
161	25,8	194	31,3	227	36,9	260	42,7
162	26,0	195	31,4	228	37,1	261	42,8
163	26,1	196	31,6	229	37,3	262	43,0
164	26,3	197	31,8	230	37,4	263	43,2
165	26,5	198	31,9	231	37,6	264	43,4
166	26,6	199	32,1	232	37,8	265	43,5
167	26,8	200	32,3	233	38,0	266	43,7
168	26,9	201	32,5	234	38,1	267	43,9
169	27,1	202	32,6	235	38,3	268	44,1
170	27,3	203	32,8	236	38,5	269	44,2
171	27,5	204	33,0	237	38,7	270	44,4
172	27,6	205	33,2	238	38,8	271	44,6
173	27,8	206	33,3	239	39,0	272	44,7
174	27,9	207	33,5	240	39,2	273	44,9
175	28,1	208	33,7	241	39,4	274	45,1
176	28,3	209	33,8	242	39,5	275	45,3
177	28,4	210	34,0	243	39,7	276	45,4
178	28,6	211	34,2	244	39,9	277	45,6
179	28,8	212	34,4	245	40,1	278	45,8
180	28,9	213	34,5	246	40,2	279	46,0
181	29,1	214	34,7	247	40,4	280	46,2
182	29,2	215	34,9	248	40,6	281	46,4
183	29,4	216	35,0	249	40,8	282	46,5

übergießt man den Trichterinhalt wiederum mit Wasser. Man wiederholt die Extraktion so oft, bis der Kolben etwa zu $\frac{9}{10}$ gefüllt ist. Die Melasse wird alsdann vollkommen von dem Melasseträger abgewaschen sein. Nach Zusatz von etwas Tonerdebrei wird zur Marke aufgefüllt und filtriert. 50 ccm des Filtrats, entsprechend 2,5 g ursprünglicher Substanz, werden nach Zusatz von 25 ccm Wasser mit 5 ccm konzentrierter Salzsäure nach der Herzfeldschen Vorschrift invertiert, sodann abgekühlt, zur Marke aufgefüllt und durchgeschüttelt. 50 ccm dieser Flüssigkeit neutralisiert man alsdann in einem 100-ccm-Kolben mit Natronlauge und füllt wiederum zur Marke auf. Von dieser Flüssigkeit kocht man 25 ccm, entsprechend 0,3125 g Substanz, mit 50 ccm Fehlingscher Lösung und 25 ccm Wasser 2 Minuten lang. Das ausgefallene Kupferoxydul wird, wie bei Gesamtzucker beschrieben, behandelt und entsprechend der gefundenen Kupfermenge die in dem Futtermittel enthaltene Menge Gesamtzucker als Rohrzucker gerechnet aus Tabelle 37 abgelesen.

C. Bestimmung des Fettgehaltes

Unter dem Fettgehalt eines Futtermittels versteht man die außer dem eigentlichen Fett noch in Äther löslichen Stoffe aller Art, ätherische Öle, Wachse, Harze, Lecithin, organische Säuren, Chlorophyll. Man bezeichnet die auf diese Weise gefundenen Stoffe als „Rohfett“ oder als „ätherlösliche Stoffe“.

Die Bestimmung des Rohfettes erfolgt in 5 oder 10 g der gemahlener oder gepulverten Substanz durch Extraktion mit wasserfreiem Äther. Man wägt die Substanz in eine aus fettfreiem Filtrierpapier hergestellte Extraktionshülse (Schleicher & Schüll) und trocknet sie 2 bis 3 Stunden lang im Trockenschrank bei 95° vor. Nach dem Abkühlen wird die Hülse in einen Soxhletschen Extraktionsapparat gebracht, dessen Kölbchen vorher gewogen ist. Nach einer Extraktionsdauer von etwa 6 Stunden wird der im Kolben vorhandene Äther auf dem Wasserbade verjagt, der Kolben eine Stunde im Trockenschrank bei 100° C erhitzt und aus der Gewichts Differenz die Menge des gefundenen Fettes errechnet.

D. Bestimmung der stickstoffhaltigen Stoffe

Zur Bestimmung des Gesamtstickstoffs werden ungefähr 1 bis 2 g Trockensubstanz entsprechende Mengen abgewogen und nach Kjeldahl (S. 463) verbrannt. Für die Stickstoffbestimmung in Futtermitteln sind nach einem Beschluß der landwirtschaftlichen Versuchsstationen folgende beiden Aufschlußmethoden zulässig:

1. Zur Aufschließung wird eine stickstofffreie konzentrierte Schwefelsäure benutzt, in welcher im Liter 200 g Phosphorsäureanhydrid aufgelöst sind; dem Aufschließungsgemisch wird bei jeder Bestimmung 1 Tropfen (etwa

1 g) Quecksilber zugesetzt. Die Aufschließungsdauer beträgt durchweg 3 Stunden.

2. 1 bis 2 g Substanz werden mit 20 ccm stickstoffreier konzentrierter Schwefelsäure unter Zusatz von etwas (etwa 1 g) Quecksilber bis zur Auflösung erhitzt, was in ungefähr 15 Minuten erreicht ist; darauf werden 15 bis 18 g stickstoffreies Kaliumsulfat zugegeben und die Mischung wird weiter gekocht. Nach eingetretener Farblosigkeit wird das Erhitzen noch 15 Minuten fortgesetzt. Die aufgeschlossene Masse wird nach etwa 10 Minuten langem Stehen mit Wasser verdünnt. Bei Substanzen, welche erfahrungsgemäß nicht schäumen, kann das Kaliumsulfat gleich zu Anfang zugegeben werden.

Aus dem so gefundenen Stickstoffgehalt errechnet man durch Multiplikation mit 6,25 den Gehalt an „Rohprotein“. Hierbei liegt die Annahme zugrunde, daß der Stickstoffgehalt der wirklichen Proteine 16 % beträgt. Da aber die Futtermittel neben Proteinen und eiweißartigen Verbindungen noch verschiedene andere Stickstoffverbindungen wie Amide, Alkaloide, Ammoniak, Salpetersäure usw. enthalten, deren Stickstoffgehalt mehr oder weniger von 16 % verschieden ist, so ist die durch Multiplikation des Stickstoffgehaltes mit 6,25 an Rohprotein erhaltene Zahl nur als Näherungswert zu betrachten.

E. Bestimmung des Reinproteins

Nach dem Verfahren von Barnstein 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 : 1000. 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 Filter mit Ferrocyankalium oder Chlorbarium 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

Für die Bestimmung von Melasse und Melasseträger in Futtermitteln sind von den landwirtschaftlichen Versuchsstationen zwei Methoden, die annähernd richtige Ergebnisse zeitigen, in Vorschlag gebracht worden. Das Verfahren von Schmöger besteht im Wegwaschen der Melasse mit Wasser, Wägung des unlöslichen Rückstandes und Anbringung einer Korrektur für den mitausgewaschenen Teil des Melasseträgers. Die Korrektur wird bei den einzelnen Futtermitteln der Melasseträger als konstant angesehen. Das Verfahren von Neubauer setzt voraus, daß bei allen Melassen die Melassetrockensubstanz ein konstantes spezifisches Gewicht hat (1,69) und daß bei allen

Melassen mit gleichem Melasseträger das Gewicht der in 1 g des Aufsaugungsmaterials enthaltenen wasserlöslichen Stoffe konstant ist. Für die analytische Durchführung dieser beiden Methoden wird auf P. Krische: „Untersuchung und Begutachtung von Düngemittel und Futtermittel“ S. 289 verwiesen.

2. Steffenschnitzel und vollwertige Zuckerschnitzel

Diese Futtermittel werden sich im allgemeinen nicht in einem solchen Zustand befinden, daß sie ohne weiteres zur Untersuchung verwendet werden können. Es ist für den Analytiker unbedingte Notwendigkeit, die zu untersuchende Probe so zu bearbeiten, daß eine vollkommen homogene Substanz entsteht. Nach den Vereinbarungen der landwirtschaftlichen Versuchstationen im Deutschen Reich ist sie in den Zustand eines lufttrockenen Pulvers zu bringen, welches sich durch ein 1-mm-Sieb ohne Rückstand absieben läßt. Lufttrockene Stoffe werden sich durch Zerkleinern in der Reibschale sehr leicht in diesen Zustand überführen lassen, grobkörnige werden zweckmäßig in einer Mühle zermahlen.

Steffenschnitzel sind die nach dem Steffenschen Verfahren hergestellten Zuckerschnitzel, die durch Brühen und wiederholtes Auspressen unter Einmischen nicht vollständig ausgelaugter Schnitzel mit Zuckersäften niederer Reinheit bei nachfolgender Trocknung gewonnen werden. Sie enthalten im Durchschnitt 30 % Zucker. Der Wassergehalt soll 13 % nicht übersteigen.

Getrocknete, sogenannte vollwertige Zuckerrübenschnitzel werden durch Trocknen frischer, geschnittelter Zuckerrüben gewonnen. Der Wassergehalt soll 14 % nicht übersteigen.

A. Bestimmung des Wassergehaltes

Zur Ermittlung des Wassergehaltes werden etwa 10 g der gepulverten Substanz in ein mit eingeschliffenem Stopfen versehenes Wägegglas eingewogen und im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Falls ein Vakuumtrockenschrank zur Verfügung steht, wird bei einer Temperatur von 103 bis 105° C die Trocknung in etwa 5 Stunden beendet sein. Aus dem ermittelten Gewichtsverlust errechnet man den Wassergehalt in Prozenten.

B. Gesamtzuckerbestimmung

Da sowohl Steffenschnitzel als auch getrocknete vollwertige Zuckerschnitzel unter Umständen geringe Mengen Invertzucker enthalten, die bei der polarimetrischen Zuckerbestimmung nicht miterfaßt werden, muß die Zuckerbestimmung in diesen Produkten als Gesamtzucker nach der Kupfermethode erfolgen. Unter Berücksichtigung eines durchschnittlichen Markgehaltes werden 25,67 g Zuckerschnitzel (Steffenschnitzel und ähnliche) oder 25,88 g vollwertige Zuckerschnitzel mit Wasser in einem 500-ccm-Kolben unter Zusatz von etwa 10 ccm Bleiessig eine halbe Stunde, bei vollwertigen

Zuckerschnitzeln eine Stunde im Wasserbade bei etwa 80° digeriert und dann abgekühlt. Nach dem Auffüllen, Durchschütteln und Filtrieren werden 50 ccm des Filtrats in einem 200-ccm-Kolben pipettiert, nach Zusatz eines Tropfens Phenolphthalein mit Sodalösung entbleit und zur Marke aufgefüllt. Vom Filtrat invertiert man 50 ccm + 25 ccm Wasser mit 5 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,19) in einem 200-ccm-Kolben, neutralisiert mit Natronlauge, kühlt ab und füllt zur Marke auf. 50 ccm der gut durchgeschüttelten Flüssigkeit entsprechend 0,1625 g ursprünglicher Substanz kocht man sodann in einem Erlenmeyerkolben mit 50 ccm Fehlingscher Lösung 2 Minuten lang. Die der gefundenen Kupfermenge entsprechenden Prozente Gesamtzucker sind aus Tabelle 27 (S. 291) abzulesen.

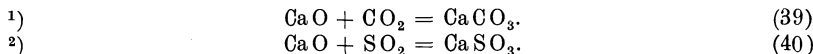
II. Saturationsgas

Die Entkalkung der geschiedenen Säfte wird in den Zuckerfabriken durch den sogenannten Saturationsprozeß, und zwar zumeist durch Behandlung der heißen Flüssigkeiten mit Kohlensäure (CO_2) 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 (SO_2) 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 zerfällt. Neben einem tunlichst niedrig zu haltenden Anteil 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 Schweflig-säureanhydrid oder Schwefeldioxyd (SO_2), ge-wöhnlich „schweflige Säure“ genannt, wird entweder in den 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 Atm. Überdruck geprüften Flaschen oder größeren Zylindern im Handel bezogen.



Dieses infolge der einfachen Wiedervergasung der flüssigen Säure durch Druckverminderung erhaltene Sauerationsgas¹⁾ 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 zurückbleibenden Stickstoffgase gemischt ist.

Die Probeentnahme des Gases zum Zwecke der Untersuchung geschieht gewöhnlich aus der Druckleitung, entweder an einer Sauerationsstation 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 dessen oberen Verschlussdeckel 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 Entnahme des Gases an dieser Stelle oder an der Sauerationsstation eignet sich am besten der nebenstehend abgebildete, leicht tragbare Aspirator (Abb. 105). 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 Eisenschienen geben dem ganzen Apparat den nötigen Halt und dienen zu seiner Aufstellung.

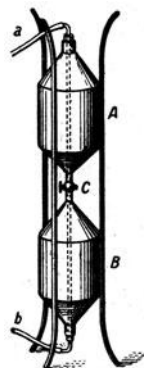


Abb. 105. Aspirator

Zum Zwecke der Probenahme füllt man zunächst das Gefäß *A* nach Abnahme des Gummistopfens und der Glasröhre und bei 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 Sauerationsgas hinzuführt, 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.

¹⁾ Der Siedepunkt der flüssigen schwefligen Säure liegt bei -8°C .

Nachdem man den Aspirator in das Laboratorium gebracht, kann nunmehr durch Öffnen von *C* und *b* das in *A* befindliche Sauerstoffsauerstoffgas 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 Gas 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 nachstehend beschriebenen Verfahren beruhen darauf, daß in einem abgemessenen Volumen des zu prüfenden Gasgemisches eine völlige Bindung der vorhandenen gasförmigen Kohlensäure vermittels 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 die „Stammer'sche Röhre“²⁾.

Der Apparat, welchen die Abb. 106 zeigt, besteht aus einer 15 mm weiten, in 50 gleiche Teile geteilten Meßröhre, deren oberes, zu einer offenen Spitze verlängertes Ende durch einen Glashahn verschließbar ist. Bei Untersuchung von Sauerstoffsauerstoffgas stellt man die Röhre in einen hohen, mit Wasser gefüllten, weiten Glaszylinder, verbindet bei Entnahme des Gases aus der Fabrikleitung den Schlauch des Probehahns mit der offenen Spitze und läßt das Gas bei geöffnetem Glashahn einige Minuten lang die Röhre und ihr Sperrwasser durchströmen. Hierauf schließt man zunächst den Glashahn und nimmt dann den Schlauch ab. Die Röhre ist jetzt völlig mit dem zu untersuchenden Gas gefüllt. Gleichzeitig ist das Sperrwasser mit dem Gas gesättigt. Jetzt läßt man durch vorsichtiges Öffnen des Hahns und gleichzeitiges Heben der Röhre bis zum Nullpunkt der Teilung noch so viel Gas entweichen, bis das im Innern der Röhre aufsteigende Wasser den Nullpunkt erreicht, und die Röhre somit ohne jeden Überdruck genau 50 Raumteile Sauerstoffsauerstoffgas neben einigen Kubikzentimetern Wasser enthält. Dann schließt man den Glashahn ganz und bringt von unten ein Stückchen festes Ätzkali in die Röhre und verschließt

¹⁾
$$\text{CO}_2 + 2 \text{KOH} = \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}. \quad (41)$$

²⁾ Stammer, Zuckerfabrikation, S. 406.

sie mit dem Finger. Durch Umschütteln löst man das Kali in dem in der Röhre verbliebenen Wasser. Die gebildete Kalilauge absorbiert und bindet nach mehrmaligem Umkehren der Röhre die Kohlensäure. Dann öffnet man das untere Ende der Röhre unter Wasser. Dieses steigt augenblicklich empor und erfüllt den Raum der absorbierten Kohlensäure.

Man liest den Wasserstand in der Röhre an der Teilung (welche noch Zehntel zu bestimmen gestattet) ab, indem man zur Ausgleichung des Luft-



Abb. 106
Stammer'sche Röhre
(Ursprüngliche Form)

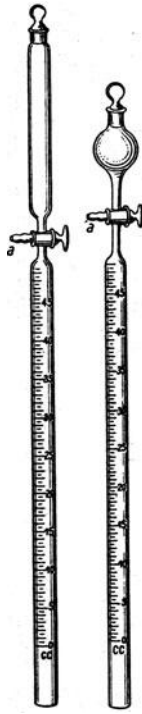


Abb. 107
Stammer'sche Röhren
(Verbesserte Form)

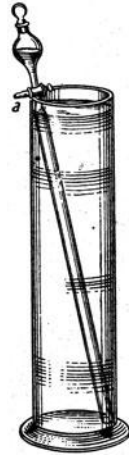


Abb. 108
Stammer'sche Röhre
(Verbesserte Form
mit Glaszylinder)

druckes die Röhre genau so weit hebt, 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. Eine Abart der Stammer'schen Röhre, wie sie von Frühling und Schulz angegeben wurde, zeigen die Abb. 107 und 108. Diese Ausführungsform unterscheidet sich von der vorigen dadurch, daß ihr oberes Ende durch einen Zweiweghahn verschließbar ist, über dem sich ein kleines mit eingeschlifftem Stopfen versehenes kugelförmiges oder

auch längliches Gefäß befindet. Das Füllen der Röhre mit dem Saturationsgas geschieht durch den seitlichen Rohransatz des Glashahns. Nach dem Schließen des Hahns stellt man auf den Nullpunkt ein, bringt in das obere Glasgefäß etwa 20 ccm Kalilauge von 1,25 bis 1,30 spez. Gew., öffnet den Hahn *a* ein wenig nach oben und läßt etwas Kalilauge in die Röhre fließen. Man hebt dann das Rohr, daß der innere Stand der Flüssigkeit sich etwas höher befindet als der äußere und läßt nochmals Kalilauge einfließen. Die

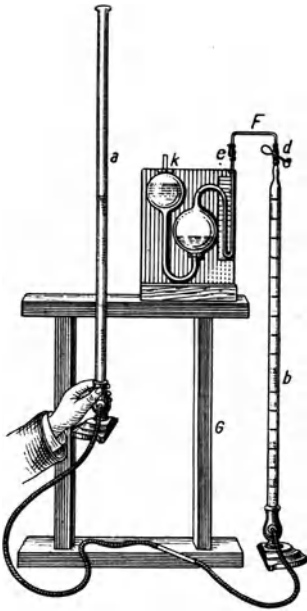


Abb. 109. Hempelsche Gasbürette und Absorptionspipette

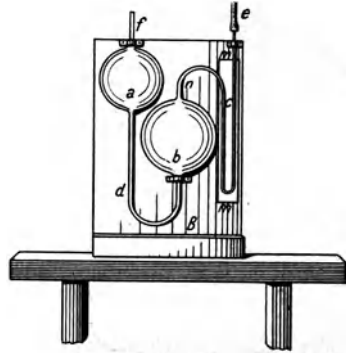


Abb. 110. Einfache Absorptionspipette

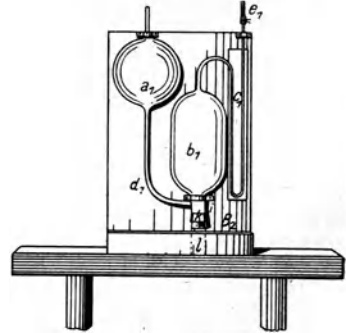


Abb. 111. Einfache Absorptionspipette für feste und flüssige Reagenzien

weitere Ausführung der Untersuchung ist genau wie bei der einfachen Stammerschen Röhre. Beim Umschütteln ist darauf zu achten, daß der eingeschliffene Stopfen des oberhalb des Hahns befindlichen Glasgefäßes geschlossen bleibt.

Weniger einfach in Einrichtung und Gebrauchsweise, jedoch in den Ergebnissen sehr genau ist die Hempelsche Gasbürette und Absorptionspipette (Abb. 109, 110 und 111).

Die Gasbürette besteht aus zwei Teilen, dem Einstellrohr *a* und dem Meßrohr *b* (Abb. 109). Beide Röhren sind mit Holzstielen auf Eisenfüßen

befestigt. Das Meßrohr *b*, die eigentliche Bürette, endigt oben in ein 0,5 bis 1 mm weites und 3 cm langes Röhrchen, verjüngt sich unten zu einem seitwärts gebogenen Ende, welches aus dem Holzstiel ein Stück hervorrägt und ist von einem am oberen Ende angebrachten Nullpunkt in 0,2 ccm bis zum Raume von 100 ccm zweiseitig auf- und abwärts geteilt. Das aus dem Holzfuß hervorragende Ende ist durch einen etwa 120cm langen Gummischlauch mit dem unteren Ende des Einstellrohres *a* in ähnlicher Weise verbunden. Auf das obere enge Ansatzrohr der Meßröhre wird ein kurzes Stück engen, dickwandigen Gummischlauchs gesteckt und mit Draht befestigt; durch den Quetschhahn *d* kann die Meßröhre dicht über dem Ansatzrohr geschlossen, durch ein zweimal rechtwinklig gebogenes starkwandiges Kapillarrohr *F* später mit den Absorptionspipetten verbunden werden.

Die einfache Absorptionspipette (Abb. 110) besteht aus zwei Glaskugeln *a* und *b*, welche durch das gebogene Rohr *d* miteinander verbunden und auf einem Holz- oder Eisenstativ befestigt sind. Von der Kugel *b* zweigt sich ein Kapillarrohr *c* ab, hinter welchem sich eine Milchglasplatte befindet, um die Bewegung des Flüssigkeitsfadens in der Kapillare gut beobachten zu können. Das Ausgangsrohr *f* der Kugel *a* und das Kapillarrohr *c* ragen ein Stück über die Fassung hinaus; über das hervorragende Ende von *c* ist ein kurzes Stück Gummischlauch *e* geschoben und mit Draht befestigt. Wenn die Pipette nicht gebraucht wird, schließt man *f* durch einen Kork und *e* durch einen kleinen Glasstab. Die Kugeln haben neben dem Vorteil des sicheren dichten Abschlusses der darin befindlichen Flüssigkeit den Nachteil, daß zur völligen Aufnahme des darin löslichen Gasbestandteiles ein Umschwenken notwendig wird. Um dies zu vermeiden, dem Gas eine zur Aufnahme günstigste, möglichst große Oberfläche zu bieten, dient die Pipette (Abb. 111), bei welcher die Kugel *b* eine längliche Form und einen unteren, weiten, durch Gummistopfen verschließbaren Halsansatz *i* erhalten hat, durch welchen feste Gegenstände eingeführt werden können. Man kehrt vor der Einfüllung der Lauge den Apparat um und bringt durch die Durchbohrung *l* der Holzfassung und die Öffnung *i* kleine Röllchen von Eisendrahtnetz oder Glaskugeln oder enge Glasröhren von passender Länge hinein, letztere in senkrechter Lage, womit man den ganzen zylindrischen Teil ausfüllt; hierauf schließt man die Öffnung *i* mit einem Gummistopfen *k*, den man mit Bindfaden oder Draht festschließend befestigt. Da der Stopfen durch die Lauge sehr bald angegriffen wird, ist empfohlen, ihn durch einen kurzen, dicken, mit einem Gummiring überzogenen Glasstab zu ersetzen, so daß nur ein ganz schmaler Streifen von Gummi dem Einfluß der Lauge ausgesetzt ist.

Zur Füllung der Pipette verwendet man eine aus 100 g festem Ätzkali und 200 ccm destilliertem Wasser hergestellte Lauge, von welcher man mit Hilfe einer gewöhnlichen Pipette oder eines dünnhalsigen kleinen Trichters so viel durch das Rohr *f* einbringt, daß die Kugel *b* völlig, die Kugel *a* nur zu einem kleinen Teile gefüllt wird; durch Ansaugen bei *e*, am besten durch ein

gebogenes Glasrohr, führt man die Lauge in die Kapillare *c*. Die Kugel *a* bietet dann genug Raum, um beim Füllen der Pipette mit einem Gas die aus *b* verdrängte Flüssigkeit aufzunehmen.

Zur Füllung der Bürette mit dem zu untersuchenden Gas gießt man zunächst das Einstellrohr *a* (Abb. 109) voll destillierten Wassers, öffnet den Quetschhahn *d* an der Meßröhre *b* und läßt so beide Röhren sich etwa bis zur Hälfte mit Wasser füllen. Darauf wird durch wechselseitiges Heben und Senken beider Röhren alle Luft aus dem Verbindungsschlauch ausgetrieben und sodann, immer bei offenem Quetschhahn, durch weiteres Heben des Einstellrohres *a* die Meßröhre *b* völlig mit Wasser gefüllt, bis dieses aus der Spitze austritt. Dann wird der Quetschhahn dicht über dem Rohr geschlossen und der Wasserstand im Einstellrohr auf 2 bis 3 cm Höhe über der Rohrhülse des Fußes bemessen. Man verbindet nun den Gummischlauch an der Spitze der Meßröhre mittels eines Glasrohres mit der Entnahmestelle des Gases, stellt, um das Gas nicht einzusaugen, sondern einzudrücken, das Einstellrohr *a* so hoch, daß sein Wasserstand höher als die Spitze des Meßrohres liegt, und läßt durch Öffnen des Quetschhahns so lange Gas in das Meßrohr eintreten, bis es etwa zur Hälfte damit gefüllt ist. Während dieses vor sich geht, hebt man die Einstellröhre *a* langsam bis auf etwa gleichen Wasserstand in beiden Röhren, und leitet nun weiter so lange Gas ein, bis der Wasserstand der Meßröhre etwas unter dem unteren 100- oder 0-Punkt liegt; jetzt schließt man den Quetschhahn.

Die Verbindungsleitung zwischen Bürette und Entnahmestelle des Gases muß selbstverständlich vorher mit dem zu untersuchenden Gas angefüllt sein. Nachdem etwa 2 Minuten nach Einziehung der Gasprobe verstrichen, damit alles Wasser von der Innenwand der Bürette nachlaufen kann, schreitet man zur genauen Einstellung des Gasraumes auf 100 ccm bei dem gerade herrschenden Atmosphärendruck. Es sei gleich bemerkt, daß zur Einstellung des Gasraumes bzw. für seine Ablesung die Meßröhre selbst niemals mit der Hand, sondern nur am eisernen Fuß angefaßt werden darf. Man preßt zunächst durch Heben des Einstellrohres mit der linken Hand das Gas im Meßrohr bis etwas über den unteren 100-Punkt, klemmt mit Daumen und Zeigefinger der rechten Hand den Verbindungsschlauch der beiden Röhren dicht am unteren Ende der Meßröhre ab, stellt das Einstellrohr wieder auf den Tisch und läßt, nun das Meßrohr mit der linken Hand hebend, durch schwaches Nachlassen des Fingerdruckes der rechten Hand auf den Schlauch den Wasserstand im Einstellrohr allmählich bis zum 100-Punkt sinken. Ist das erreicht, so drückt man den Schlauch wieder fest zusammen, stellt in diesem Zustande nun auch das Meßrohr auf den Tisch und öffnet mit der linken Hand den Quetschhahn des Meßrohres kurz einige Male, wobei so viel Gas entweicht, wie dem Überschuß daran gegenüber dem Atmosphärendruck entspricht. Man kann sich hiervon durch die Gleichstellung der Wasserstände in beiden Röhren überzeugen.

Zur Aufnahme der Kohlensäure durch die Kugelpipette setzt man diese auf das Gestell *G* und verbindet nun durch das bereits erwähnte zweimal rechtwinklig gebogene Kapillarrohr *F* die Meßröhre mit der Kapillare *c* der Pipette, wie Abb. 109 anzeigt, in der Weise, daß man die beiden am Meßrohr und an der Pipette befindlichen Gummischläuche nacheinander mit den Fingern zusammenpreßt, um die darin enthaltene Luft zu vertreiben, und die Enden des Glasrohres *F* bis dicht an den Quetschhahn bzw. das Kapillarrohr *c* der Pipette heranschiebt. Jetzt öffnet man vorsichtig den Quetschhahn *d* und läßt durch den Wasserdruck des Einstellrohres den Flüssigkeitsfaden im Kapillarrohr *c* zuerst langsam zurücksteigen; dann hebt man das Einstellrohr mit der linken Hand so hoch, daß das Gas aus dem Meßrohr in die Pipette übergedrückt wird und der Wasserstand im Meßrohr den oberen Nullpunkt erreicht hat; hierauf wird der Quetschhahn wieder geschlossen. Das in die Pipette gedrückte Gas drückt die Flüssigkeit aus der größeren Kugel in die kleinere und gibt dabei an die Lauge die ganze Menge der im Gasgemisch enthaltenen Kohlensäure ab; der nicht aus Kohlensäure bestehende Anteil des Gases bleibt in der Kugel unabsorbiert und wird demnächst in die Meßröhre zurückgenommen und gemessen. Wenn man sich der einfachen Kugelpipette (Abb. 110) bedient, ist es notwendig, das Gas zur völligen Aufnahme der Kohlensäure mit der Lauge in innige Berührung zu bringen; man zieht das Verbindungsrohr *F* aus der Pipette heraus, nimmt letztere in die Hand und schwenkt in gelinder drehender Weise (nicht heftig schüttelnd) etwa 2 Minuten lang. Hat man die tubulierte, mit Drahtgeflecht gefüllte Absorptionspipette (Abb. 111) in Gebrauch, so wird die Kohlensäuremenge schon während des Überdrückens völlig aufgenommen und ein Umschwenken ist unnötig. Um das durch die Lauge nicht aufgenommene Gas in das Meßrohr zurückzunehmen, verbindet man, wenn man das Rohr *F* bei Benutzung der untubulierten Pipette herausnehmen mußte, es wieder in beschriebener Weise mit dem Meßrohr. Man stellt nun das Einstellrohr auf den Fußboden, öffnet den Quetschhahn *d* vorsichtig und zieht durch die saugende Wirkung des Wassers, welches aus dem Meßrohr in das tiefer stehende Einstellrohr übertritt, den unaufgenommenen Rest des Gases in das Meßrohr zurück, bis der Flüssigkeitsfaden in der Kapillare *c* der Pipette seinen früheren Stand wieder erreicht hat, und schließt den Quetschhahn.

Bei jeder Gasüberführung aus dem Rohr in die Pipette und umgekehrt verlangsame man der sicheren Einstellung wegen zum Schluß den Übertritt durch Heben des Einstellrohres oder durch Zusammenquetschen des Verbindungsschlauches. Man hüte sich besonders, die Flüssigkeit aus der Pipette in das Verbindungsrohr *F* zu treiben, und lasse den Stand des Flüssigkeitsfadens im Rohr *c* lieber 1 cm tiefer gegen früher, weil der hierdurch bedingte Fehler nur einige Hundertstel eines Kubikzentimeters beträgt.

Bei der beschriebenen Überführung des Gases aus dem Meßrohr in die Pipette wird die im Rohr *F* befindliche geringe Menge atmosphärischer Luft

mit in die Pipette gedrückt und somit dem Saturationsgas beigemischt; der hierdurch bedingte Fehler ist so klein, daß er für die Kohlensäurebestimmung überhaupt nicht in Frage kommt.

Um nun die im Meßrohr befindliche, von Kohlensäure befreite Gasmenge messen zu können, nimmt man nach Verlauf einiger Minuten nach Beendigung der Überführung das Rohr *F* von der Bürette ab, darauf beide Röhren *a* und *b* an ihrem Fuße je in eine Hand, stellt durch Heben und Senken des einen oder anderen Rohres in beiden den Wasserstand in genau gleiche Höhe und liest an der Einteilung der Meßröhre auch ohne weiteres den Prozentgehalt des Gases an Kohlensäure bzw. die Menge des noch verbleibenden Gasgemisches ab.

Um bei der erstmaligen Benutzung des Apparats einen Fehler durch die geringe Löslichkeit der Gasbestandteile im Wasser zu vermeiden, muß das destillierte Wasser des Meßrohres einige Zeit mit dem Saturationsgas geschüttelt werden. Auch die Pipette wird erst nach mehrmaligem Gebrauch richtige Ergebnisse liefern. Ihre Füllung mit Lauge ist derartig, daß 9000 bis 10000 ccm Kohlensäure dadurch aufgenommen werden können, ohne die analytische Sicherheit zu beeinträchtigen. Vor großen Temperaturschwankungen während des Gebrauchs ist die Meßröhre zu schützen.

B. Prüfung auf schweflige Säure

Die empfindlichste Reaktion auf schweflige Säure ist die gegen Jodsäurestärkepapier¹⁾, auf welches man, angefeuchtet, den Gasstrom einwirken läßt; oder man läßt diesen 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 statt²⁾.

C. Prüfung auf Schwefelwasserstoffgas

Da gasförmige schweflige Säure und Schwefelwasserstoffgas nebeneinander nicht bestehen können, sondern sich gegenseitig zersetzen³⁾, 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 ge-

¹⁾ Siehe S. 275 und Gleichungen (29) und (30).

²⁾ Siehe Gleichung (30) auf S. 127.

³⁾
$$\text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{S} = 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{S}. \quad (42)$$

tränkten Papierstreifens, welchen man eine kurze Zeit mit dem ausströmenden Gas in Berührung läßt, oder indem man ähnlich wie bei B. den Gasstrom durch Wasser leitet, dem etwas Bleiessig zugesetzt wurde. Bei Anwesenheit von Schwefelwasserstoff färbt sich das Papier oder das Wasser durch Bildung von Schwefelblei bräunlich bis schwarz oder scheidet einen solchen Niederschlag¹⁾ 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 Kaliumsulfit bindet²⁾, und ermittelt dann die dadurch hervorgerufene Verminderung des anfänglich abgemessenen Volumens, welche seinem Gehalt an Schwefligsäuregas entspricht.

Die zu dieser Bestimmung dienende Meßröhre besitzt an ihrem unteren Ende einen dem oberen Hahn *A* ganz gleichen Zweiweghahn *B* (Abb. 112), 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.

Zur Ausführung der Untersuchung stellt man zunächst den Hahn *A* so, daß mittelst der betreffenden Bohrung des Hahns 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 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.

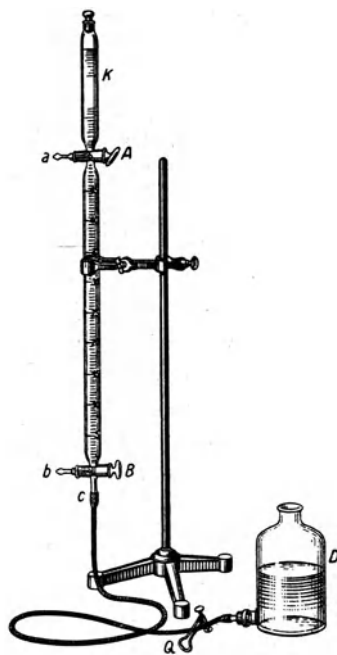


Abb. 112. Meßröhre zur Bestimmung des Schwefligsäuregehaltes

¹⁾ Siehe Gleichung (28) auf S. 275.

²⁾ $\text{SO}_2 + 2 \text{KOH} = \text{K}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

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 Hahns *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 Innern 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 darn 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 gewesenem Volumen schwefliger Säure entsprechende Menge Wasser in die Röhre eingesaugt wird.

Man läßt dann 10 bis 15 Minuten verstreichen, um einen Ausgleich zwischen der Innen- und Außentemperatur des Apparats und seines Inhalts 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 Kontaktsubstanzen 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 schweflige Säure verwenden, auch Schwefelsäure auftreten kann, welche in der Zuckerfabrikation zur Bildung von Sulfaten, besonders von Gips, im Saturationsaft führen muß.

Es erscheint deshalb von Wichtigkeit, das Schwefligsäuregas auf die Anwesenheit von Schwefeltrioxyd zu untersuchen. Wie Herzfeld²⁾ gefunden

¹⁾ $\text{SO}_2 + \text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4.$ (44)

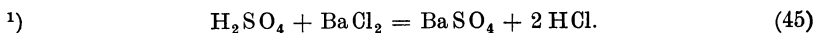
²⁾ Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1911, Techn. Teil S. 917.

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 befindlicher Katalysatoren auszuschließen. Findet sich dann in der Zuckerlösung Schwefelsäure, so ist auf ihre Anwesenheit bereits im Sättigungsgas zu schließen.

Man leitet das Gas 15 bis 20 Minuten lang in eine 40- bis 50%ige Lösung von Raffinade in destilliertem Wasser, versetzt darauf mit Salzsäure- und Chlorbariumlösung, welche durch Auftreten eines Niederschlags von Bariumsulfat¹⁾ die Anwesenheit von Schwefelsäure anzeigen.

Quantitativ ist der Nachweis bislang noch nicht ausführbar²⁾.

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 Sauerstoffgas und an etwa vorhandenem Kohlenoxydgas hinzuzufügen. Es dienen hierzu ebenfalls die im vorigen beschriebenen Hempelschen Apparate mit besonderen Absorptionspipetten für Sauerstoff und Kohlenoxyd und der Apparat zur Untersuchung der Rauchgase von Orsat. Die ausführliche Gebrauchsanweisung dazu auch für den vorliegenden Fall findet sich im folgenden Abschnitt „Rauch- und Ofengase“.



²⁾ Lange, Über die Umwandlung von Schwefeldioxyd in Schwefelsäure bei Anwesenheit von positiven und negativen Katalysatoren. Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1912, Techn. Teil S. 555.

III.

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 Feuergase 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

Größe des Luftüberschusses hängt von der Art der Feuerung und der Beschaffenheit des Brennstoffes ab.

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 90% Kohlensäure. Man regelt die Luftzuführung für die Öfen derart, daß man bei der Untersuchung stets 0,5 bis 1,5% freien Sauerstoff findet.

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 Vermittlung eines beiderseitig offenen Glas- oder Porzellanrohres, welches in die Wandung des Kanals eingelassen und sorgfältigst durch Verstreichen mit Lehm oder dergleichen gedichtet ist. Unmittelbar an dieses Rohr wird mittels gut schließender Glas- und Gummiverbindungen ein Schlauch, z. B. *d* (Abb. 114, S. 360), 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 vorigen Abschnitt.

Die Untersuchung selbst²⁾ 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 mittelst Absorption hinwegnimmt, erfährt man durch Messung der jedesmal entstandenen Volumenverringerung die Menge der absorbierten Bestandteile.

Zur Absorption der Kohlensäure dient eine konzentrierte Kalilauge. Es entsteht dabei Kaliumcarbonat³⁾, 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

¹⁾ Schwefelwasserstoffgas verbrennt mit atmosphärischer Luft zu Wasserdampf und schwefliger Säure. Die letztere, leicht in Wasser löslich, verbleibt in dem Wasser der Waschgefäße.

²⁾ Siehe hierzu Seyffart, „Kesselhaus- und Kalkofen-Kontrolle“. 2. Aufl. Magdeburg 1904.

³⁾ Siehe Gleichung (41) auf S. 346.

gebunden werden, und braune, humusartige Stoffe gebildet werden; das Kohlenoxyd endlich nimmt man durch eine salzsaure Lösung von Kupferchlorür auf, welche dieses Gas unter Bildung von Carbonyl-Kupferchlorür absorbiert¹⁾. Gewisse Mängel, welche der letztgenannten Absorption anhaften, müssen unberücksichtigt bleiben, da ein anderes, besser wirkendes Absorptionsmittel für Kohlenoxyd zurzeit nicht bekannt ist.

Ausführung der Untersuchung

Man kann hierfür die bereits im Abschnitt „Saturationsgas“ beschriebene Hempelsche Bürette und Pipetten verwenden²⁾; von letzteren wäre dazu noch je eine für die Bestimmung des Sauerstoffs und des Kohlenoxyds notwendig, mit einer Füllung von Pyrogallussäure und Kupferchlorürlösung. Diese beiden Lösungen beanspruchen aber die sogenannte zusammen-

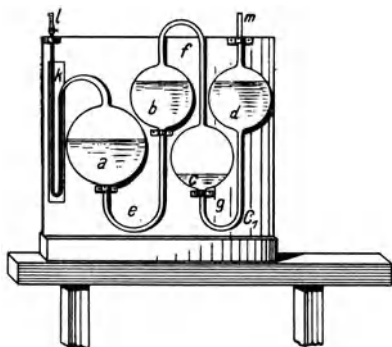


Abb. 113. Zusammengesetzte Hempelsche Absorptionspipette

gesetzte Absorptionspipette (Abb. 113), die aus einer großen Glaskugel *a* von etwa 150 ccm Inhalt, welche auch die in Abb. 111, S. 348, abgebildete Form mit unterer Öffnung haben kann, und drei kleineren Kugeln *b*, *c*, *d* besteht. Von diesen dienen die beiden letzteren, welche eine Wasserfüllung erhalten, nur zur Absperrung der Aufnahme flüssigkeiten von der äußeren Luft. Soll die Pipette gebraucht werden, so läßt man zunächst durch langsames Hindurchleiten des zu untersuchenden Gases sie sich damit völlig füllen. Zur Füllung

mit den Absorptionslösungen gießt man von *m* aus etwas Wasser in die Kugel *d*, so daß sich bei *g* ein hydraulischer Verschuß bildet, versieht das Ende Gummischlauch bei *l* mit einem Quetschhahn und schiebt eine dünne, mindestens 1 m lange Glasröhre hinein, welche man am oberen Ende mittels eines Gummischlauches mit einem kleinen Trichter versehen hat. Durch diesen gießt man bei geöffnetem Quetschhahn die Absorptionslösung durch die Kapillare *k* in die Kugel *a*, was durch vorsichtiges Saugen bei *m* noch beschleunigt werden kann. Nachdem man etwa 100 ccm der Lösung in *a* eingegossen und die Kugel *d* mit Wasser fast vollgefüllt hat, treibt man durch Einblasen von Luft in *m* den in *a* noch verbliebene Luftrest durch *k* aus. Ist das Reagens völlig eingebracht, so schließt man den Quetschhahn bei *l* und saugt bei *m* so viel Luft aus der Kugel *b*, daß das in *d* befindliche Wasser nach Unterbrechung des Sagens

¹⁾ $\text{CuCl} \cdot \text{CO} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

²⁾ Hempel, Gasanalytische Methoden. 4. Aufl. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn, 1913.

in die Kugel *c* tritt und diese völlig anfüllt. Ist dazu die anfänglich eingegossene Wassermenge nicht hinreichend, so muß nachträglich noch etwas nachgegossen werden. Bei der so vorgerichteten Pipette sind die Röhren *k*, *e* und die Kugel *a* völlig, *b* zum Teil mit der Absorptionsflüssigkeit, der weitere Raum von *b*, die Röhre *f* und ein Teil der Kugel *c* mit dem nicht absorbierten Luftrest, der andere Teil der Kugel *c* und die Röhre *g* mit Wasser, die Kugel *d* mit Luft gefüllt.

Nachdem aus dem zu untersuchenden Gas zunächst nach S. 351 die Kohlensäure entfernt und der Gasrest gemessen ist, verfährt man unter Anwendung der alkalischen Pyrogallussäurelösung (Bereitung im Anhang) ganz wie dort beschrieben, und mit dem nach Messung des von Sauerstoff befreiten, im Meßrohr verbliebenen Gasrestes unter Anwendung der in einer dritten gleichen Absorptionspipette befindlichen Kupferchlorürlösung (Bereitung im Anhang) zur Bestimmung des Kohlenoxyds in gleicher Weise. Der dann bleibende Gasrest ist Stickstoff.

Die Absorption in Pyrogallussäure darf nicht bei einer geringeren Temperatur als $+15^{\circ}\text{C}$ vorgenommen werden, auch muß die Pipette mit dem Gas 3 Minuten lang geschüttelt werden. Zur Bestimmung des Kohlenoxyds durch Kupferchlorür ist zu bemerken, daß die Bindung des Gases durch das Reagens eine so lockere ist, daß beim Schütteln einer solchen Lösung erhebliche Mengen des Gases an den kohlenoxydfreien Gasrest wieder abgegeben werden. Darum sind zur Erzielung genauer Ergebnisse für diese Bestimmung zwei Pipetten anzuwenden, von denen die eine öfter gebrauchte, die andere eine wenig gebrauchte Kupferchlorürlösung enthält. Zur Aufnahme wird das Gas erst 2 Minuten mit der öfter gebrauchten Lösung zusammengebracht und dann nach der Überführung noch 3 Minuten in der anderen Pipette mit der wenig gebrauchten Lösung geschüttelt.

Es ist streng darauf zu achten, daß die Absorption der einzelnen Gasbestandteile in der oben angeführten Reihenfolge vor sich geht, also Kohlensäure, Sauerstoff, Kohlenoxyd.

Ein einfacher, tragbarer Apparat, welcher weiteste Verbreitung gefunden hat, ist der ursprünglich von Orsat ersonnene und nach ihm benannte, von Fischer¹⁾ verbesserte, den in einer der gebräuchlichsten und übersichtlichsten Form Abb. 114 zeigt. Er ist derart von einem Holzgehäuse umschlossen, daß bei vollständigem Schutz der zerbrechlichen Teile zugleich ein sicherer und leichter Transport ermöglicht ist. Beim Gebrauch werden die Schiebetüren der Vorder- und Rückseite herausgenommen.

Zum Abmessen des zu untersuchenden Gases dient die Meßbürette *A*, welche vom Nullpunkt bis zur oberen Marke genau 100 ccm faßt und auf dem

¹⁾ Fischer, Die chemische Technologie der Brennstoffe. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn.

unteren, beim Ablesen hauptsächlich in Benutzung kommenden Teile in zehntel, auf dem oberen Teile 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

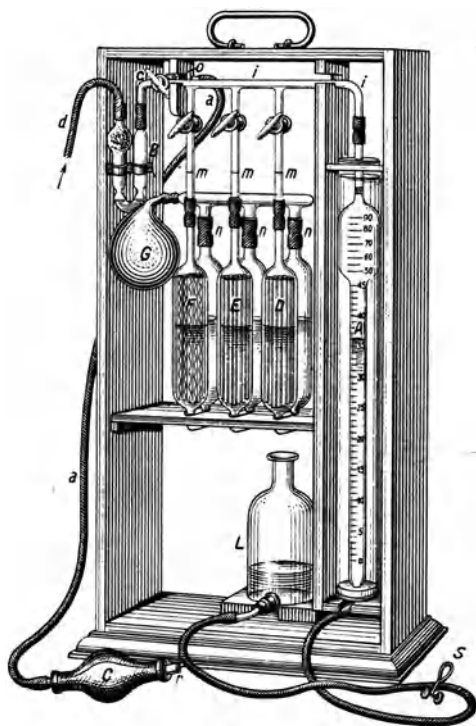


Abb. 114. Orsats Apparat

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 Dreiwegehahn *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 cem) versehene U-förmige Röhre *B* vorgelegt. Der Anschluß an die Gaszuführung geschieht durch den Schlauch *d*. Der Dreiwegehahn *c* besitzt an seinem nach hinten gerichteten Ende als Fortsetzung der einen 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 Gaszuführungsrohr und die Röhre *B* mit dem zu untersuchenden Gas anzufüllen. Die Absorption 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 Verschlussrohr 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 Verschlußröhre 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 Dreiwegehahn *c* wagerecht, d. h. nach außen, nach *B* hin offen, setzt die Druckflasche *L* oben auf den Apparat, läßt durch Lüften des Quetschhahns *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 Gefäß 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 mittelst des Schlauches *d* mit der Leitung, welche das zu untersuchende Gas einschließt oder herbeiführt, und stellt *c* wagerecht.

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 Quetschhahns 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 irgendeiner 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 behoben 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

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.

gefüllt sind¹⁾. Jetzt stellt man *c* wagerecht, setzt *L* herab, öffnet *s*, läßt durch das Herabsinken des Wassers die Bürette *A* genau bis zum Nullpunkt mit dem zu untersuchenden Gas 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 Quetschhahns *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 Apparats 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% Kohlensäure enthalten.

Genau in derselben Weise verfährt man nun zunächst mit dem Gefäß *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 Aufmerksamkeit aufzuwenden, daß beim Emporsteigen der Absorptionsflüssigkeiten in *D*, *E* und *F* sie nicht

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.

über die Marke in die Verbindungsrohren 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 sie vollständig rein sind. Ist das Wasser in der Bürette *A* verunreinigt, so muß es vollständig erneuert werden.

Beispiel. Kalkofengase (Saturationsgase).

Erste Ablesung, nach Absorption in <i>D</i> , = 32,4 ccm = 32,4% 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
	100,0%

Beispiel. Kesselfeuerungsgase (aus dem Fuchs).

Erste Ablesung, nach Absorption in <i>D</i> , = 14,5 ccm = 14,5% 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
	100,0%

Ein zur Bestimmung der Kohlensäure in Rauchgasen selbsttätig wirkender und sie registrierender Apparat ist der von Arndt konstruierte Heizeffektmesser, unter dem Namen „Ados“ von der Feuerungstechnischen Gesellschaft Aachen in den Handel gebracht und vielfach in Aufnahme gekommen. Bei diesem Apparat wird in regelmäßigen Zeitabständen ein bestimmtes Gasvolumen abgemessen und die vorhandene Kohlensäure durch Kalilauge absorbiert. Die entstandene Volumverminderung wird durch ein Schreibwerk aufgezeichnet. Die Beschreibung dieses Apparats und die Vorschriften zu seiner Verwendung würden den Rahmen dieser Anleitung weit überschreiten und können in der von der „Ados“, Feuerungstechnischen Gesellschaft m. b. H. Aachen, herausgegebenen Beschreibung nachgesehen werden.

In neuerer Zeit sind außer dem „Ados“ noch eine ganze Reihe anderer automatisch wirkender Gasanalytoren in Gebrauch gekommen. Erwähnt sei zunächst der „Duplex-Mono“, der von der Mono G. m. b. H. Hamburg hergestellt wird. Dieser Apparat registriert abwechselnd den Gehalt an Kohlensäure und den Gehalt an Kohlensäure und unverbrannten Gasbestandteilen (Kohlenoxyd + Wasserstoff). Die Bestimmung des Kohlensäuregehalts erfolgt in einer abgemessenen Gasmenge durch Absorption mittels Kalilauge und Messung des Gasrestes. Die bei der nächsten Messung zu untersuchende Gasmenge wird zunächst durch einen selbsttätigen Quecksilberumschalter in

einen elektrisch geheizten Ofen geleitet. Hier verbrennt in Gegenwart von Kupferoxyd das etwa vorhandene Kohlenoxyd zu Kohlensäure und der Wasserstoff zu Wasserdampf. Die im Ofen entstandene, sowie die ursprünglich bereits vorhandene Kohlensäure wird jetzt durch Kalilauge absorbiert; gleichzeitig sammelt sich im Absorptionsgefäß auch das kondensierte Wasser an. Der Gasrest wird wiederum gemessen. Aus der Differenz zweier aufeinanderfolgenden Anschreibungen ergibt sich der Gehalt des Gases an brennbaren Bestandteilen. Wegen weiterer Einzelheiten muß auf die von der Mono G. m. b. H. herausgegebene „Beschreibung und Bedienungs-Anleitung“ verwiesen werden.

Erwähnt sei schließlich noch der „Siemens-Rauchgasprüfer“. Dieser zeigt ebenfalls außer dem Gehalt an Kohlensäure den Gehalt an brennbaren Bestandteilen (Kohlenoxyd + Wasserstoff) an. Beim elektrischen Kohlen-säuremesser bedient man sich des Wärmeleitvermögens des Rauchgases als Meßgröße für seinen Kohlensäuregehalt. Der elektrische Kohlenoxyd- (Wasserstoff-) Messer beruht auf der Widerstandserhöhung eines Platindrahtes, die durch die Temperaturerhöhung bedingt ist, welche beim Verbrennen des Kohlenoxyds und Wasserstoffs erfolgt. Auch hier müssen wir wegen weiterer Einzelheiten auf die Druckschrift: „Siemens-Rauchgasprüfer“ der Siemens & Halske A.-G., Wernerwerk, Berlin-Siemensstadt, verweisen.

IV. Wasser

Allgemeines

Das Wasser in der Natur ist niemals chemisch rein, da es beim Fließen unter oder auf der Erdoberfläche allerlei lösliche und unlösliche Stoffe aufnimmt. Durch diese wird seine Brauchbarkeit für viele Verwendungen zuweilen günstig, viel häufiger aber ungünstig beeinflusst.

Je nach dem geringeren oder höheren Gehalt an Calcium- und Magnesiumsalzen nennt man das Wasser weich, mittelhart oder hart. Kalk und Magnesia werden entweder als im Boden enthaltene Sulfate vom Wasser aufgenommen oder aus den Verwitterungsstoffen der Gesteine durch Vermittlung der im Boden und im Wasser enthaltenen Kohlensäure als Bicarbonate („doppelt kohlensaure Salze“) aufgelöst. Wasser, deren Härte ganz oder teilweise durch Calciumbicarbonat verursacht wird, trüben sich beim Kochen, weil dadurch eine Zersetzung in fast unlösliches neutrales Calciumcarbonat und Kohlensäure (sogenannte Bicarbonatkohlensäure) eintritt.

In den Zuckerfabriken wird das Wasser zum Speisen der Dampfkessel und für den Betrieb gebraucht. Das Kesselspeisewasser soll klar und möglichst weich sein, um beim Verdampfen nur wenig feste Rückstände (Kesselstein und Schlamm) zu hinterlassen. Außer der Menge dieser Rückstände kommt auch deren Zusammensetzung in Betracht; hoher Gehalt an Calciumsulfat (sogenanntem „Gips“) gibt harte und fest anhaftende Krusten an den Kesselwänden und ist deshalb nachteilig, da der Durchgang der Wärme durch den Stein sehr erschwert wird und sogar eine beträchtliche „Wärme-stauung“ in dem Eisen bis zu dessen Erglühen eintreten kann. Harte Wasser müssen daher „weich gemacht“, d. h. von dem größten Teile der „Kesselsteinbildner“ durch geeignete Fällmittel oder auf anderem Wege befreit werden, bevor sie die Kesselwände berühren und verdampfen.

Schwefelwasserstoff, Säuren (in Moor- und Grubenwässern), Fett und Schmieröl sowie Ammoniak (in Dampf- und Brüdenwässern) sind den Kesseln möglichst fernzuhalten, da sie die Wandungen und die Ausrüstungen angreifen.

Das Betriebswasser soll ebenfalls möglichst rein und weich, namentlich nicht reich an Calciumsulfat sein und auch keine Alkalisalze enthalten. Ein erheblicher Gehalt an organischen, fäulnisfähigen oder gar faulenden Stoffen kann bei der Auslaugung der Rübenschnitzel Zersetzungen verursachen; ein

damit verunreinigtes Wasser eignet sich auch wenig zum Löschen des Kalkes, zum Absüßen der Pressen und Filter und zum Einspritzen in Kondensatoren. Knochenkohle und andere Filterkohlen nehmen Calciumsulfat aus „gipsreichem“ Wasser oder den mit diesem hergestellten Säften auf und enthalten dann nach dem Brennen lösliches Schwefelcalcium, das die Säfte mißfarbig und übelriechend macht. Die leicht löslichen und durch alle üblichen Wasser- und Saftreinigungsverfahren nicht zu beseitigenden Alkalisalze gehen größtenteils schließlich in die Melasse über und vermehren deren Menge, sie können aber auch den Aschegehalt des Rohzuckers steigern, weil sie auch teilweise in dem Zuckerkorn mit eingeschlossen werden, wenn sie reichlich vorhanden sind.

Zur Verfügung der Fabriken stehen teils Oberflächenwässer aus Bächen, Flüssen oder Seen, teils Grundwässer aus Quellen oder Brunnen. Das Oberflächenwasser enthält meistens weniger Salze als das Grundwasser, besonders ist es häufig weicher, weil das Calciumbicarbonat sich durch längere Berührung des Wassers mit der Luft während des Fließens zersetzt, als Schlamm von Calciumcarbonat abscheidet und auch von den Wasserpflanzen aufgenommen wird. Oberflächenwasser ist somit im allgemeinen dem Grundwasser für den Betrieb vorzuziehen. Jedoch wird es häufig durch hineingeleitete Abflüsse aus Orten und Fabriken so stark verunreinigt, daß es, besonders durch faulende Stoffe, unverwendbar gemacht wird.

Ein gutes, allen Ansprüchen genügendes Wasser soll bei geringem Gehalt an gelösten Salzen aller Art auch möglichst frei sein von gelösten organischen Stoffen und von Salpetersäure, salpetriger Säure und Ammoniak, die durch Zersetzung und Oxydation der organischen Stoffe entstehen. Schwebestoffe müssen möglichst durch Filter zurückgehalten werden.

Geringe Mengen dieser Verunreinigungen werden kaum nachteilig auf den Betrieb einer Rohzuckerfabrik wirken; in Raffinerien und bei der Herstellung von Weißzucker kommt es schon mehr auf Reinheit des Wassers an, das mit dem Zucker in Berührung gelangt. Es ist aber stets erwünscht, die Beschaffenheit des Fabrikwassers genau und vollständig zu kennen, deshalb sind in diesem Abschnitt die Untersuchungsverfahren für alle regelmäßig vorkommenden Bestandteile aufgeführt.

Ebenso wichtig ist es, die Verschmutzung der Abwässer zu kennen, die von der Fabrik in den sogenannten „Vorfluter“ (d. h. einen Wasserlauf irgendwelcher Art) abgelassen werden, wenn sie im Betriebe nicht mehr brauchbar sind und sogar schädlich werden können. Sie vermögen durch mitgeführte Faulstoffe, Schwefelwasserstoff, Kalk, Sand und Schlamm Bäche und Flüsse zu verunreinigen, der Fischzucht, den landwirtschaftlichen und technischen Betrieben bei Benutzung des Vorfluters erheblich zu schaden.

Vorbedingung für zuverlässige Wasseruntersuchungen ist die richtige Probenahme. Sie ist leicht auszuführen bei fließendem Wasser, sowie aus Teichen usw., doch muß sie auch in diesen Fällen von Zeit zu Zeit wiederholt

werden, wenn man Durchschnittszahlen erhalten will. Zur Entnahme wählt man den Ort, wo das Wasser in die Fabrik eintritt, also von der Pumpe angesaugt wird. Brunnenwasser soll erst nach längerem Abpumpen zur Untersuchung aufgefangen werden, damit es dem frischen Grundwasser entspricht. Die zeitlichen Änderungen der Beschaffenheit sind hierbei meistens geringer als bei Oberflächenwässern. Zum Auffangen der Proben dienen am besten farblose oder hellfarbige Flaschen mit eingeschliffenen Glasstopfen von 1 bis 2 Liter Fassung; auch gute, neue Korkstopfen sind verwendbar. Es soll nur ein Luftraum von wenigen Kubikzentimetern unter dem Stopfen bleiben, und die Untersuchung muß stets möglichst bald nach der Probenahme ausgeführt werden, namentlich bei Abwässern, da deren Beschaffenheit sich schnell ändert. Die Flaschen sind durch Stehenlassen mit roher Salzsäure, Schütteln mit Sand, Ausbürsten oder auf andere zweckdienliche Weise auf das sauberste zu reinigen und mit dem zu prüfenden Wasser auszuschwenken, bevor man sie auffüllt. Bei genügendem Wasserstand taucht man die Flasche ganz unter. Hierzu muß sie durch einen daran gebundenen Stein oder dergleichen beschwert werden, auch kann man sie mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen verschließen, durch den ein bis auf den Boden reichendes und ein zweites, kurz unter dem Stopfen endendes Glasrohr gesteckt ist. Saugt man an einem Schlauch, der mit dem letzten Rohr verbunden ist, so fließt das Wasser durch das erste in die Flasche und füllt sie an. Diese Vorrichtung ist zu empfehlen, wenn man Wasser aus größerer Tiefe des Wasserlaufes oder Behälters entnehmen will; die Flasche wird dann an einem um ihren Hals befestigten Strick hinuntergelassen. Staub von der Oberfläche und Schlamm vom Boden des Wasserlaufes sollen nicht in die Flasche gelangen.

Schwieriger ist die Entnahme von Durchschnittsproben der Abwässer. Meistens ist man genötigt, eine Anzahl zu verschiedenen Zeiten aufgefangener Proben einzeln zu untersuchen, besonders wenn die Beschaffenheit des Abwassers stark wechselt. Soll die Verunreinigung des Vorfluters durch das hineingeleitete Abwasser geprüft werden, so nimmt man je eine Probe kurz oberhalb und mindestens 100 m unterhalb der Einmündung des Ablaufrohres in den Wasserlauf. Handelt es sich um Untersuchungen für die Behörde, so überläßt man die Probenahme am besten einem von dieser oder von der Fabrik bestellten Sachverständigen.

Gang der Untersuchung

Meistens wird es sich bei der Untersuchung von Wasser oder Abwasser in Zuckerfabriken um Proben handeln, deren ungefähre Beschaffenheit und Zusammensetzung man schon von früheren Untersuchungen her kennt. Die wiederholten Feststellungen sollen dann dem Zwecke dienen, etwaige Veränderungen, insbesondere Verschlechterungen des Wassers zu überwachen. Alsdann kommt es gewöhnlich nur auf einzelne Eigenschaften an, z. B. beim

Kesselspeisewasser auf Erhöhung der Härte, bei Wasser aus den Kesseln auf den Grad der „Eindickung“, auf etwaigen Zuckergehalt usw., bei Abwässern auf die Menge der organischen Stoffe. Die anderen Bestandteile spielen dann also keine erhebliche Rolle und die Untersuchung kann sehr abgekürzt und — was häufig am wichtigsten ist — beschleunigt werden.

Um möglichst für alle Fälle auszureichen, muß ein Lehrbuch dagegen den Gang der Untersuchung so darstellen, als wenn sämtliche Bestandteile der Wasserprobe genau bestimmt werden sollen. Im einzelnen Falle hat der Chemiker zu beurteilen, welche Prüfungen unausgeführt bleiben können.

A. Sogenannte Vorprüfung

Die Farbe, die Klarheit, etwaige Trübungen und Bodensätze kann man beobachten, ohne die Flasche zu öffnen, in der die Wasserprobe enthalten ist. Am besten gelingt dies bei farblosem Glase, mithin wird man möglichst dafür sorgen, daß keine farbigen, namentlich keine undurchsichtigen Flaschen zum Auffangen verwendet werden. Steingutkrüge, Blechbehälter, Kochgefäße und dergleichen dürfen nur zu ganz vorübergehendem Gebrauch, z. B. bloß zum Schöpfen aus dem Wasserlauf, benutzt werden. Die gelbe oder braune Farbe des an sich klaren Wassers deutet meistens auf einen Gehalt an organischen Stoffen oder Eisen hin, und zwar:

- a) bei Oberflächen- oder Grundwasser auf sogenannte Huminsäure,
- b) bei Dampf- oder Brüdenwasser auf einen Eisengehalt,
- c) bei Kesselwasser auf „Zucker“ (siehe weiter unten).

Ein sogenannter Schleier (kolloidale Trübung) rührt

- a) bei Grundwasser, das anfangs klar ist und beim Stehen an der Luft bläulich oder gelblich trübe wird, von Eisengehalt her;
- b) bei Abwässern deutet er auf zersetzte organische, namentlich stickstoffhaltige Körper hin.
- c) Ganz ähnlich erscheinen die „Tontrübungen“ in Oberflächenwässern, die sich oft erst bei langem Stehenlassen der Proben senken.

Ist das Wasser klar, so kann es ohne weiteres zu den verschiedenen Untersuchungen abgemessen werden. Enthält es Schwebestoffe, Bodensätze, oder bildet es einen Belag auf den Wänden der Flaschen, so muß es für die meisten Bestimmungen zuerst gefiltert werden. Die auf dem Filter angesammelten Rückstände untersucht man mit der Lupe oder mit dem Mikroskop. Soll die Menge des „Ungelösten“ bestimmt werden, so muß die gefilterte Wassermenge gemessen und ein bei 100 bis 110° getrocknetes Filter zum Auffangen benutzt werden. Dieses wird nachher wieder getrocknet und die Zunahme seines Gewichtes stellt die Menge des Unlöslichen dar.

Es sei schon hier bemerkt, daß die Ergebnisse der Wasseruntersuchung in Milligrammen für 1 Liter angegeben werden¹⁾. So würde z. B. die Aufstellung

„Ungelöstes . . . 283“

bedeuten, daß beim Filtern eines Liters Wasser 283 mg bei 100 bis 110° getrockneter Rückstände auf dem Filter verblieben.

Den Geruch (und bei genügend reinem Wasser auch den Geschmack) beurteilt man am besten schon bei der Probenahme, also an Ort und Stelle, sonst unmittelbar nach dem Öffnen der Flaschen im Laboratorium.

Durch den Geruch wird man aufmerksam auf

a) Schwefelwasserstoff. Bei sonst reinen Wässern genügt oft eine kaum meßbare Spur von Schwefelwasserstoff, um sich deutlich, ja sogar stark bemerkbar zu machen. In solchen Fällen kann sich der Geruch schon nach kurzer Zeit, selbst in verschlossenen Flaschen verlieren, so daß durch diese schnelle Veränderung zuweilen Meinungsverschiedenheiten entstehen. Abwässer, besonders aus der Rübenschwemme, enthalten häufig Schwefelwasserstoff; durch Zusatz von Kupferlösung und Schütteln verschwindet dieser Geruch, so daß noch etwaige anderweitige Gerüche daneben zu erkennen sind.

b) Fäulnis. Diese wird außer dem widerlichen Geruch stets eine mehr oder weniger starke Trübung, häufig auch die Bildung von Bodensätzen und Schwebestoffen mit sich bringen, in besonderen Fällen auch Gasentwicklung.

c) Ammoniak und Kohlensäure. Sie machen sich erst bei verhältnismäßig hohen Gehalten im Wasser bemerkbar. Ammoniak findet sich stets in den Brüdenwässern der Verdampfkörper.

d) Zucker. Gelangt Zucker, selbst in ziemlich kleinen Mengen, in die Dampfkessel, so nimmt der Dampf alsbald einen leicht kenntlichen Geruch an, der sich häufig in der ganzen Fabrik verbreitet und besonders dem verdichteten Wasser (Dampfwasser) anhaftet. Daß es sich dabei um flüchtige Zersetzungsstoffe des Zuckers handelt, die erst bei weit über 100° entstehen, zeigt die Vergleichung mit dem nicht nach „Zucker“ riechenden Brüden der Verdampfkörper, dessen Wärmegrad höchstens bis etwas über 100° steigt, so daß er nicht zur Zersetzung des mitgerissenen Zuckers hinreicht.

e) Flüchtige Säuren. In selten vorkommenden Fällen kann man schweflige Säure, Essigsäure und andere flüchtige Fettsäuren durch ihren eigenartigen Geruch feststellen. Das Wasser oder Abwasser ist dann natürlich sauer. Die Prüfung des Geruches ist in zweifelhaften Fällen am schärfsten nach dem Erwärmen des Wassers auf 40 bis 50° durchzuführen.

¹⁾ In welchen Fällen von dieser streng zu beobachtenden Regel zweckmäßig abgewichen wird, soll weiterhin noch angeführt werden.

Durch den Geschmack wird man aufmerksam auf

- a) Zucker in Brüden-, Kühl- und Fallwasser, aber nur, wenn mehr als etwa 5 g im Liter anwesend sind.
- b) Eisen. Frisch gepumpte Grundwässer zeigen schon bei geringem Gehalt an gelösten Eisensalzen einen tintenartigen Geschmack. Solche Wässer pflegen die Korkstopfen der Flaschen bei längerer Berührung zu schwärzen.
- c) Säuren. Stark kohlenensäurehaltige Brunnenwässer schmecken prickelnd säuerlich („Säuerlinge“). Grubenwässer können durch freie Schwefelsäure und Metallsulfate einen säuerlichen oder scharfen („metallischen“) Geschmack erlangen.
- d) Magnesiumsalze in erheblichen Mengen machen sich durch widerliche Bitterkeit des Wassers bemerkbar („Bitterwasser“).

Man prüft nur unverdächtige Wässer auf ihren Geschmack, am besten nach dem Einstellen auf 25°; grundsätzlich darf man nichts davon verschlucken und soll den Mund mit reinem Wasser nachspülen.

Kommt es darauf an, in dem zu untersuchenden Wasser einen Gasgehalt festzustellen, so muß die Untersuchung möglichst bald (bei Sauerstoff sofort) nach der Entnahme der Proben ausgeführt und jede Berührung des Wassers mit der Luft vermieden werden, weil die Gase sich dabei teilweise oder ganz verflüchtigen würden und Sauerstoff aus der Luft in das Wasser eindringe. Gegebenenfalls sind also diese Prüfungen und Bestimmungen die allerersten, die man sofort nach dem Öffnen der Flaschen ausführen muß. Sie werden deshalb hier auch zuerst beschrieben.

Zu den Vorprüfungen rechnet man noch die Feststellung der „Reaktion“, d. h. der sauren, neutralen oder alkalischen Beschaffenheit des Wassers. Man taucht je einen Streifen blaues und rotes Lackmuspapier in das Wasser ein (klemmt z. B. beide mit dem Stopfen in der ganz angefüllten Flasche fest) und beobachtet nach einigen Minuten die etwaige Änderung der Farben. Reine Oberflächen- und Brunnenwässer sind meistens neutral. Alkalibicarbonat, Seifen, Laugen, Ammoniak, Kalk und dergleichen machen das Wasser alkalisch, freie Kohlensäure, Humussäuren, schweflige Säure, Salzsäure, Schwefelsäure, ferner Gärungssäuren usw., machen es sauer.

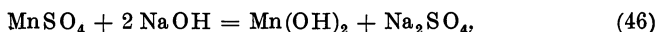
B. Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffs

Die Feststellung, wieviel Sauerstoff im Wasser enthalten ist, gibt häufig wichtige Aufschlüsse über Rostangriffe, Fäulnisfähigkeit, Enteisung, Eignung für Trinkzwecke und dergleichen. Sie sollte bei der Leichtigkeit und Schnelligkeit ihrer Ausführung viel häufiger als bisher zu Rate gezogen werden.

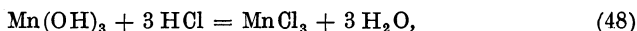
Voraussetzung ist hierbei, daß die Wasserprobe vorher mit der Luft nicht in Berührung gekommen und nicht erheblich erwärmt worden ist; auch muß

sie so schnell wie nur irgend möglich nach der Entnahme untersucht werden, da selbst in anscheinend reinen Wässern leicht eine „Sauerstoffzehrung“, d. h. eine Verringerung des ursprünglichen Gehaltes an Sauerstoff durch Oxydation gelöster oder schwebender Stoffe eintritt.

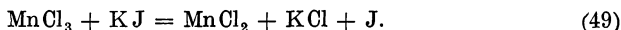
Die Bestimmung beruht darauf, daß man aus Lösungen von Mangansulfat und Natriumhydroxyd, die man kurz nacheinander dem Wasser zusetzt, einen Niederschlag von Manganhydroxyd $[\text{Mn}(\text{OH})_2]$ erzeugt. Er ist weiß, färbt sich aber durch vollständige Aufnahme des im Wasser gelösten Sauerstoffs sofort mehr oder weniger braun, indem Manganhydroxyd $[\text{Mn}(\text{OH})_3]$ entsteht.



Setzt man alsdann Salzsäure hinzu, so entsteht Manganichlorid,

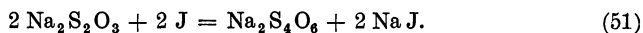


und dieses scheidet mit Jodkalium Jod aus, indem sich Manganochlorid bildet,



Statt des Sauerstoffs erhält man also die gleichwertige Menge freies Jod, die mit Thiosulfatlösung von bekanntem Gehalt gemessen werden kann. Die Thiosulfatlösung wird auf ihren Wirkungswert geprüft, indem man 0,4904 g Kaliumdichromat („für Analyse“) zu 100,00 ccm in Wasser löst und von dieser Flüssigkeit 10,00 ccm in einer 100-g-Flasche mit eingeschliffenem Stopfen mit etwa 0,5 g reinem Jodkalium und 5 ccm 6 n Salzsäure vermischt. Man läßt die verschlossene Flasche einige Minuten im Dunkeln stehen, setzt dann unter Abspülen des Stopfens etwa 20 ccm Wasser hinzu und läßt aus einer engen, 10 ccm fassenden Bürette allmählich Thiosulfatlösung unter stetem Umschütteln zufließen. Ist die braune Farbe fast verschwunden, so fügt man eine kleine Menge Stärkelösung hinzu, so daß tiefblau gefärbte Jodstärke entsteht. Weitere Tropfen der Thiosulfatlösung hellen diese Farbe auf, und schließlich schlägt sie in reines Grün um. Damit ist die Messung beendet.

Für die Herstellung der Thiosulfatlösung verwendet man 25 g des chemisch reinen Salzes auf 1000 ccm. Erweist sich diese Flüssigkeit als etwas zu stark, so verdünnt man sie vorsichtig so weit, daß sie der Kaliumdichromatlösung genau entspricht. Die für die Einstellung der Lösung in Betracht kommenden Formelgleichungen lauten:



Die 0,1 n Thiosulfatlösung ist nicht lange haltbar, da sie sich durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft oxydiert. Unverändert hält sie sich dagegen in verschlossenen Flaschen, wenn man bei dem Auflösen des Salzes etwa 2 ccm n-Natronlauge auf 1000 ccm zufügt. Man überzeuge sich davon, daß ältere

derartige Lösungen noch von Phenolphthalein rot gefärbt werden¹⁾. Mit solcher alkalischen Thiosulfatlösung kann man aber nur saure Jodmischungen richtig messen; allerdings dürfen die Mischungen nicht sehr stark sauer sein, damit das Thiosulfat nicht in anderer Weise zersetzt wird, nämlich nach der Gleichung



wodurch falsche Ergebnisse entstehen würden. Man muß bei dem Zusatz der Thiosulfatlösung stets gut umschütteln.

Um die Sauerstoffbestimmung auszuführen, braucht man noch folgende Flüssigkeiten:

1. Mangansulfatlösung, fast gesättigt. Man löst Mangansulfat in möglichst wenig warmem Wasser auf, läßt den Überschuß über Nacht wieder auskristallisieren, gießt die klare Lösung ab und verdünnt sie mit etwa dem zehnten bis zwanzigsten Teile Wasser. Mit dieser Flüssigkeit füllt man eine kleine Tropfflasche (Größe 20 ccm) für den Gebrauch halb an.

2. Kalinatronlauge mit Jodkalium. Man löst etwa 10 g reines Ätznatron und etwa 10 g reines Ätzkali sowie 6 g reines Jodkalium zusammen in 40 ccm Wasser auf und füllt die Mischung ebenfalls in eine kleine Tropfflasche, deren Glasstopfen man mit ein wenig Paraffinöl bestrichen hat, damit er beweglich bleibt.

Sauerstoffbestimmungen dürfen nur mit frisch geschöpften Wasserproben ausgeführt werden. Man bedarf dazu kleiner Flaschen mit gut schließenden Glasstopfen, deren Wasserfassung man durch Auswägen auf einer Waage ermittelt, die noch für 1 cg bei 500 g Gesamtbelastung einen kleinen Ausschlag gibt. Man füllt dabei die Flaschen so voll, daß nach Einsetzen des Stopfens keine Luftblase zurückbleibt.

Ebenso füllt man die Flasche mit dem zu untersuchenden Wasser, indem man dieses z. B. aus dem Wasserhahn durch einen Schlauch bis auf den Boden der Flasche leitet, sie sich anfüllen läßt, noch weiter kurze Zeit durchleitet und schließlich den Schlauch noch während des Strömens langsam aus der Flasche zieht. Soll das Wasser aus einer größeren Flasche entnommen werden, so führt man es mit einem Heber aus zwei etwa 20 cm langen Glasröhren, die durch einen etwa 20 cm langen Gummischlauch verbunden sind, in die Sauerstoffflasche über.

In die bis zum Rande gefüllte Flasche läßt man aus der Tropfflasche 10 bis 12 Tropfen (etwa 0,5 ccm) Mangansulfatlösung fließen. Diese Flüssigkeit sinkt wegen ihrer Schwere zu Boden, gleichzeitig fließt eine entsprechende

¹⁾ Sehr praktisch verwendet man für die Sauerstoffbestimmung die 0,1387 n starke Thiosulfatlösung, die für Invertzuckerbestimmungen verwendet (s. S. 137) und deshalb ohnehin vorrätig sein wird. Man läßt sie aus der großen Bürette in die kleine laufen, um diese damit anzufüllen.

Menge Wasser über den Rand der Flasche. Nach kurzem Warten läßt man ebenso 12 bis 15 Tropfen (etwa 0,5 ccm) der jodkaliumhaltigen Kalinatrlauge aus der anderen Tropfflasche hineinfließen. (In beiden Fällen ist es vorteilhaft, die Sauerstoffflasche ein wenig schräg zu halten.) Darauf setzt man den Stopfen so vorsichtig ein, daß keine Luftblase darunter bleibt, und wendet die Flasche etwa zehnmal langsam um, damit ihr Inhalt sich mischt.

Bei sauerstofffreiem Wasser entsteht hierdurch ein reinweißer, flockiger Niederschlag von Manganoxydulhydrat. Ist gelöster Sauerstoff vorhanden, so färben sich die Flocken je nach dessen Menge mehr oder weniger braun, so daß man bei einiger Übung schon nach dieser Farbe den Sauerstoffgehalt schätzen kann. Man wartet so lange, bis der Niederschlag höchstens noch das untere Drittel der Flasche anfüllt, zieht alsdann den Stopfen heraus, füllt den Flaschenhals mit 6 n Salzsäure, die ebenfalls schnell untersinkt, und setzt sofort den Stopfen wieder ein. Wendet man die Flasche einige Male um, so löst sich der Niederschlag auf, und aus dem Jodkalium wird so viel Jod in Freiheit gesetzt, wie dem im Wasser gelöst gewesenen Sauerstoff entspricht.

Von dem vollkommen gleichmäßig und klar gewordenen Inhalt der Flasche nimmt man mit einer Pipette genau 20 ccm heraus und läßt sie fortlaufen. Nunmehr ist so viel Raum frei geworden, daß man unter Umschwenken der Flasche n/10 Thiosulfatlösung bis zur annähernden Entfärbung, alsdann etwas Stärkelösung und schließlich noch ein wenig Thiosulfat bis zum Verschwinden der Jodstärkebläuung hinzufügen kann. Nach dem Aufsetzen des Stopfens und Umschütteln muß die Mischung gerade eben entfärbt werden. Da die verbrauchten Mengen stets nur klein sind, wählt man eine feine Ausflußspitze für die Bürette, aus der man auch Teile eines Tropfens entnehmen kann.

Beispiele der Berechnung

	A	B
Flasche voll mit Stopfen	236,60 g	243,6 g
Flasche leer mit Stopfen	125,15 g	117,3 g
Wasserinhalt (x)	111,45 g = ccm	126,3 g = ccm
Menge der Zusätze	1,0 ccm	1,0 ccm
Entnahme	20,0 ccm	20,0 ccm
Formel $u = \frac{100 \times x}{(x-1) \times (x-20)}$		
Umrechnungszahl u	1,103	0,948

Die Zahl u zeigt an, wievielmals die zugesetzten Kubikzentimeter n/10 Thiosulfatlösung genommen werden müssen, um den Verbrauch an Thiosulfat für 100 ccm Wasser zu berechnen. Wurden also z. B. zugesetzt:

	A	B
n/10 Thiosulfat	1,72 ccm	1,91 ccm
so entspricht der Sauerstoffgehalt des Wassers .	1,90 „	1,81 „

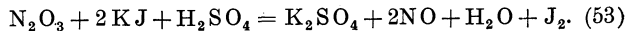
n/10 Sauerstofflösung. 1 ccm „n/10 Sauerstofflösung“ enthält bekanntlich $\frac{16}{2 \times 10} = 0,800$ mg Sauerstoff oder, als Gas bei 0° und 760 mm Quecksilberdruck gerechnet, 0,56 ccm Sauerstoff.

Soll die Wasserprobe aus einem Fluß usw. genommen werden, so dient dazu die in Abb. 115 dargestellte Vorrichtung. Taucht man diese unter die Oberfläche, so läuft das Wasser in die kleinere Flasche, während die Luft oben aus dem Glasrohr auf der großen Flasche entweicht. Man wartet, bis keine Blasen mehr aufsteigen.



Abb. 115
Wasserprober

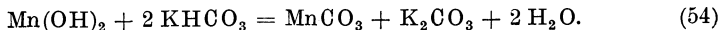
Sehr störend wird die Sauerstoffbestimmung beeinflusst durch die Gegenwart von salpetriger Säure im Wasser (oder auch in der verwendeten Kalinatronlauge, die also darauf zu prüfen ist). Diese Säure macht aus Jodkalium Jod frei und gibt daher zu erhöhten Befunden Anlaß. Man fügt zu einer besonderen Probe Wasser von etwa 20 ccm ein Körnchen Jodkalium, löst es durch Schütteln auf und fügt dann etwas Stärkelösung und verdünnte Schwefelsäure hinzu. Die Prüfung ist äußerst scharf; schon durch weniger als 1 mg N_2O_3 im Liter entsteht sofort oder nach kurzer Zeit eine Bläuung (Jodstärke) nach der Formelgleichung



(Weiteres siehe in dem Abschnitt „salpetrige Säure“, S. 392!) Ist, wie in den meisten Fällen, die Menge der salpetrigen Säure gering, so kann man ihren Einfluß auf die Sauerstoffbestimmung vernachlässigen. Bei

größeren Mengen — wie auch bei anderen störenden Verunreinigungen — ist folgendes Verfahren anzuraten:

Man fällt den Manganniederschlag, wie bereits angegeben, läßt ihn zu Boden sinken, nimmt den Stopfen ab, schüttet sofort etwa 1,5 g feinkörniges Kaliumbicarbonat in die Flasche, drückt den Stopfen unter Vermeidung von Luftblasen wieder hinein und wendet die Flasche 12- bis 15mal langsam um. Das Salz löst sich schnell auf und wandelt das überschüssige Manganhydroxyd in Manganocarbonat um:



Dieses ist durch Sauerstoff nicht oxydierbar. Nachdem sich der „sandig“ gewordene Niederschlag zu Boden gesetzt hat, kann man den größten Teil

der Flüssigkeit abgießen. Eine nach 5 bis 10 Minuten noch schwebende, sehr feinkörnige, weiße Trübung braucht nicht berücksichtigt zu werden, da sie kein Jod auszuschcheiden vermag und meistens aus Calciumcarbonat besteht; sie setzt sich nur langsam ab.

Den Niederschlag kann man entweder auf einem Filter mit Wattebausch, oder zweckmäßiger in der Flasche selbst mit Wasser auswaschen. Darauf fügt man ein paar Körnchen Jodkalium¹⁾, etwa 20 ccm Wasser und 5 ccm 6 n Salzsäure hinzu und mißt nach Auflösung des Niederschlags wie gewöhnlich mit Thiosulfatlösung. Zu beachten ist, daß in diesem Falle der volle Fassungsraum der Sauerstoffflasche abzüglich 1 ccm (für die beiden zugesetzten Lösungen) bei der Berechnung in Betracht kommt.

C. Sauerstoffzehrung

Unreinigkeiten, insbesondere faulende organische Stoffe, nehmen dem Wasser mehr oder weniger schnell seinen Sauerstoffgehalt, indem sie sich oxydieren. Diese „Sauerstoffzehrung“ bietet also in gewissen Grenzen einen Maßstab für die Verunreinigung des Wassers. Um sie zu bestimmen, füllt man eine genügende Anzahl Sauerstoffflaschen mit dem Wasser vollständig an und läßt sie bei möglichst gleichmäßiger Wärme im Dunkeln stehen. In bestimmten, passenden Zeitabschnitten wird je eine Flasche auf den Sauerstoffgehalt untersucht. Die Farbe der Niederschläge fällt je länger desto heller aus, bis schließlich eine reinweiße Fällung erhalten wird. Wegen der Verunreinigungen, die Jod aufnehmen können, ist man häufig genötigt, mit Kaliumbicarbonat zu arbeiten. Die Sauerstoffzehrung wird auf eine Stunde berechnet.

Handelt es sich nur um eine oberflächliche Schätzung des Sauerstoffgehalts, oder ungefähre Vergleichung mehrerer Wasserproben, so kann man mit einer Auflösung von Adurol Färbungen im Wasser erzeugen, die dem Sauerstoffgehalt entsprechen. Als Maßstab für den vollen Gehalt nimmt man destilliertes Wasser, das in einer halb damit gefüllten größeren Flasche einige Minuten mit Luft kräftig geschüttelt und dadurch mit Sauerstoff bei Zimmerwärme gesättigt worden ist. Die Wasserproben müssen in den vollständig gefüllten Sauerstoffflaschen mit frisch hergestellter Adurollösung versetzt und sofort wieder verschlossen werden.

D. Fäulnisprobe

In den Sauerstoffflaschen wird ferner die sogenannte „Methylenblauprobe“ ausgeführt. Fäulnisfähige Wässer entwickeln Schwefelwasserstoff, und dieser entfärbt das Methylenblau in mehr oder weniger langer Zeit. Auf etwa 125 ccm Wasser setzt man passend 0,5 ccm einer 0,05%igen Lösung von reinem

¹⁾ Hat man häufiger Wasserproben zu untersuchen, die eine Behandlung mit Kaliumbicarbonat erfordern, so verwendet man eine Kalinatronlauge ohne Jodkalium, weil dieser Zusatz mit dem Wasser verlorenght.

Methylenblau in Wasser hinzu und verstöpselt die Flasche unter Vermeidung von Luftblasen. Dauert die Entfärbung bei Zimmerwärme zu lange, so setzt man die Flaschen in den Brutschrank (bei etwa 37°). Eine Meßflüssigkeit wird bei diesem Verfahren nicht verwendet, man beobachtet nur die Zeit bis zur Entfärbung.

E. Bestimmung der Kohlensäure

Man unterscheidet im Wasser

1. die gebundene Kohlensäure, d. i. die Kohlensäure der Monocarbonate,
2. die halbgebundene Kohlensäure, d. i. die gleiche Menge wie die gebundene, die also aus den Monocarbonaten Bicarbonate erzeugt, und
3. die freie Kohlensäure, d. i. der etwaige Überschuß über die gebundene und halbgebundene Kohlensäure hinaus.

Man gebraucht auch die Bezeichnungen: Carbonatkohlensäure, Bicarbonat-kohlensäure und freie Kohlensäure.

A. Die freie Kohlensäure entweicht ebenso leicht aus dem Wasser, wie der Sauerstoff der Luft in das Wasser eindringt. Daher muß sie sofort bestimmt werden, wenn man die Flasche mit der Probe öffnet. (Auch soll die Flasche unter dem Stopfen nur wenige Kubikzentimeter Luftraum enthalten, damit die freie Kohlensäure nicht merklich in diese Luft übergehen kann.)

Man füllt mittels des Hebers aus Glasröhren und Gummischlauch zwei 100-ccm-Meßkölbchen bis zur Marke mit dem Wasser an, indem man es bis auf den Boden fließen und allmählich ansteigen läßt. Zu jedem Kölbchen setzt man drei Tropfen Phenolphthaleinlösung¹⁾ (1 g in 50 ccm 95%igem Alkohol + 50 ccm Wasser) und fügt zu dem zuerst gefüllten tropfenweise n/10 Natronlauge (indem man mit aufgesetztem Stopfen durch Wenden mischt), bis eine ganz schwache Rosafärbung einige Minuten lang bestehen bleibt. Um dies zu erkennen, stellt man beide Kölbchen nebeneinander auf eine weiße Unterlage und beobachtet den Farbenunterschied. Zu dem zweiten Meßkölbchen setzt man die ganze für das erste verbrauchte Menge n/10 Natronlauge auf einmal hinzu und mischt. Gewöhnlich wird man dann noch 1 bis 2 Tropfen weiter verbrauchen, bis die Rötung dauernd der in dem ersten Kölbchen erzeugten gleich bleibt. Die zweite Messung ist maßgebend.

Nach der Formelgleichung:



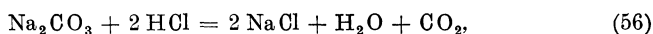
zeigt 1 ccm n/10 NaOH 4,4 mg CO₂ an, denn die Färbung des Phenolphthaleins beginnt, sobald die erste Spur von NaHCO₃ durch NaOH in Na₂CO₃ umgewandelt wird.

Die Feststellung des Gehaltes an freier Kohlensäure ist von großer Wichtigkeit, besonders bei sehr weichen Wässern, weil schon ein

¹⁾ Diese Phenolphthaleinlösung darf nicht mit der zur Alkalitätsbestimmung der Säfte benutzten verwechselt werden.

geringer Gehalt zur Auflösung von Eisen und Blei in den Leitungen, Dampfkesseln und Wasserkasten führen kann (sogenannte „Vereisung“ des Wassers, auch Rostbildung, wenn gleichzeitig Sauerstoff im Wasser enthalten ist). Wegen der Bestimmung der metall- und mörtelangreifenden Kohlensäure siehe unter „zugehöriger Kohlensäure“ (S. 378).

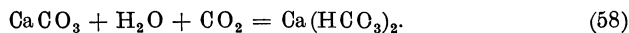
B. Die gebundene oder Carbonatkohlensäure wird durch Messen der „Alkalität“ des Wassers mit $n/10$ Salzsäure und Methylorange als Endanzeiger bestimmt. Diese Kohlensäure ist gewöhnlich an Kalk und Magnesia, seltener und dann gewöhnlich in viel geringerer Menge auch an Eisenoxydul und Alkalien gebunden. Die Bestimmung beruht z. B. auf den Formelgleichungen:



Die durch die chemisch gleichwertige Menge Salzsäure aus ihren Salzen ausgetriebene Kohlensäure beeinflußt in der bei Wasserproben vorkommenden Verdünnung nicht den Farbenumschlag des Methylorange von Gelb in Rot, wobei als Übergangsfarbe ein helles Braun auftritt. Auf diese Braunfärbung hat man also bei der Messung einzustellen. Es gelingt um so leichter, je weniger von der Farbstofflösung (1 g reines Methylorange im Liter Wasser) man hinzusetzt, in der Regel genügt 1 Tropfen auf 100 ccm Wasser. 1 ccm $n/10$ Salzsäure entspricht 2,2 mg CO_2 ; da aber die Befunde auf 1 Liter berechnet werden sollen, so sind die für 100 ccm Wasser verbrauchten Kubikzentimeter mit 22 zu vervielfältigen, um den Gehalt an Carbonatkohlensäure zu ermitteln.

Beispiel. 100 ccm Wasser benötigten 3,2 ccm $n/10$ Salzsäure bis zum Umschlag der Farbe des Methylorange, mithin enthielt das Wasser $3,2 \times 22 = 70$ mg/Liter Carbonatkohlensäure.

C. Die halbgebundene oder Bicarbonatkohlensäure. Die Carbonate des Calciums, Magnesiums und Eisens sind an sich im Wasser nur sehr wenig löslich (z. B. CaCO_3 zu 20 mg im Liter), ihre Löslichkeit wird jedoch sehr erhöht, wenn noch weitere Mengen Kohlensäure zugegen sind. Man nimmt an, daß dabei Bicarbonate gebildet werden, z. B. nach der Formelgleichung:



Hierzu ist mithin die gleiche Menge Kohlensäure erforderlich, wie schon das Monocarbonat enthält. Die Menge der Bicarbonatkohlensäure ist also stets der gebundenen Kohlensäure gleich und braucht daher nicht besonders bestimmt zu werden.

Jedoch sind die Bicarbonate des Calciums, Magnesiums und Eisens im Wasser nur als im labilen Gleichgewicht vorhanden zu betrachten. Vor dem Zerfall in Monocarbonate und freie Kohlensäure werden sie dauernd nur bewahrt durch einen bestimmten Überschuß an Kohlensäure (also an „freier“ Kohlensäure über die Bicarbonatkohlensäure hinaus). Diese Menge bezeichnet

man als „zugehörige freie Kohlensäure“. Ihre Bestimmung fällt mit unter die bei der freien Kohlensäure bei A beschriebene.

Diejenigen Mengen zugehöriger Kohlensäure, die gerade ausreichen, um bestimmte Mengen von Calciumcarbonat vor der Zersetzung zu schützen, sind in der folgenden Tabelle angegeben.

Tabelle 38 zur Ermittlung der zugehörigen und der angreifenden (rostschutzhindernden) Kohlensäure aus der Carbonathärte und der freien Kohlensäure

Werden 100 ccm des Wassers verwendet, so ist: 1 ccm n/10 HCl (Methylorange) = 5 f° (französische Härtegrade) Carbonathärte. 1 ccm n/10 NaOH (Phenolphthalein) = 44 mg/Liter freie Kohlensäure. 1 ccm n/10 Na₂CO₃ (Phenolphthalein) = 22 mg/Liter freie Kohlensäure (1 f° = 1 cg/Liter = 10 mg/Liter CaCO₃). Freie Kohlensäure minus zugehöriger Kohlensäure = angreifende (rostschutzhindernde) Kohlensäure

Carbonathärte		In CaCO ₃ gebundene CO ₂ ²⁾ mg/Liter	Freie zugehörige CO ₂ mg/Liter	Carbonathärte		In CaCO ₃ gebundene CO ₂ ²⁾ mg/Liter	Freie zugehörige CO ₂ mg/Liter
f°	CaCO ₃ mg/Liter			f°	CaCO ₃ mg/Liter		
2	20	8,8	0 ¹⁾	24	240	105,6	30,15
3	30	13,2	0,2	25	250	110,0	35,0
4	40	17,6	0,4	26	260	114,4	40,05
5	50	22,0	0,6	27	270	118,8	45,45
6	60	26,4	0,8	28	280	123,2	51,35
7	70	30,8	1,0	29	290	127,6	57,5
8	80	35,2	1,4	30	300	132,0	63,95
9	90	39,6	1,75	31	310	136,4	70,65
10	100	44,0	2,3	32	320	140,8	77,7
11	110	48,4	2,8	33	330	145,2	85,3
12	120	52,8	3,55	34	340	149,6	92,8
13	130	57,2	4,25	35	350	154,0	101,0
14	140	61,6	5,1	36	360	158,4	109,3
15	150	66,0	6,3	37	370	162,8	118,1
16	160	70,4	7,65	38	380	167,2	127,0
17	170	74,8	9,2	39	390	171,6	136,2
18	180	79,2	11,15	40	400	176,0	145,9
19	190	83,6	13,4	41	410	180,4	155,4
20	200	88,0	15,9	42	420	184,8	165,1
21	210	92,4	18,9	43	430	189,2	174,8
22	220	96,8	22,2	44	440	193,6	184,8
23	230	101,2	26,1	45	450	198,0	195,1

Diese Tabelle gilt, streng genommen, nur für Wässer, die Magnesia Härte nicht enthalten. Ist die Magnesia Härte ungewöhnlich hoch im Verhältnis zur Kalkhärte, so besitzt die freie Kohlensäure erhöhtes Angriffsvermögen.

¹⁾ Löslichkeit des CaCO₃ in kohlensäurefreiem Wasser.

²⁾ Also die „Carbonatkohlensäure“ (S. 377) unter B.

Zieht man von der nach S. 376 unter A ermittelten freien Kohlensäure diejenige Menge ab, die der nach S. 378 unter A bestimmten Carbonathärte nach obiger Tabelle als „zugehörige Kohlensäure“ entspricht, so erhält man als Überschuß die „metallangreifende Kohlensäure“.

Beispiel. 100 ccm Brunnenwasser verbrauchten bis zur eben beginnenden Rötung des Phenolphthaleins 1,6 ccm n/10 Natronlauge, 1 Liter des Wassers enthält also $1,6 \times 4,4 \times 10 = 70,4$ mg freie Kohlensäure. Die Carbonathärte beanspruchte für 100 ccm Wasser 3,2 ccm n/10 Salzsäure, entsprechend 16 f^0 Carbonathärte oder 70,4 mg Carbonatkohlensäure.

Nach der Tabelle 38 sind bei dieser Menge nur 7,65 mg freie Kohlensäure im Liter als „zugehörige Kohlensäure“ erforderlich, um das Calciumcarbonat in Lösung zu halten. Mithin bildet der vorhandene Überschuß von $70,4 - 7,65 =$ rund 65 mg/Liter den „metallangreifenden“ Teil der freien Kohlensäure, und das Wasser wird somit Eisen- und Bleirohre stark angreifen.

Für die Wirkung der angreifenden Kohlensäure auf Mörtel (Calciumcarbonat) ist zu berücksichtigen, daß die freie Kohlensäure dabei um so viel abnimmt, wie die Bicarbonatkohlensäure zunimmt, und daß außerdem das neu entstandene Calciumbicarbonat noch weitere freie Kohlensäure als zugehörige beansprucht. Die angreifende Wirkung ist also meistens bedeutend geringer auf Mörtel als auf Metalle, jedoch würde ihre Berechnung so verwickelt werden, daß man sie zweckmäßig durch die Ermittlung an einer Kurventafel ersetzt. Die Kurve entspricht der Zahlentabelle 38 und kann auf Millimeterpapier gedruckt bezogen werden¹⁾; eine Gebrauchsanweisung wird beigegeben.

Nach einer neueren Veröffentlichung nennt Tillmans, von dem die Tabelle herrührt²⁾, die angreifende Kohlensäure nunmehr „rostschutzverhindernde Kohlensäure“, weil Wasser, in denen sie enthalten ist, die Ablagerung von Carbonaten in den eisernen Leitungsrohren, die das Metall bedecken und dadurch einen Schutz gegen das Rosten gewähren, nicht entstehen lassen oder allmählich auflösen und dann das Metall angreifen.

Aus dem Verhalten der Bicarbonate des Calciums, Magnesiums und Eisens gegen Kohlensäure geht schon hervor, daß diese Salze im trockenen Zustande nicht zu bestehen vermögen, und man nimmt ihre Anwesenheit im Wasser nur deswegen an, weil die Bicarbonate der Alkalien (ihre nächsten chemischen Verwandten) in Kristallen erhältlich sind.

¹⁾ Sie wird vom Hygienischen Institut der Universität Frankfurt a. M. für 3,50 RM geliefert. Wegen ihrer Größe kann sie in diesem Buch nicht abgedruckt werden.

²⁾ J. Tillmans und O. Heublein, Über die kohlen-sauren Kalk angreifende Kohlensäure der natürlichen Wässer. Gesundheits-Ing. 35, 669 (1912).

F. Bestimmung der Härte

Als „Härte“ des Wassers bezeichnet man seinen Gehalt an Calcium-, Magnesium- und Eisensalzen. Da Eisen gewöhnlich nur in verhältnismäßig geringen Mengen vorhanden ist, pflegt man es im Ausdruck für die Härte zu übergehen und nur von Kalk- und Magnesia Härte zu sprechen. (Jedoch wird die Eisenhärte im folgenden mitgemessen.)

Als „Gesamthärte“ gilt der gesamte Gehalt des Wassers an Calcium- und Magnesiumsalzen, gleichgültig, an welche Säuren diese Erdalkalimetalle gebunden sind. „Carbonathärte“ ist der Gehalt an Bicarbonaten des Calciums und Magnesiums. Ist diese geringer als die Gesamthärte, so bezeichnet man den verbleibenden Rest als „Sulfathärte“, weil in der Regel so viel Schwefelsäure in dem Wasser vorhanden ist, daß sie den Rest der Erdalkalimetalle zu binden vermag. (Genauer ist die Bezeichnung „Nicht-carbonathärte“.)

Als veraltet können heute die Bezeichnungen „vorübergehende“ und „bleibende“ Härte gelten. Sie beziehen sich auf den Anteil der Gesamthärte, der bei längerem Kochen des Wassers unter Ersatz des Verdampften ausgeschieden wird, und denjenigen, der in Lösung bleibt. Bis auf gewisse Unterschiede decken sie sich mit der Carbonathärte und der Sulfathärte.

1. Bestimmung der Carbonathärte

Diese Bestimmung ist im Wesen gleich der Bestimmung der Carbonatkohlensäure, S. 377, da es sich in beiden Fällen um dieselben Stoffe, nämlich die Carbonate, handelt. Ein Unterschied tritt nur dann hervor, wenn mehr Carbonate als Gesamthärte vorhanden sind. Dies ist ein Zeichen für die Anwesenheit von Alkalicarbonaten. Wegen Umrechnung der verbrauchten Kubikzentimeter $n/10$ Salzsäure auf „Härtegrade“ sei auf den folgenden Abschnitt, S. 383 verwiesen.

2. Bestimmung der Gesamthärte

Man bedient sich dazu verschiedener Verfahren.

1. Mit Seifenlösung nach Boutron und Boudet

Man verwendet zu dieser Bestimmung am zweckmäßigsten die Flüssigkeit in den 100-ccm-Kölbchen, die von der Bestimmung der freien Kohlensäure herrührt (s. S. 376). Nachdem man sich durch Vermischen einer kleinen Probe Wasser mit Ammonoxalatlösung überzeugt hat, ob viel oder wenig Kalksalze in dem Wasser enthalten sind, mißt man in die nebenstehend abgebildete Schüttelflasche (Abb. 116) 10, 20, 30 oder 40 ccm des mit Natronlauge und Phenolphthalein geprüften Wassers ab und verdünnt gegebenenfalls

auf 40 ccm¹⁾. Zur Messung dient eine Auflösung von reiner Kaliseife in Alkohol²⁾, die so eingestellt ist, daß ein Teilstrich an der abgebildeten kleinen Bürette (Abb. 117) einem „französischen Härtegrad“ entspricht. Darunter versteht man einen Gehalt von $1 \text{ cg} = 10 \text{ mg CaCO}_3$ im Liter Wasser. Auch diejenigen Anteile des Calciums, die nicht als Carbonat im Wasser enthalten



Abb. 116
Schüttelflasche zur Härtebestimmung
nach Boutron und Boudet

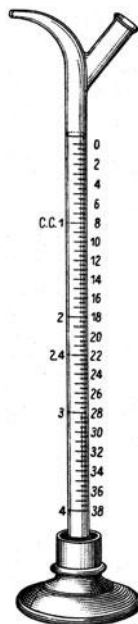


Abb. 117
Bürette für Seifenlösung
nach Boutron und Boudet

sind, sowie die Magnesiumsalze werden vorläufig nur als „Härtegrade“ gemeinsam bestimmt und berechnet. Sie werden also ausgedrückt durch die chemisch gleichwertige Menge Calciumcarbonat. Der Vorteil dieser Maßnahme ergibt sich später.

Um die richtige Stärke der Seifenlösung festzustellen, bedient man sich zur Titerstellung einer Lösung von Chlorbarium in destilliertem Wasser, die zweckmäßig 22 französische Härtegrade (abgekürzt: 22 f^o) besitzt. Da

¹⁾ Ist viel Natronlauge für die freie Kohlensäure erforderlich gewesen, so muß man einen entsprechenden Zuschlag für die Härte berechnen, z. B. bei 5 ccm wurden 100 ccm Wasser zu 105 ccm verdünnt, mithin erhöht man die gefundenen Härtegrade im Verhältnis von 100 : 105 usw.

²⁾ Da die Herstellung einer dauernd klar bleibenden Seifenlösung Schwierigkeiten zu bereiten pflegt, bezieht man sie am besten von geeigneten Firmen z. B. Schering-Kahlbaum in Berlin.

$\text{CaCO}_3 : \text{BaCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} = 100 : 244$ und $22 f^\circ = 220 \text{ mg CaCO}_3$ im Liter sind, so muß man $220 \times \frac{244}{100} = 537 \text{ mg}$ kristallisiertes Chlorbarium zum Liter auflösen. Füllt man 40 cem dieser Flüssigkeit in die Schüttelflasche, so müssen dafür 22 Teilstriche Seifenlösung verbraucht werden.

Die Messung beruht darauf, daß Erdalkalisalze mit der Kaliseife unlösliche, nicht schaubildende Niederschläge (Kalk- und Magnesiaseife, bei der Titerstellung Barytseife) bilden. Sobald die Härtebildner vollständig ausgefällt sind, erzeugt ein kleiner Überschuß der Seifenlösung bei kräftigem Schütteln der Mischung dichten, feinblasigen und stundenlang stehenbleibenden Schaum; diese Erscheinung zeigt somit das Ende der Messung an. Vorher entsteht zwar beim Schütteln auch etwas Schaum, doch verschwindet er wieder nach kurzer Zeit. Um den erforderlichen Überschuß an Seife gleich außer Anrechnung zu lassen, ist über dem Nullstrich der kleinen Bürette noch eine Ringmarke angebracht, und bis zu dieser füllt man jedesmal die Seifenlösung auf.

Verwendet man die gegen Phenolphthalein neutral gemachte Wasserprobe, so verläuft die Härtemessung wie folgt: Man fügt nur kleine Mengen von der Seifenlösung, höchstens $5 f^\circ$ entsprechend, auf einmal hinzu und schüttelt jedesmal kräftig durch. An der Einfallstelle zeigt sich eine Rötung, sie verschwindet aber sofort bei dem Mischen. Nach weiterem Zusatz bleibt endlich eine schwache Rosafarbe bestehen, kurz danach verschwindet der Schaum langsam, und nach wenigen Tropfen überhaupt nicht mehr. Ist hierbei die Rötung immer noch schwach geblieben, so hat man nicht das Ende der Messung, sondern die „Kalkgrenze“ erreicht. Es ist nämlich ein Vorteil der Boutron- und Boudetschen Lösung gegenüber verdünnteren Seifenlösungen (z. B. nach Clark), daß man bei einiger Übung nicht allein die Gesamthärte, sondern auch ziemlich sicher die Kalkhärte für sich mit Hilfe der angegebenen Erscheinung zu ermitteln vermag. Man schreibt also die an der Bürette abgelesenen Härtegrade als Kalkhärte an.

Alsdann fährt man vorsichtig mit dem Zusatz von Seifenlösung fort. Das Wasser rötet sich nun stärker, aber der Schaum wird wieder großblasig und verschwindet sehr schnell nach dem Schütteln. Man ist jetzt im Bereich der Magnesiahärte, und da diese bedeutend geringer als die Kalkhärte zu sein pflegt, muß man langsam vorschreiten. Alsdann ist das Ende der Messung bei deutlicher Rotfärbung des Gemisches an dauerhafter, reichlicher und feinblasiger Schaumbildung mit Sicherheit zu erkennen.

Wässer mit erheblichem Eisengehalt erzeugen eine bräunliche Färbung, weil sich in der Regel schon bei der Messung der freien Kohlensäure mit Natronlauge etwas Eisenoxydhydrat auszuscheiden beginnt. Man pflegt jedoch bei der Härtebestimmung auf das Eisen keine Rücksicht zu nehmen, weil der Eisengehalt kaum einen hierfür wesentlichen Betrag erreicht.

Nach der Messung ist die Schüttelflasche sofort zu reinigen, damit die unlöslichen Seifen sich nicht am Glase festsetzen.

Außer den an der kleinen Bürette abzulesenden französischen Härtegraden gibt es noch deutsche und englische. Die deutschen bedeuten Zentigramm Calciumoxyd (CaO) im Liter, die englischen Grain (1 g = 0,0648 g) Calciumcarbonat in einer Gallone (= 4,544 Liter) Wasser. Das Verhältnis dieser verschiedenen Härtegrade zueinander ist demnach wie folgt:

Härtegrade

Deutsche	Englische	Französische
1 <i>d</i> ^o	1,25 <i>e</i> ^o	1,79 <i>f</i> ^o
0,8	1	1,43
0,56	0,7	1

Man rechnet am zweckmäßigsten mit französischen Härtegraden, weil sie eine einfache Beziehung zur Normallösung haben. Da nämlich das Molekulargewicht des Calciumcarbonats gleich 100, sein Wirkungsgewicht wegen der Zweiwertigkeit des Calciums = 50 ist, so entsprechen 50 mg CaCO₃ im Liter (= 5 *f*^o Härte) einem Kubikzentimeter Normalsalzsäure, oder, was dasselbe ist, 5 mg CaCO₃ in 100 ccm Wasser einem Kubikzentimeter n/10 Salzsäure.

Man braucht also z. B. bei der Messung der Carbonathärte (S. 380) die für 100 ccm Wasser verbrauchten Kubikzentimeter n/10 Salzsäure nur fünfmal zu nehmen, um die entsprechenden französischen Härtegrade zu berechnen.

Der einfacheren Übersicht wegen gibt man auch die Magnesia Härte, ferner die Sulfathärte in französischen Härtegraden an, d. h. also, man drückt sie durch die chemisch gleichwertige Menge Calciumcarbonat aus. Man kann dies durchführen, weil es sich bei der Benutzung des Wassers in der Fabrik usw. nicht um das Gewicht der Härtebildner, sondern nur um ihren Wirkungswert handelt.

Noch zweckmäßiger würde es sein, das allgemeine Maß für den chemischen Wirkungswert, die Normallösung, als Grundlage zu wählen, wie auch bereits vorgeschlagen worden ist¹⁾.

Ist die Gesamthärte des Wassers höher als 30 *f*^o, so verwendet man je nach ihrem Betrage nur 30, 20 oder 10 ccm Wasser unter Verdünnen auf 40 ccm mit destilliertem Wasser, welches man vorher ebenfalls mit Phenolphthalein und n/10 Natronlauge bis zur eben beginnenden Rosafärbung versetzt hat. (Dies darf nicht versäumt werden, weil das destillierte Wasser fast immer freie Kohlensäure enthält, die den richtigen Farbumschlag mit der Seifenlösung stören würde.) Die Ablesung an der Bürette muß entsprechend der vorgenommenen Verdünnung umgerechnet werden, da die Teilung sich auf 40 ccm des ursprünglichen Wassers bezieht.

¹⁾ Zeitschr. f. analyt. Chem. 1906, S. 210.

2. Mit Seifenlösung nach Pellet

Will man zur Härtebestimmung im Wasser die Seifenlösung benutzen, die zur Bestimmung des Kalkes in Zuckerlösungen dient (S. 229), so muß man ebenso verfahren, wie dort angegeben ist.

Da 10 ccm der Pelletschen Seifenlösung 1 cg Kalk (CaO) anzeigen und 1 cg CaO im Liter Wasser = 1 d° (deutscher Härtegrad) ist, so gilt für 100 ccm zur Messung benutzten Wassers:

$$1 \text{ ccm Pelletsche Seifenlösung} = \text{rund } 1 d^{\circ} (= 1,79 f^{\circ}).$$

Zur genaueren Bestimmung der Härtegrade muß man sich auch hier der auf S. 231 angegebenen Tabelle bedienen.

3. Mit n/10 Kaliumpalmitatlösung nach Blacher¹⁾

Wenn man zur Ermittlung der Carbonathärte (s. S. 380) 100 ccm Wasser mit n/10 Salzsäure und Methylorange gemessen hat und darauf die Kohlensäure durch Aufkochen austreibt, so kann man die Gesamthärte mit einer n/10 Kaliumpalmitatlösung messen. Diese erzeugt ebenfalls Kalk- und Magnesiaseife, doch wird zugesetztes Phenolphthalein erst gerötet, wenn sämtliche Härtebildner ausgefällt sind. Man füllt also eine Bürette mit der Palmitatlösung und läßt diese unter Umschwenken so lange zu der in einem Kölbchen enthaltenen erkalteten Probe laufen, bis sich eben eine Rötung zeigt. Auf Schaumbildung kommt es also hierbei nicht an. Die verbrauchten Kubikzentimeter Seifenlösung fünfmal genommen ergeben die Gesamthärte des Wassers in französischen Graden.

Das Verfahren ist bequem und genau, jedoch durch den hohen Preis der Alkohol und Glycerin enthaltenden Palmitatlösung in der Anwendung beschränkt. Man bezieht die Lösung von einer der bekannten Firmen.

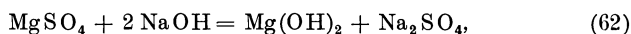
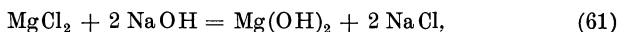
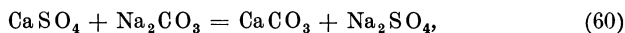
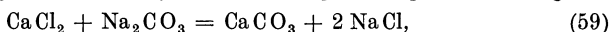
4. Mit Natriumhydrat-Carbonatlösung nach Wartha-Pfeifer²⁾

Eine Mischung gleicher Raumteile n/10 Natriumcarbonatlösung und n/10 Natronlauge (sogenannte Warthalösung) fällt beim Kochen mit Wasser dessen gesamte Härtebildner aus. Man geht auch hier von dem mit n/10 Salzsäure und Methylorange neutral gemachten und durch Kochen von der Kohlensäure befreiten Wasser aus, fügt die Hälfte der angewandten Wassermenge an Warthalösung hinzu (zweckmäßig 50 ccm auf 100 ccm Wasser), kocht abermals auf und ergänzt nach dem Abkühlen auf 20° und Umfüllen in einen Meßkolben mit destilliertem Wasser zu 200 ccm. Man schüttelt um, filtriert und bestimmt in 100 ccm des Filtrates die übriggebliebene Alkalität mit n/10 Salzsäure.

¹⁾ Chem.-Ztg. 1913, S. 56.

²⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, S. 193; Zeitschr. f. analyt. Chem. 44, 572.

Da die Umsetzung nach den folgenden Formelgleichungen vor sich geht:



und sowohl CaCO_3 wie Mg(OH)_2 als unlösliche Niederschläge auf dem Filter bleiben, so entspricht die Abnahme der Alkalität des Filtrates der Gesamthärte des Wassers¹⁾.

Beispiel. 100 ccm neutral gemachtes Wasser wurden mit 50,00 ccm Warthalösung zu 200 ccm aufgefüllt und von dem Filtrat 100 ccm mit n/10 Salzsäure und Methylorange zurückgemessen.

25 ccm Warthalösung entsprachen 25,3 ccm n/10 HCl

100 ccm Filtrat (= 25 ccm Warthalösung) ver-

brauchten 20,2 „ n/10 HCl

mithin entsprachen 100/2 ccm Wasser 5,1 ccm n/10 HCl

also 100 ccm Wasser = $10,2 \times 5 = 51 f^0$ Gesamthärte.

Dieses Verfahren eignet sich besonders für sehr harte Wässer. Es muß stets ein so großer Überschuß an Warthalösung zugesetzt werden, daß mindestens die Hälfte ihrer Alkalität unverbraucht bleibt.

Zusammenstellung der Härtebestimmungen

Es sei gefunden:

1. 20 ccm Wasser verbrauchten, nach Boutron und Boudet gemessen, 24 Teilstriche Seifenlösung, mithin 40 ccm Wasser
 $= 2 \times 24 =$ Gesamthärte $48 f^0 = 26,9 d^0$
2. 100 ccm Wasser verbrauchten 5,8 ccm n/10 HCl, mithin
 $5 \times 5,8 =$ Carbonathärte $29 f^0 = 16,3 d^0$
 folglich Sulfathärte $19 f^0 = 10,6 d^0$

Die vorübergehende Härte dieses Wassers wird ungefähr $27 f^0 = 15 d^0$, die bleibende Härte $21 f^0 = 12 d^0$ betragen.

G. Bestimmung der Kalkhärte

Eine angenäherte, bei genügender Übung zuverlässige Beurteilung der Kalkhärte läßt sich auf die Messung mit Seifenlösung nach Boutron und Boudet gründen, wie S. 382 erwähnt ist.

¹⁾ Man sollte erwarten, daß die Löslichkeit des Calciumcarbonats (20 mg/Liter $\text{CaCO}_3 = 2 f^0$) hierbei Anlaß gäbe, die Gesamthärte zu niedrig zu finden. Die Erfahrung zeigt jedoch, daß dies nicht der Fall ist. Magnesiumhydroxyd ist in Wasser fast völlig unlöslich. Der geringe Raum, den der ausgefallte Niederschlag innerhalb der 200 ccm einnimmt, wird bei der Berechnung nicht berücksichtigt.

Wissenschaftlich genau ist die Fällung des Kalkes mit Ammoniumoxalat. Der Niederschlag von Calciumoxalat kann nach dem Auswaschen mit destilliertem Wasser und Glühen gewogen oder auch im ausgewaschenen Zustande mit $n/10$ Kaliumpermanganatlösung gemessen werden.

1. Gewichtsbestimmung. Eine abgemessene Menge klar gefiltertes Wasser (100 bis 500 ccm; sehr weiche Wässer dampft man mit etwas Salzsäure ein) werden mit einem kleinen Überschuß von Ammoniumoxalatlösung und etwas Ammoniak bis zur deutlich alkalischen Beschaffenheit (Geruch!) versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt, bis die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit ganz klar geworden ist. Dann gießt man sie auf ein aschenfreies Filter von dichtem Papier, wäscht mit heißem Wasser aus, verascht das Filter in einem Platintiegel und glüht den Rückstand, bis das Gewicht nicht mehr abnimmt. Er besteht aus Calciumoxyd (CaO) und gibt somit ohne Umrechnung den Kalkgehalt des Wassers an.

2. Messung mit $n/10$ Kaliumpermanganatlösung

a) Der Niederschlag wird mit Wasser vom Filter in ein weithalsiges Kölbchen gespritzt, mit etwa 50 ccm 6 n Schwefelsäure auf 60 bis 70° erwärmt und bis zur bleibenden schwachen Rötung mit der Permanganatlösung aus einer Bürette versetzt. Die verbrauchten Kubikzentimeter, auf 100 ccm Wasser berechnet und fünffach genommen, geben die Kalkhärte in französischen Graden an.

b) Man vermischt eine bestimmte Menge des Wassers mit einer genau abgemessenen Menge Ammoniumoxalatlösung und etwas Ammoniak, füllt z. B. zu 200 ccm auf, setzt etwas trockene gereinigte Kieselgur zu und filtert. Von dem klaren Filtrat wird ein bestimmter Teil mit 50 ccm 6 n Schwefelsäure erwärmt und mit Permanganatlösung gemessen.

Beispiel.

a) 20,00 ccm Ammoniumoxalatlösung	verbrauchten an	
$n/10 \text{ KMnO}_4$	25,3 ccm
b) 100 ccm Wasser + 20,00 ccm Oxalat	zu 200 aufgefüllt;	
150 ccm Filtrat davon	verbrauchten 16,0 ccm Per-	
manat, folglich 200 ccm	21,3 ccm
100 ccm Wasser entsprechen also	4,0 ccm

und die Kalkhärte beträgt $4,0 \times 5 = 20 \text{ }^\circ$.

Der geringe Raum, den der Niederschlag von Calciumoxalat einnimmt, wird vernachlässigt.

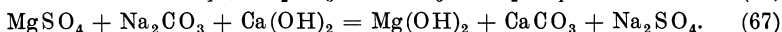
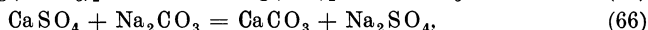
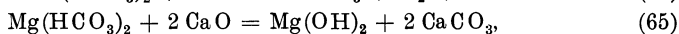
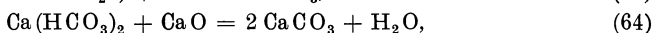
H. Bestimmung der Magnesiahärte

In den meisten natürlichen Wässern ist die Magnesiahärte erheblich geringer als die Kalkhärte. Da die Bestimmung sich nicht in kurzer Zeit ausführen läßt, berechnet man in der Regel den Unterschied zwischen der Gesamthärte und der Kalkhärte als Magnesiahärte. Für die gewöhnlichen Zwecke ist dieses Auskunftsmittel in Zuckerfabriken ausreichend.

I. Bestimmung der Zusätze für die Weichmachung des Kesselspeisewassers

Während der Rübenverarbeitung wird in Zuckerfabriken das durch Abkühlen des Dampfes und des Brüdens gewonnene Dampf- wasser (Kondens- wasser) zum Speisen der Kessel benutzt. Es bedarf als destilliertes Wasser keiner Vorbehandlung.

Zu anderen Zeiten wird meistens die Entfernung des größten Teiles der „Kesselsteinbildner“, nämlich des Kalkes und der Magnesia, vor dem Eintritt des Speisewassers in die Kessel erforderlich sein. Zu dieser „Weichmachung“ dienen Zusätze von Kalk und Soda. Sie wirken nach den folgenden Formelgleichungen:



Aus den Härtegraden lassen sich zwar annähernd die Mengen Kalk und Soda berechnen, die zum Weichmachen des Speisewassers erforderlich sind, doch erlangt man Sicherheit nur durch Ausführung des Enthärteverfahrens im kleinen. Diese wird in Tastversuchen mit je 100 ccm des Rohwassers durchgeführt.

Man bereitet dazu:

1. Gesättigtes Kalkwasser durch Schütteln frisch gelöschten Kalkes mit dem Rohwasser (etwa 10 g Kalkpulver mit 250 ccm Wasser) und Filtern. Von dem klaren Filtrat müssen 10,0 ccm mindestens 4 ccm n/10 Salzsäure bis zur Entfärbung von Phenolphthalein verbrauchen. Man fängt das Kalkwasser in einem schmalen, hohen Gefäß, z. B. einem Meßzylinder, auf, damit die Oberfläche möglichst klein ist, weil die Kohlensäure der Luft Trübung und Ausfallen von Calciumcarbonat bewirkt. Die benötigten Mengen entnimmt man mit einer Teilpipette vom Boden des Zylinders.

2. n/2 Natriumcarbonatlösung durch Auflösen von 27 bis 27,5 g reinem wasserfreiem Natriumcarbonat zu 1000 ccm und Verdünnen dieser in der Regel etwas zu starken Lösung, bis 10,00 ccm genau 50,0 ccm n/10 Salzsäure bei der Messung mit Methylorange entsprechen.

Man setzt nun zu 100 ccm Rohwasser so viel Kubikzentimeter Kalkwasser, wie der $\frac{\text{Carbonathärte} + \text{Magnesiahärte}}{2}$, beides in f° ausgedrückt, entspricht

und noch 2 bis 3 ccm Kalkwasser mehr, erwärmt das Gemisch schnell auf 80° (Thermometer in der Flüssigkeit!) und gießt es sofort auf ein Filter. Von dem Filtrat sollen 50 ccm sich mit Phenolphthalein stark röten und mindestens 1 ccm n/10 Salzsäure bis zur Entfärbung verbrauchen; andernfalls muß der Versuch mit erhöhtem Zusatz von Kalkwasser wiederholt werden.

¹⁾ Soweit das Rohwasser freie Kohlensäure enthält und diese nicht schon durch Vorwärmen ausgetrieben ist, wird sie durch den zugesetzten Kalk als Calciumcarbonat ausgefällt.

Hat man dies erreicht, so vermischt man 100 ccm Rohwasser mit der als ausreichend ermittelten Menge Kalkwasser und außerdem mit Sodalösung entsprechend $\frac{\text{Sulfathärte} + \text{Mg}(\text{HCO}_3)_2\text{-Härte}}{25}$, ebenfalls in f° ausgedrückt.

Da hierzu in der Regel nur kleine Mengen der Sodalösung erforderlich sind, mißt man sie mit einer geeichten 5-ccm-Teilpipette ab, die noch mindestens 0,05 ccm abschätzen läßt. Die auf 80° erhitzte Mischung wird gefiltert und das klare Filtrat bis zum 40-ccm-Strich in eine Boutronsche Schüttelflasche gefüllt. Phenolphthalein muß von der Flüssigkeit deutlich gerötet werden, sonst ist der Zusatz von Soda bei einem neuen Ansatz zu erhöhen.

Diese 40 ccm sollen 0,25 ccm n/10 Salzsäure bis zur Entfärbung des Phenolphthaleins und weiter ebensoviel bis zum Umschlag von Methylorange verbrauchen. Ist die Alkalität gegen Phenolphthalein höher, so muß der Zusatz von Kalkwasser, ist sie gegen Methylorange höher, der Zusatz von Natriumcarbonat vermindert werden.

Hat man die genannten Alkalitäten erreicht, so werden die benutzten 40 ccm Filtrat wieder bis zur schwachen Rötung des Phenolphthaleins mit n/10 Natronlauge und dann mit der Boutron- und Boudetschen Seifenlösung bis zur Schaumbildung versetzt. Die Resthärte soll höchstens 5 f° betragen. Ist sie bei gleichen Alkalitäten gegen Phenolphthalein und Methylorange höher, so müssen beide Zusätze erhöht werden.

Man bedient sich zum Erwärmen des Gemisches zweckmäßig kleiner Porzellankasserollen mit Stiel und Ausguß und gebraucht ein kurzes Thermometer zum Umrühren. Nach einiger Übung genügen wenige Versuche, um das Ziel zu erreichen. Die für etwa 1 cbm Rohwasser erforderlichen Zusätze in Gramm werden berechnet, indem man die ermittelten Kubikzentimeter Kalkwasser mit 15, die der Sodalösung mit 273 vervielfältigt. Hierbei ist angenommen, daß der gebrannte Kalk nur 80% seines Gewichtes an CaO in Lösung liefert und die kalzinierte Soda 96 bis 98% Reingehalt besitzt.

Tabelle 39 für den Sodaverbrauch bei der Enthärtung von Wasser
1 ccm n/2 Na₂CO₃ enthält 26,5 mg chemisch reines Natriumcarbonat, entsprechend 27,35 mg 97%iger Soda, mithin bedeutet:

0,1 ccm n/2 Na ₂ CO ₃ auf 100 ccm Wasser	27,3 g Soda auf 1 cbm
0,2 „ n/2 Na ₂ CO ₃ „ 100 „ „	54,7 g „ „ 1 „
0,3 „ n/2 Na ₂ CO ₃ „ 100 „ „	82,0 g „ „ 1 „
0,4 „ n/2 Na ₂ CO ₃ „ 100 „ „	109,4 g „ „ 1 „
0,5 „ n/2 Na ₂ CO ₃ „ 100 „ „	136,7 g „ „ 1 „
0,6 „ n/2 Na ₂ CO ₃ „ 100 „ „	164,1 g „ „ 1 „
0,7 „ n/2 Na ₂ CO ₃ „ 100 „ „	191,4 g „ „ 1 „
0,8 „ n/2 Na ₂ CO ₃ „ 100 „ „	218,8 g „ „ 1 „
0,9 „ n/2 Na ₂ CO ₃ „ 100 „ „	246,1 g „ „ 1 „
1,0 „ n/2 Na ₂ CO ₃ „ 100 „ „	273,5 g „ „ 1 „

Beispiel. 100 ccm Rohwasser wurden durch 10,5 ccm Kalkwasser und 0,46 ccm Sodalösung auf eine Alkalität von 0,25 ccm n/10 Salzsäure für Phenol-

phthalein + 0,25 ccm n/10 Salzsäure für Methylorange für 40 ccm gebracht und zeigten mit Seifenlösung eine Resthärte von 4,5 f° . Die nötigen Zusätze sind danach

$$10,5 \times 15 = 157 \text{ g } 80\% \text{ iger gebrannter Weißkalk und } 0,46 \times 273 = 125 \text{ g } \\ 96 \text{ bis } 98\% \text{ ige kalzinierte Soda.}$$

Da das Kalkwasser ebenfalls aus dem Rohwasser hergestellt ist, so beziehen sich die berechneten Mengen nicht auf 1 ccm, sondern auf 1,105 ccm, entsprechend 100 ccm Rohwasser + 10,5 ccm Kalkwasser. Die Sodalösung wird im großen viel stärker hergestellt, als es für diese Versuche im Laboratorium möglich ist, so daß der geringe Raum, den sie einnimmt, für die obige Berechnung nicht in Betracht kommt.

K. Bestimmung der Schwefelsäure

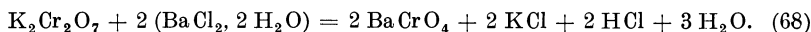
In den meisten Fällen genügt es, durch Vermischen einer Probe des Wassers mit etwas Chlorbariumlösung und einigen Tropfen 6 n Salzsäure aus der Stärke der entstehenden Trübung, die von schwefelsaurem Barium herrührt, festzustellen, ob viel oder wenig Schwefelsäure zugegen ist. Ein Urteil hierüber muß man sich durch Vergleichung mit stark verdünnter Schwefelsäure von bekanntem Gehalt zu bilden suchen, bis man genügende Übung erworben hat. 1 ccm n/10 Schwefelsäure zu 100 ccm mit destilliertem Wasser verdünnt gibt eine Flüssigkeit, die ebensoviel Schwefelsäure enthält wie Wasser von 5 f° Sulfathärte.

Genaue Bestimmungen erfordern meistens Eindampfen des Rohwassers (500 bis 1000 ccm, unter schwachem Ansäuern mit Salzsäure) auf etwa 150 ccm. Zu der heißen klaren Flüssigkeit setzt man tropfenweise eine mit Salzsäure angesäuerte Chlorbariumlösung (etwa 5 g Chlorbarium und 5 ccm 6 n Salzsäure in 100 ccm) unter stetem Umschwenken und mit jedesmaligen Pausen von $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Minute. Man hält dabei die Flüssigkeit auf dem siedenden Wasserbade möglichst heiß. Die beendigte Ausfällung erkennt man daran, daß der Niederschlag sich schnell absetzt und die Flüssigkeit in ein bis zwei Minuten klar wird. Man läßt langsam erkalten, fügt dann noch 5 ccm Bariumchloridlösung unter Umschwenken hinzu und gießt die Mischung nach einer bis zwei Stunden auf ein kleines dichtes Filter von aschenfreiem Papier. Sollte sie anfangs trübe durchlaufen, so bringt man sie wieder auf das Filter zurück, bis das Filtrat klar ist. Man wäscht den Niederschlag von Bariumsulfat zuerst im Fällungsgefäß, dann auf dem Filter mit heißem Wasser aus, bis das Filtrat keine Trübung mit Silberlösung mehr zeigt, bringt das feuchte Filter in einen Porzellan- oder Platintiegel und erhitzt mit kleiner Flamme, bis das Papier verascht ist. Alsdann glüht man das Bariumsulfat und wägt es schließlich. Zur Umrechnung auf SO_3 dient die Zahl 0,843. Um die Sulfathärte in französischen Graden zu ermitteln, ist zu erwägen, daß die Molekelgewichte $\text{CaCO}_3 = 100$ und $\text{BaSO}_4 = 233$ einander entsprechen, somit 23,3 mg BaSO_4 auf 1 Liter Wasser einem Grad Sulfathärte entsprechen.

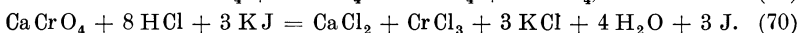
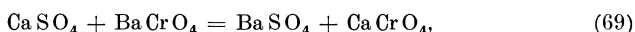
Beispiel. 300 ccm Wasser lieferten 0,1243 g BaSO₄; dies entspricht $\frac{124,3}{23,8} = 5,35 \text{ } f^{\circ}$, auf 1000 ccm berechnet. Da nur 300 ccm verwendet wurden,

beträgt die Sulfathärte $5,35 \times \frac{1000}{300} = 17,8 \text{ } f^{\circ}$.

Ohne Eindampfen kann man selbst geringe Mengen Schwefelsäure mittels einer Auflösung von Bariumchromat in Salzsäure bestimmen. Man wägt gleichwertige Mengen, z. B. 2,942 g Kaliumdichromat und 4,888 g kristallisiertes Bariumchlorid, ab, löst sie getrennt in Wasser auf, vermischt diese Lösungen restlos und fügt so viel 6 n Salzsäure hinzu, daß der entstandene Niederschlag von Bariumchromat sich völlig wieder auflöst. Alsdann verdünnt man zu 100 ccm.



In einem 200-ccm-Meßkolben vermischt man 100 ccm der Wasserprobe mit 5 bis 10 ccm dieser Flüssigkeit, läßt unter wiederholtem Umschütteln eine Stunde stehen, übersättigt dann schwach mit Ammoniak (leicht erkennbar am Ablassen der gelben Farbe), füllt zur Marke auf und filtert. Zu 100 ccm des völlig klaren Filtrates setzt man 1 g Jodkalium und etwa 10 ccm 6 n Salzsäure. Das hierdurch ausgeschiedene Jod mißt man mit Thiosulfatlösung und Stärke als Anzeiger. Die Umsetzung geht nach den folgenden Formelgleichungen vor sich:



Für 1 Mol SO₃' werden also drei Atome J' frei, mithin ist die verbrauchte Thiosulfatlösung nur mit zwei Drittel ihres gewöhnlichen Wirkungswertes anzurechnen.

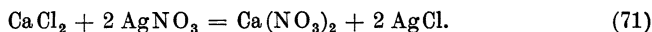
Beispiel. 100 ccm des Filtrates = 50 ccm der Wasserprobe verbrauchten 3,3 ccm n/10 Thiosulfatlösung. Mithin enthalten 100 ccm des Wassers $3,3 \times 2 \times \frac{2}{3} = 4,4$ ccm n/10 Schwefelsäure entsprechend $4,4 \times 5 = 22 \text{ } f^{\circ}$ Sulfathärte.

L. Bestimmung des „gebundenen Chlors“ (der Chloride)

Vielfach genügt es, durch Vermischen einer Probe des Wassers mit etwas Silbernitratlösung und einigen Tropfen verdünnter Salpetersäure aus der Stärke der entstehenden Trübung oder Fällung von Chlorsilber festzustellen, ob viel oder wenig Chloride zugegen sind.

Die genaue Messung des Chlorgehaltes dient jedoch als bequemes Mittel, um z. B. die „Eindickung“ des Wassers in den Dampfkesseln im Vergleich zu dem Speisewasser festzustellen, dessen Chlorgehalt man dann natürlich auch genau kennen muß. Eine passend gewählte Wassermenge wird in einer Porzellanschale mit etwas zerriebenem gelben Kaliumchromat (K₂CrO₄) versetzt und mit n/10 Silbernitratlösung gemessen, bis die braune Färbung des

vorübergehend entstehenden Silberchromats beim Umrühren mit einem Glasstabe nicht mehr verschwindet.



Ist der Verbrauch an Silberlösung höher als 10 ccm, so muß man die ausgeschiedenen Flocken von Chlorsilber zum Schluß stark durchrühren, weil sie etwas Chlorid einschließen.

Das Ergebnis pflegt man als „Chlor (gebunden)“ in mg/Liter anzugeben. 1 ccm n/10 Silbernitratlösung entspricht 3,55 mg Chlor. In Härtegraden drückt man das Ergebnis wie immer dadurch aus, daß man die für 100 ccm verbrauchten Kubikzentimeter n/10 Lösung mit 5 vervielfältigt¹⁾.

Beispiel. 200 ccm Wasser erforderten 3,25 ccm Silberlösung; mithin sind im Liter $3,25 \times 3,55 \times \frac{1000}{200} = 57,7$ mg gebundenes Chlor enthalten, was $\frac{3,25}{2} \times 5 = 8,1$ f° Härte entspricht.

In Wasserproben, die Methylorange röten (also sauer sind), rührt man kleine Mengen Calciumcarbonat ein, bis die Röte verschwindet, bevor man sie mit Silberlösung mißt; ein Überschuß ist unschädlich. Auch eisenhaltige Wässer können auf diese Weise geklärt und durch Filtern farblos gemacht werden.

Wasserproben, die Phenolphthalein röten (also alkalisch sind), müssen tropfenweise mit stark verdünnter Essigsäure bis zur Entfärbung versetzt werden. (Ebenso muß man alkalische Zuckersäfte zur Messung ihres Chlorgehaltes vorbereiten.) Stark gefärbte Wässer kocht man mit chlorfreier Knochenkohle und filtert. Sind Stoffe im Wasser enthalten, die mit neutraler Silberlösung Niederschläge erzeugen, so daß dadurch der Chlorgehalt zu hoch gefunden werden würde, so muß man wie folgt verfahren.

Eine passend gewählte Wassermenge wird mit Salpetersäure, darauf mit einer genau gemessenen überschüssigen Menge n/10 Silbernitratlösung und etwas Ferrinitrat- oder Eisenalaunlösung vermischt. Entsteht hierdurch eine Bräunung, so muß man unter Umrühren so lange Salpetersäure hinzusetzen, bis sie verschwindet. Ohne den sich bildenden Niederschlag von Chlorsilber zu entfernen, tröpfelt man aus einer Bürette n/10 Ammoniumrhodanidlösung hinzu, bis die rotbraune Färbung des vorübergehend entstehenden Ferrirhodanids eben bleibend hervortritt. Zeigt sich die Färbung schon bei dem ersten Tropfen Rhodanidlösung, ohne wieder zu verschwinden, so ist überschüssiges Silbernitrat nicht zugegen, und man muß mehr davon hinzufügen. Die verbrauchte Menge Rhodanidlösung zieht man von der angewendeten Silberlösung ab, weil sie deren Überschuß entspricht.

¹⁾ Warum auch das Chlor auf Härtegrade umgerechnet wird, mit denen es an sich nichts zu tun hat, geht aus der „Zusammenstellung der Ergebnisse“ (S. 404) hervor.

Das Chlor fällt hierbei als Chlorsilber nach der Formelgleichung (71) aus, das überschüssige Silber dagegen als Rhodansilber nach der folgenden Formelgleichung:



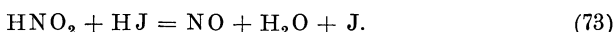
M. Bestimmung der salpetrigen Säure

Salze der salpetrigen Säure (Nitrite), ferner der Salpetersäure (Nitrate) und des Ammoniaks finden sich in unreinen Wässern. Sie entstehen durch Zersetzung und Oxydation der im Boden enthaltenen oder mit Regen- und Schmutzwasser in ihn eindringenden stickstoffhaltigen organischen Verbindungen, insbesondere der Eiweißkörper, des Harnstoffs usw.

Die Nitrite sind leicht zu Nitraten oxydierbar und deshalb gewöhnlich nur in geringer Menge vorhanden, doch bilden sie ein untrügliches Zeichen noch nicht beendeter Fäulnis, und ihre Anwesenheit schließt somit die Verwendung des Wassers zum Trinken aus. Für Fabrikzwecke sind sie meistens unschädlich.

Es genügt der qualitative Nachweis. Man löst in einem Probeglas ein Körnchen Jodkalium in 20 bis 30 ccm des Wassers durch Schütteln auf, fügt etwas Stärkelösung und etwa 2 ccm 6 n Schwefelsäure hinzu. Je nach der Menge der salpetrigen Säure entsteht sofort oder erst nach einiger Zeit (bis zu etwa 20 Minuten) eine Bläuung von Jodstärke. Aus dem Farbton und der Zeitdauer kann man nach einiger Übung auf den ungefähren Gehalt des Wassers an Nitrit schließen. Schon 0,1 mg/Liter N_2O_3 gibt in 20 Minuten eine eben sichtbare Bläuung; bei 1 mg/Liter tritt die Verfärbung sofort ein.

Die Ausscheidung von Jod wird durch die folgende Formelgleichung erklärt:



Da Eisenoxyd und dessen Salze ebenfalls Jod in Freiheit setzen, müssen sie vor der Prüfung auf salpetrige Säure durch Einrühren von (nicht zu wenig) Calciumcarbonat in das Wasser und Filtern entfernt werden.

N. Bestimmung der Salpetersäure

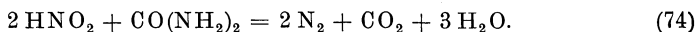
Durch Oxydation von Ammoniak oder Nitrit mit Luftsauerstoff entsteht im Grund- oder Oberflächenwasser Salpetersäure; auch das Regenwasser enthält häufig Spuren davon. Ist salpetrige Säure nicht gleichzeitig anwesend, so kann derartiges Wasser zum Trinken brauchbar sein, wenn andere schädliche Stoffe (insbesondere Bakterien) fehlen. Salpetersäure ist zuweilen in beträchtlicher Menge vorhanden, jedoch genügt fast immer der qualitative Nachweis. Hierfür gibt es eine Reihe von Verfahren:

a) Mit Diphenylamin. Man löst etwa 0,1 g dieser Base oder ihres Chlorhydrats in etwa 10 ccm 6 n Schwefelsäure auf und fügt dann etwa 100 ccm starke Schwefelsäure hinzu. Die Säure muß frei von salpetriger und Salpetersäure sein. Sollte eine geringe Bläuung entstehen, so verschwindet sie gewöhnlich nach einigen Tagen von selbst.

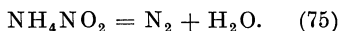
Einige Kubikzentimeter des Wassers werden in einem Probeglas mit einer Spur Kochsalz oder drei Tropfen $n/10$ Salzsäure versetzt. Dann läßt man 2 bis 3 ccm der Diphenylaminlösung langsam an der Wand des schräg gehaltenen Glases hinunterlaufen, so daß die Vermischung mit dem Wasser möglichst vermieden wird. An der Grenze der beiden Flüssigkeiten bildet sich eine blaue Zone mit um so stärkerer Färbung, je mehr Salpetersäure zugegen ist. Bei 1 mg/Liter N_2O_5 wird ein bläulicher Ring noch bemerkbar.

Eisenoxyd und dessen Salze bläuen ebenfalls Diphenylamin durch Oxydation, sie müssen also, wie im vorigen Abschnitt angegeben, entfernt werden.

Noch störender wirkt salpetrige Säure; man muß sie vorher durch einständiges Stehenlassen von 20 bis 30 ccm Wasser mit etwa 2 ccm 6 n Schwefelsäure und etwa 0,1 g Harnstoff zerstören.



Oder man kocht das Wasser längere Zeit mit etwas Chlorammonium, wobei das durch Umsetzung entstehende Ammoniumnitrit in Stickstoff und Wasser zerfällt.



Um zu prüfen, ob die salpetrige Säure vollständig entfernt ist, setzt man zu einem Teil der Mischung Jodkalium und Stärkelösung.

b) Zur genauen Bestimmung der Salpetersäure in unreinen Wässern kommt nur das folgende Verfahren in Betracht. Je nach dem Gehalt werden 250 bis 1000 ccm des Wassers in einer Porzellanschale mit etwas Soda bis auf etwa 50 ccm eingedampft. Alsdann kocht man in einem 150 ccm fassenden Weithals-Stehkolben (Abb. 118) eine Mischung von 40 ccm gesättigter Lösung von Eisenchlorür und 40 ccm

6 n Salzsäure so lange, bis die Luft aus dem Kölbchen vollständig durch den Wasserdampf verdrängt ist. Die Hauptmenge der Luft läßt man oben aus dem Trichterröhrchen entweichen; dann schließt man den Glashahn, so daß der Rest der Luft in das Azotometer (Abb. 119) eintritt. Verschwinden in diesem schließlich die aufsteigenden Blasen vollständig, so füllt man das Meßrohr durch Heben des Kugelgefäßes und Öffnen des Glashahns wieder an. Alsdann läßt man das eingedampfte Wasser allmählich (ohne Luftblasen!) durch das Trichterrohr in das Kölbchen eintreten, spült die Schale und das Rohr mehr-

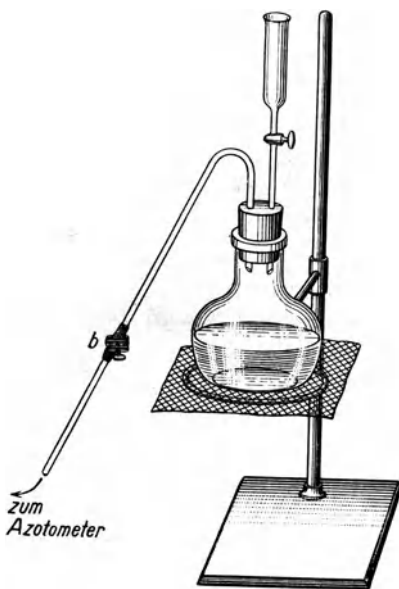


Abb. 118. Kölbchen zur Bestimmung der Salpetersäure nach Schulze-Tiemann

mals mit ausgekochter Salzsäure nach und kocht inzwischen ohne Unterbrechung weiter. Nachdem die Entwicklung von Stickoxydgas aufgehört hat, schließt man den Schraubenhahn bei $b^1)$ und löscht die Flamme aus. Durch die Abkühlung



Abb. 119
Azotometer nach
Schiff

bildet sich ein Unterdruck, und es wird noch etwas Gas aus der Flüssigkeit ausgetrieben. Dieses muß durch abermaliges Kochen in das Meßrohr übergeführt werden.

Das Meßrohr (Schiffsches Azotometer, Abb. 119) ist mit 20% iger Natronlauge gefüllt, die vorher eine Viertelstunde ausgekocht worden ist. Nachdem sämtliches Gas übergetrieben ist, stellt man das Azotometer in einen Raum von möglichst gleichbleibender Wärme und liest nach zwei Stunden den Stand der Lauge an der Teilung ab, nachdem man das Kugelgefäß bis zur gleichen Höhe emporgehoben hat, damit der Gasdruck innen derselbe wie der Luftdruck außen wird. Der Raum, den das Gas einnimmt, wird nach der Formel

$$V_0 = \frac{V_t (b - s) \times 273}{760 (273 + t)}$$

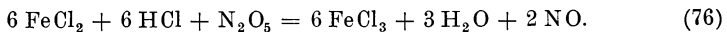
auf 0^0 und 760 mm Quecksilberdruck umgerechnet. Hierbei bedeutet

- b den Barometerstand zur Zeit der Ablesung,
- t die Zimmerwärme und
- s die Spannung des Wasserdunstes über der Lauge bei t^0 .

Diese Spannung beträgt

bei 10^0	9,2 mm	Quecksilberdruck
„ 11	9,8	„ „
„ 12	10,5	„ „
„ 13	11,2	„ „
„ 14	11,9	„ „
„ 15	12,7	„ „
„ 16	13,5	„ „
„ 17	14,4	„ „
„ 18	15,3	„ „
„ 19	16,3	„ „
„ 20	17,4	„ „
„ 21	18,5	„ „
„ 22	19,7	„ „
„ 23	20,9	„ „

Die Umsetzung des Eisenchlorürs mit der Salpetersäure geht nach folgender Formelgleichung vor sich:



¹⁾ Abb. 74.

1 ccm Stickoxydgas entspricht unter dem Normalverhältnis 2,413 mg N_2O_5 .

Beispiel. 500 ccm Wasser lieferten 12,4 ccm Gas bei 753 mm Barometerstand und 18,5° Zimmerwärme. Das Gas nimmt also einen Normalraum von $12,4 (753 - 15,8) \times 273$

$$\frac{760 (273 + 18,5)}{11,28 \times 2,413 \times \frac{1000}{500}} = 11,28 \text{ ccm ein, und diese Menge entspricht } 54,4 \text{ mg } N_2O_5 \text{ im Liter Wasser.}$$

Es gibt noch verschiedene andere Verfahren zur Bestimmung kleiner Mengen von Salpetersäure in Wässern und Abwässern; über diese ist erforderlichenfalls in Fachbüchern für Wasseruntersuchungen nachzulesen.

O. Bestimmung des Ammoniaks

Ammoniak ist in fast allen den verschiedenen Wässern der Zuckerfabriken (Schwemmwasser, Dampfwater, Brüdenwasser usw.) in erheblicher Menge enthalten. Ferner finden sich häufig geringe Mengen in Grund- und Oberflächenwässern.

Von Bedeutung für die Fabrik ist das Ammoniak kaum, im Trinkwasser weist es nur dann auf Fäulnis hin, wenn gleichzeitig Eiweißstickstoff (selbst nur 0,1 mg im Liter) oder salpetrige Säure zugegen sind.

Zum Nachweis des Ammoniaks dient die Nesslerische Lösung (Herstellung siehe S. 524). Sie erzeugt eine gelbbraune Färbung, bei größeren Mengen Ammoniak einen entsprechenden Niederschlag. Kalk, Magnesia und Eisenoxyd müssen aus dem Wasser vorher durch etwas Natronlauge und Sodalösung¹⁾ ausgeschieden und durch Absetzenlassen der Fällung entfernt werden.

Zu 50 ccm der klar abgossenen Flüssigkeit setzt man etwa 2 ccm Nesslerische Lösung und beobachtet nach einigen Minuten die entstandene Färbung. Soll die Menge des Ammoniaks genau gemessen werden, so vergleicht man die Farbe mit der von einer gleichen Menge sehr stark verdünnter Chlorammoniumlösung von bekanntem Gehalt erzeugten. 1 mg NH_4Cl entspricht 0,32 mg NH_3 . Da die Färbungen nur bei sehr geringen Mengen Ammoniak (0,05 bis 1 mg/Liter) gut unterscheidbar sind, muß man das Wasser nötigenfalls passend verdünnen. Dabei ist auch das destillierte Wasser auf Ammoniak zu prüfen, da es dieses leicht aus der Luft des Laboratoriums aufnimmt.

¹⁾ Diese beiden Flüssigkeiten sind auf einen etwaigen Gehalt an Ammoniak zu prüfen. Filtern der gefällten Mischung ist nicht anzuraten, weil das Papier im Laboratorium stets Spuren von Ammoniak auf sich verdichtet, die dabei in das Wasser übergehen.

Größere Mengen Ammoniak destilliert man aus Wässern unter Zusatz von Magnesia ab und fängt die Dämpfe in vorgelegter n/10 Schwefelsäure auf. Den verbleibenden Überschuß an Säure mißt man mit n/10 Natronlauge und Methylorange als Anzeiger zurück.

Beispiel. 500 ccm Brüdenwasser wurden mit Magnesia bis auf 200 ccm abdestilliert, und von 25 ccm vorgelegter n/10 Schwefelsäure blieben danach 4,3 ccm in freiem Zustande. Gebunden sind also 20,7 ccm, und diese entsprechen bei 1,7 mg/ccm NH_3 34,5 mg Ammoniak, mithin enthält das Wasser im Liter 69,0 mg Ammoniak.

P. Bestimmung des „organischen Stickstoffs“

Soll in Schmutzwässern der Stickstoff der organischen Stoffe bestimmt werden, so dampft man in einem Rundkolben 250 bis 500 ccm der gut durchgemischten Probe mit etwa 5 ccm reiner starker Schwefelsäure bis auf 20 ccm ein¹⁾ und zerstört die organischen Stoffe durch Erhitzen mit weiteren 20 ccm starker Schwefelsäure und einem kleinen Tropfen Quecksilber über freier Flamme. Die weitere Behandlung ist im Abschnitt „künstliche Düngemittel“ unter A (S. 463) beschrieben.

Enthält das Wasser Salpetersäure oder salpetrige Säure, so setzt man vor dem Eindampfen etwa 0,5 g Natriumbisulfit und einige Tropfen Eisenchloridlösung (10%ig) hinzu. Die beiden Säuren werden dadurch zu Stickoxydgas reduziert, welches entweicht.

Sollen die gelösten Stickstoffverbindungen und die aufgeschwemmten getrennt bestimmt werden, so filtert man 500 ccm Schmutzwasser durch Asbest oder Glaswolle und verfährt mit dem klaren Filtrat wie beschrieben. Zieht man das hierbei erhaltene Ergebnis von dem ersten ab, so erhält man die Menge Stickstoff in den Schwebestoffen.

Alle Beträge werden als Stickstoff in Milligramm auf 1 Liter Wasser berechnet. 1 ccm n/10 Säure entspricht 1,70 mg N_2 . Enthält das Wasser Ammoniak, so muß dieses mit 0,825 in Stickstoff umgerechnet und von dem nach Kjeldahl bestimmten Stickstoff abgezogen werden.

Beispiel. 300 ccm Wasser vom Rieselfeld verbrauchten:

- a) ohne weiteres eingedampft usw. . . 23,2 ccm n/10 Schwefelsäure
 b) nach dem Filtern eingedampft usw. . . 20,2 „ n/10 „

mithin für die Schwebestoffe. . . . 3,0 ccm n/10 Schwefelsäure

¹⁾ Benutzt man einen sogenannten Kjeldahlkolben, so wird die Verdampfung des Wassers zweckmäßig durch einen hineingeblasenen Luftstrom beschleunigt. Entsteht Schaum, so darf das Zuleitungsrohr nicht in die Flüssigkeit tauchen; jedenfalls muß es höher gezogen werden, bevor der Rückstand sich zu schwärzen beginnt.

In 1000 ccm sind also enthalten:

$$\text{nach a) } 23,2 \times 1,70 \times \frac{1000}{300} = 131 \text{ mg N}_2$$

$$\text{nach b) } 20,2 \times 1,70 \times \frac{1000}{300} = 114 \text{ mg N}_2$$

mithin kommen auf die Schwebestoffe von 1000 ccm 17 mg N₂

Da ferner an Ammoniak 14 mg/Liter ermittelt wurden, so beträgt der „gelöste organische Stickstoff“ $114 - (14 \times 0,825) = 102,5$ mg/Liter.

Q. Bestimmung der Kieselsäure

Fast jedes Grund- und Oberflächenwasser enthält erhebliche Mengen Kieselsäure. Für Trink- und Hauswirtschaftszwecke ist dies ohne Bedeutung. Die Speisung der Dampfkessel jedoch kann zuweilen dadurch leiden, weil Kieselsäure porigen, die Wärme sehr schlecht leitenden Kesselstein zu bilden vermag und durch die bekannten Reinigungsverfahren nicht auszuschleiden ist. Speisewasser und Kesselwasser müssen daher auf ihren Gehalt an Kieselsäure geprüft werden.

Man löst in 100 ccm des klaren Wassers 1 g fein zerriebenes Ammoniummolybdat auf und fügt dann 5 ccm 3 n Salzsäure hinzu. Anfänglich bildet sich häufig eine weißliche Trübung von Molybdänsäure, doch löst sich diese nach mehrfachem Umschwenken allmählich auf, und je nach dem Gehalt des Wassers an Kieselsäure entsteht eine gelbe Färbung. Diese rührt von Kieselmolybdänsäure her (einer ähnlichen Verbindung wie Phosphormolybdänsäure), die lebhaft gefärbt ist¹⁾. Um den Kieselsäuregehalt zahlenmäßig festzustellen, fügt man zu 105 ccm der gleichen, vollkommen klar gefilterten Wasserprobe so lange von einer Lösung von 5,30 g/Liter gelbem Kaliumchromat (K₂CrO₄) hinzu, bis die Färbung dieser Vergleichsflüssigkeit dieselbe ist wie bei der ersten. Die hierzu verbrauchten Kubikzentimeter zehnfach genommen, geben die Milligramm Kieselsäure im Liter Wasser an.

Handelt es sich um die Untersuchung von Kesselwasser auf dessen Gehalt an gelöster Kieselsäure, so filtert man etwa 500 ccm, stellt in 100 ccm die Alkalität mit Phenolphthalein und n/10 Salzsäure fest, fügt zu weiteren 250 ccm des Wassers die entsprechende Menge Säure und benutzt zweimal 100 ccm des so erhaltenen neutralen Wassers zu den beschriebenen Prüfungen. Ist so viel Kieselsäure vorhanden, daß die gelbe Färbung zu kräftig wird, um Abstufungen erkennen zu lassen, so muß man das Wasser passend verdünnen.

¹⁾ Da jedes Naturwasser auch geringe Mengen Phosphorsäure enthält, entsteht gleichzeitig Phosphormolybdänsäure; jedoch stört die von dieser erzeugte gelbe Färbung nicht, weil sie viel weniger ausgiebig ist, und weil fast ohne Ausnahme auch zu wenig Phosphorsäure anwesend ist.

R. Bestimmung des Eisens

Grundwässer enthalten häufig geringe Mengen von Eisenoxydulsalzen in Lösung. Handelt es sich um Ferrobicarbonat, so bekommt das Wasser bei Berührung mit der Luft in der Regel bald einen bläulichen oder gelblichen „Schleier“ und scheidet weiterhin, namentlich nach dem Schütteln ohne oder mit etwas Calciumcarbonat, gelbe, gelbrote oder bräunliche Flocken oder Körnchen von Eisenoxydhydrat ab. Filtert man es alsdann, so ist das Filtrat häufig völlig oder fast völlig eisenfrei (Enteisenung durch Belüftung).

Die Abscheidungen werden lästig, wenn sie Waschgefäße, Ausgüsse, Fußböden, Badewasser färben, Wäsche beschmutzen usw. Trinkwasser mit Eisengehalt ist unschädlich, es schmeckt aber mehr oder weniger nach Tinte.

Schwer abscheidbar ist das Eisen in Gegenwart mancher organischen Stoffe (z. B. Huminsäuren), wie sie in bräunlichen „moorigen“ Wässern vorkommen.

Saure Zuckersäfte nehmen aus eisernen Leitungen und Gefäßen leicht Eisen auf; durch Kalk wird es wieder abgeschieden. Auch Dampfwater enthält fast immer etwas Eisen und ist daher als reines destilliertes Wasser nicht verwendbar. Die ersten Zuckersude jeder Betriebszeit liefern wegen der in den Kästen und Kochern angesetzten Spuren von Rost gewöhnlich „grauen“ Zucker.

In der Regel genügt die qualitative Prüfung auf Eisengehalt. Man versetzt in einem Probegläse etwa 25 ccm des Wassers mit einigen Tropfen n/10 Permanganatlösung, so daß sie rot gefärbt wird, dann mit 2 bis 3 ccm 6 n Salzsäure und weiter nach dem Mischen mit 2 bis 3 ccm n-Rhodankaliumlösung. Aus der Stärke der entstehenden rotbraunen Färbung kann man nach einiger Übung die Menge des Eisens schätzen. Hat das Wasser schon einen Schleier oder Absatz gebildet, so läßt man die Probe so lange mit Salzsäure stehen, bis sie klar geworden ist, setzt dann erst Permanganat hinzu usw. Wenn Huminsäure zugegen ist, reicht Permanganat zur Oxydation nicht aus, das Wasser muß dann mit Salzsäure und ein wenig Kaliumchlorat so lange gekocht werden, bis es nicht mehr nach Chloroxyden riecht; alsdann verdünnt man es zweckmäßig wieder auf die ursprüngliche Menge und führt die Untersuchung aus wie angegeben, jedoch ohne Permanganat.

Die genaue Bestimmung des Eisens geschieht durch Vergleichung der Rhodanfärbung mit einem jedesmal hergestellten Wasser von bekanntem Eisengehalt. Hierzu bedarf man einer Auflösung von 100 mg Eisen im Liter. Sie wird hergestellt durch Kochen von 700 mg Ferroammoniumsulfat¹⁾ mit 10 ccm Wasser, einigen Tropfen starker Salpetersäure und Schwefelsäure

¹⁾ „Mohrsches Salz“, $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$; dieses Salz enthält genau ein Siebentel seines Gewichtes an Eisen. Nicht zu verwechseln mit Ferriammoniumsulfat = Eisenalaun!

sowie Verdünnen auf 1000 ccm; 1 ccm dieser Flüssigkeit enthält 0,1 mg Eisen. Man füllt sie in eine kleine Bürette, die nur 10 ccm faßt und an deren Teilung 0,01 ccm mit einiger Sicherheit geschätzt werden kann.

Beispiel. 100 ccm der Wasserprobe wurden mit 10 ccm 6 n Salzsäure versetzt. 22 ccm dieser Mischung + 2 Tropfen Permanganatlösung mit 2 ccm Rhodankaliumlösung lieferten denselben braunen Farbenton wie die gleichen Mengen destilliertes Wasser, 6 n Salzsäure und Rhodanlösung, nachdem hierzu 1,22 ccm Eisenlösung gesetzt waren. 20 ccm des Wassers enthalten also 0,122 mg Fe, mithin sind in 1000 ccm Wasser $0,122 \times 50 = 6,1$ mg Fe¹).

S. Bestimmung des Mangans

Die meisten natürlichen Wässer enthalten geringe Mengen von Mangansalzen. Das Mangan pflegt sich nicht von selbst abzusecheiden wie das Eisen, und es ist daher bis 1906 der allgemeinen Beachtung entgangen. Erst nach Zusatz alkalischer Stoffe, z. B. Seife, Kalkwasser, bildet es eine dunkelbraune Trübung. Im Trinkwasser ist es unschädlich, dagegen in größerer Menge für die Wäsche durch Fleckenbildung und zuweilen für die Rohrleitungen durch Erzeugen harter Krusten nachteilig. Sowohl gewisse Algen wie auch Ansätze von Rost und alte Manganablagerungen befördern die Abscheidung, besonders aus sauerstoffhaltigen Wässern.

Man entdeckt das Mangan, indem man es durch Kochen des Wassers mit Salpetersäure und etwas Bleisuperoxyd in Manganinitrat überführt. Die rote Färbung dieses Salzes tritt selbst bei sehr geringen Mengen (bis 0,5 mg/Liter Mn) deutlich hervor, nachdem der braune Niederschlag sich abgesetzt hat. Filtern darf man die Kochmischung nicht, weil Papier und selbst Asbest leicht vollständige Entfärbung bewirkt²).

T. Bestimmung der organischen Stoffe

Die Menge der organischen Stoffe kann nicht unmittelbar bestimmt werden. Man muß sich bei der großen Mannigfaltigkeit von Stoffen, die zugegen sein können, mit Verfahren zufrieden geben, die nur einen Überblick über die Größenordnung des Gehaltes, oder aber die Vergleichung vor und nach einer Reinigung des Wassers ermöglichen.

¹) Für Farbenmessungen verwendet man Probegläser von gleicher Weite, die man aus einem größeren Vorrat leicht herausuchen kann, da gleiche Wassermengen in ihnen gleich hohe Füllungen geben müssen. Sollte bei der Bestimmung des Eisens usw. durch die Zusätze eine Ungleichheit der Füllung entstehen, so füllt man in die eine Röhre destilliertes Wasser bis zur gleichen Höhe nach und mischt gut durch.

²) Die Untersuchung auf Mangan mit Persulfat ist namentlich unerfahrenen Chemikern nicht zu empfehlen, weil ihr Gelingen von einigen schwierig zu beurteilenden Umständen abhängt.

1. Ermittlung des „Glühverlustes“. 100 bis 500 ccm des Wassers werden in einer vorher gewogenen Platinschale auf dem Wasserbade bis zur Trockne verdunstet. Flüchtige Stoffe gehen hierbei natürlich verloren. Der zurückbleibende Abdampfückstand wird bis zum gleichbleibenden Gewicht bei 105° getrocknet und gewogen. Die so ermittelte Zahl wird, obwohl sie wenig Bedeutung hat, meistens in den Untersuchungsbericht mit aufgenommen. Alsdann glüht man den Rückstand möglichst gelinde, bis die anfangs häufig eintretende Schwärzung wieder verschwunden ist. Aus dem hierbei entwickelten Geruch, der Verkohlung usw. kann man einige Schlüsse ziehen auf die Menge und Art der vorhandenen organischen Stoffe. Da die Carbonate durch Glühen Kohlensäure verlieren, dampft man den Glührückstand mit einigen Tropfen Ammoniumcarbonatlösung mehrmals ab, bis das Gewicht nach dem Erhitzen auf 105° beständig bleibt. Die Verminderung gegen das Gewicht vor dem Glühen, den „Glühverlust“, betrachtet man als Ausdruck für die Menge der organischen Stoffe.

Beispiel. Der Abdampfückstand von 250 ccm

Wasser wog mit der Platinschale	23,549 g
die leere Schale wog	23,319 g
mithin der Rückstand allein	0,230 g

$$\text{oder } 230 \times \frac{1000}{250} = 920 \text{ mg/Liter.}$$

Nach dem Glühen wog die Schale mit dem Rück-

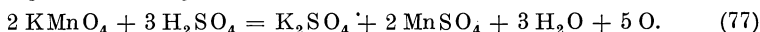
stand	23,413 g
mithin beträgt der Glühverlust	0,136 g

und auf 1 Liter Wasser berechnet

$$136 \times \frac{1000}{250} = 545 \text{ mg/Liter.}$$

2. Ermittlung der „Oxydierbarkeit“. Hierbei dient der Verbrauch an Sauerstoff, den man in Form von Kaliumpermanganat zuführt¹⁾, als Maß für die organischen Stoffe. Jedoch eignet sich das Verfahren nur für die in dem Wasser gelösten Stoffe, da Schwebestoffe schwer und unvollständig oxydiert werden. Trübe Wässer müssen also gefiltert werden, am zweckmäßigsten durch Asbest²⁾, falls sie sich durch Absetzen nicht klären. Opalisierende Wässer, z. B. Abwässer, lassen sich meistens nur durch Zusatz besonderer „Klärmittel“ durchsichtig machen, doch sind derartige Zusätze

¹⁾ Die Entwicklung von Sauerstoff aus Permanganat und Schwefelsäure geht nach der folgenden Formelgleichung vor sich:



²⁾ Filterpapier gibt häufig Stoffe an Wasser ab, die Permanganatlösung beim Kochen entfärben.

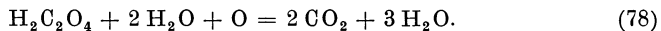
hier zu vermeiden. Man muß sich also damit begnügen, alle nicht kolloidal verteilten Stoffe zu entfernen, die anderen zählt man zu den „gelösten“.

Zur Bestimmung benutzt man höchstens 100 ccm Wasser. Bei höherem Gehalt an oxydierbaren Stoffen muß man entsprechend geringere Mengen mit reinstem, destilliertem Wasser zu 100 ccm verdünnen. Besondere Sorgfalt ist auf das Reinigen bzw. Reinerhalten des Erlenmeyerkolbens zu verwenden, in dem die Bestimmungen ausgeführt werden; schon Staub genügt, um Permanganat zu entfärben. Man koche darin zunächst einige Minuten lang verdünnte Natronlauge, nach deren Entfernung verdünnte Schwefelsäure unter Zusatz von etwas Kaliumdichromat oder Permanganat. Einen entstehenden braunen Wandbelag löst man mit Oxalsäure auf und spült schließlich das Gefäß wiederholt mit destilliertem Wasser aus.

Sind Wasseruntersuchungen regelmäßig auszuführen, so benutzt man dazu immer denselben Erlenmeyerkolben und bewahrt ihn mit einem Bechergläschen bedeckt auf. Die passendste Größe ist 250 bis 300 ccm.

100 ccm Wasser werden mit 5 ccm chemisch reiner 12 n Schwefelsäure zum Sieden erhitzt, alsdann mit etwa 5 ccm n/50 Kaliumpermanganatlösung aus einer Glashahnbürette versetzt und genau 10 Minuten lang gekocht. Um etwaiges Stoßen der Mischung zu vermeiden, kann man eine Spur Talkpulver oder einige Bimssteinbröckchen von etwa 1 mm Größe hinzutun. (Diese Bröckchen läßt man dann immer in dem Gefäß.) Sollte die rote Farbe der Flüssigkeit beim Kochen verschwinden oder in Braun übergehen, so muß sofort mehr Permanganat aus der Bürette zugesetzt werden, so daß selbst am Schluß der Kochdauer noch deutliches Rot vorhanden ist. Nach Ablauf der 10 Minuten fügt man sofort mit einer Pipette 10,0 ccm n/100 Oxalsäurelösung hinzu und schwenkt das Gemisch so lange gelinde um, bis es vollkommen klar und farblos geworden ist.

Durch den Sauerstoff des Permanganats wird die Oxalsäure zu Kohlensäure und Wasser oxydiert nach der Formelgleichung:



Die organischen Stoffe sind also durch einen Überschuß von Permanganat oxydiert, und dieser Überschuß ist seinerseits durch eine gemessene Menge Oxalsäurelösung entfärbt worden. Hierzu ist wieder ein Überschuß von Oxalsäure nötig gewesen, und dieser wird festgestellt, indem man zu der noch mindestens 60° warmen Flüssigkeit vorsichtig aus der Bürette Permanganatlösung unter stetem Umschwenken zutröpfelt, bis sich eine ganz schwach rötliche Färbung einstellt.

Dies ist für weniger farbenempfindliche Augen und bei Lampenlicht zuweilen nicht ganz leicht zu erkennen. Man stelle zur Vergleichung einen Erlenmeyerkolben mit 100 bis 120 ccm destilliertem Wasser daneben, und zwar auf eine rein weiße Unterlage. Noch schwieriger wird das Erkennen des Endpunktes, wenn man mit n/100 Permanganatlösung arbeitet, deshalb ist eine doppelt

so starke Meßflüssigkeit gewählt worden. Ist man im Zweifel, ob schon Rötung vorhanden ist, so liest man den Stand in der Bürette ab und fügt dann noch einen Tropfen der Lösung zu der Mischung hinzu usw.

Als Grundlage für die Berechnung muß die Oxalsäurelösung dienen, da verdünnte Permanganatlösungen sich leicht verändern. Man bringt 0,631 g fein zerriebene und eine Stunde bei Zimmerwärme stehengelassene chemisch reine Oxalsäure in einen 1000-cem-Kolben, füllt den Kolben etwa halb mit reinstem destillierten Wasser an, stellt ferner eine Mischung von etwa 400 cem destillierten Wassers mit 50 cem chemisch reiner starker Schwefelsäure ($d = 1,84$) her, läßt diese erkalten, gießt sie ebenfalls in den Meßkolben und füllt mit Wasser zur Marke auf. Diese Flüssigkeit ist genau n/100 stark an Oxalsäure und verändert ihren Wirkungswert bei Aufbewahrung im Dunkeln in einer braunen Glasstopfenflasche nicht¹⁾.

Die Permanganatlösung erhält man, indem man 0,64 bis 0,65 g chemisch reines Kaliumpermanganat in einem Becher mit 50 bis 100 cem heißen destillierten Wassers durch Umschwenken löst, kurze Zeit stehen läßt, in einen Literkolben langsam abgießt und den etwaigen Rückstand einige Male mit Wasser auszieht, bis dieses sich nicht mehr rot färbt. Gewöhnlich bleiben einige unlösliche Körnchen in dem Becher zurück. Man füllt nach dem Erkalten zur Marke auf, mischt nach dem Aufsetzen des Glasstopfens und füllt die Lösung nach einiger Zeit in eine braune Glasstopfenflasche um, mit der Vorsicht, daß etwa abgesetzte unlösliche Körnchen in dem Literkolben zurückbleiben. Werden Staub und Verunreinigungen sorgfältig ferngehalten, so verändert die Flüssigkeit ihren Wirkungswert selbst in langer Zeit nur sehr wenig; doch muß er zunächst gegen die Oxalsäurelösung festgestellt werden. Dies geschieht im Anschluß an eine Wasseruntersuchung in der Art, daß man zu der mit Permanganat gemessenen Mischung abermals 10,0 cem n/100 Oxalsäurelösung zusetzt und wieder auf die eben bemerkbare Rötung einstellt.

Beispiel. Zu 100 cem Flußwasser mußten 6,3 cem Permanganatlösung gesetzt werden, um während des Kochens kräftiges Rot beizubehalten. Die Rückmessung des Überschusses an Oxalsäure erforderte weitere 3,5 cem.

Im ganzen sind also angewendet worden . . 9,8 cem KMnO_4

10,0 cem n/100 Oxalsäurelösung erforderten . 4,8 „ KMnO_4

mithin verbrauchten 100 cem des Wassers . . 5,0 cem KMnO_4

und diese entsprechen $5,0 \times \frac{10}{4,8} = 10,4$ cem n/100 Lösung.

¹⁾ Ohne Schwefelsäure oder im Sonnenlicht vermindert sich der Wert oft schon in 24 Stunden. Zu empfehlen ist es, statt der Oxalsäure 0,670 g Natriumoxalat „für Analyse nach Sørensen“ mit 50 cem Schwefelsäure zu 1000 cem aufzufüllen.

Die Oxydierbarkeit kann ausgedrückt werden:

1. durch die verbrauchten mg/Liter KMnO_4 ; 1 ccm n/100 Lösung entspricht 0,316 mg KMnO_4 ;
2. durch die erforderlichen mg/Liter Sauerstoff; 1 ccm n/100 Lösung entspricht 0,080 mg Sauerstoff.

Im obigen Beispiel sind also $10,4 \times 0,316 \times 10 = 32,9$ mg/Liter KMnO_4 oder $10,4 \times 0,08 \times 10 = 8,3$ mg/Liter O_2 verbraucht worden. Beide Ausdrucksweisen sind zweckmäßig, doch wird die erste meistens vorgezogen¹⁾.

Sind für 100 ccm des Wassers mehr als 10 ccm n/50 Permanganatlösung erforderlich, um die Rötung beim Kochen beizubehalten, so muß eine entsprechend geringere Menge Wasser verwendet werden, die in jedem Falle zu 100 ccm zu verdünnen ist. Bei Abwässern kann man wegen deren hoher Oxydierbarkeit genötigt sein, mit 10 ccm oder noch weniger zu arbeiten, so daß die Bestimmungen ziemlich ungenau werden, weil die unvermeidlichen Fehler sich vervielfältigen. Das Ergebnis darf daher nur mit 2, höchstens 3 Ziffern angegeben werden. Untersucht man ein und dasselbe Schmutzwasser in verschiedenen Verdünnungen, so wird man auch etwas verschiedene Ergebnisse finden. Bei vergleichenden Prüfungen muß also möglichst immer dieselbe Verdünnung gewählt werden.

Ferner ist bei allen Wässern, besonders aber bei unreinen, zu beachten, daß die Oxydierbarkeit sogleich nach der Probenahme oder der Ankunft des Wassers im Laboratorium bestimmt werden muß, weil sie sich häufig durch Zersetzung der organischen Stoffe schnell ändert, und zwar bald steigt, bald fällt, je nach der Art der Verunreinigungen.

Die Anwesenheit erheblicher Mengen von salpetriger Säure, Ammoniak, Ferro- und Manganosalzen im Wasser beeinträchtigt das Ergebnis, da diese Stoffe leicht, auch ohne Kochen, Sauerstoff aufnehmen. Man pflegt daher gegebenenfalls die „kalte“ Oxydierbarkeit gesondert zu bestimmen, indem man feststellt, wieviel Permanganatlösung sofort bei tropfenweisem Zusatz entfärbt wird.

Sind mehr als 800 mg/Liter (gebundenes) Chlor im Wasser enthalten, so muß man den größten Teil ausfällen. 200 ccm des Wassers werden in einem 250-ccm-Meßkolben mit einer heißen Abkochung von Silbersulfat so lange versetzt, bis der entstehende Niederschlag von Chlorsilber nicht mehr zunimmt. Man füllt dann zur Marke auf, mischt, läßt absetzen und entnimmt mittels Pipette 100 ccm oder weniger zur Bestimmung der Oxydierbarkeit wie angegeben. Das Ergebnis ist der Verdünnung von 200 zu 250 ccm entsprechend umzurechnen.

¹⁾ Unzweckmäßig dagegen, weil wissenschaftlich nicht genügend begründet, ist die Angabe in mg/Liter „organischer Stoffe“, die man unter der Annahme berechnet, daß 1 mg KMnO_4 5 mg organische Stoffe oxydiert.

U. Zusammenstellung der Ergebnisse von Wasseruntersuchungen

Nach unserer gegenwärtigen wissenschaftlichen Einsicht sind bestimmte Salze, z. B. Calciumsulfat, Magnesiumchlorid, im natürlichen Wasser nicht enthalten, sondern wegen der hydrolytischen Spaltung in stark verdünnten Lösungen nur deren Ionen, also z. B. Calcium (Ca')- und Magnesiumion (Mg'), Sulfatrest (SO_4) und Chlorion (Cl'). Erst bei gewissen Anlässen, z. B. beim Eindampfen des Wassers, treten diese Ionen zu Salzen zusammen, insbesondere wenn deren Löslichkeitsgrenze überschritten wird, so daß sich z. B. Calciumsulfat ausscheidet.

Es hat also nur im Hinblick auf die Möglichkeit derartiger Ausscheidungen oder zersetzender Wirkungen (z. B. von Magnesiumchlorid im Dampfkessel) einen Sinn, den Gehalt des Wassers an bestimmten Salzen in Gewichtsprozenten oder Milligramm im Liter anzugeben. Im allgemeinen genügt es nicht bloß, sondern es ist weitaus vorteilhafter und einfacher, die Anionen und die Kationen bloß in Wertmengen anzugeben.

Dies kann in verschiedener Weise geschehen, je nachdem man die Wert-einheit wählt. Rein wissenschaftlich würde sich dazu für Wasser das „Milligramm-Äquivalent“ eignen. Dem technischen Chemiker liegt die Messung z. B. nach Kubikzentimetern Normallösung oder Zehntelnormallösung¹⁾ näher, obwohl diese eigentlich nur ein anderer Ausdruck für das Äquivalent sind.

Für Wasseruntersuchungen eignen sich die Härtegrade sehr gut als Grundlage, und zwar besonders die französischen, weil sie im runden Verhältnis von 5 zu 1 zu der Normallösung stehen²⁾. So kommt es, daß man auch den Gehalt an Stoffen, die mit der Härte des Wassers nichts zu tun haben, der Übersichtlichkeit wegen in Härtegraden ausdrückt.

Nach den im Abschnitt „Wasser“ angeführten Verfahren lassen sich alle Hauptbestandteile der Wässer mit Meßflüssigkeiten bestimmen. Mithin ist die Berechnung auf Normallösung oder auf französische Härtegrade teils ohne weiteres gegeben, teils durch einfache Versetzung des Kommas oder durch Vervielfältigung mit 5 ausführbar. Sind einzelne Bestandteile nach Gewichts-

¹⁾ Siehe z. B. Zeitschr. f. analyt. Chem. 1906, S. 214, ferner Deutsch. Zuckerind. 1907, S. 86.

²⁾ Von Behörden usw. werden die deutschen Härtegrade bevorzugt; sie sind jedoch hierfür weniger geeignet als die französischen, weil man sie (wegen des Verhältnisses 2,8 zu 1) nicht so leicht auf Normallösung oder Äquivalente umrechnen kann. In der Technik hat man deshalb bisher an den französischen Härtegraden festgehalten. — In neuester Zeit sollen auch Büretten nach *Boutron* und *Boudet* (siehe Abb. 117) in den Handel kommen, die nach deutschen Härtegraden eingeteilt sind. Man hüte sich also vor einer Verwechslung solcher Büretten mit den ursprünglichen, die (wie S. 331 angeführt ist) französische Grade angeben.

verfahren bestimmt worden, so ist allerdings eine Umrechnung erforderlich. Man muß alsdann die Milligramm der Auswaage durch das Milligrammäquivalent des gewogenen Stoffes teilen, um die Kubikzentimeter Normallösung zu finden. Ferner entspricht 1 ccm berechneter Normallösung für 1 Liter Wasser 5 f^0 . Ein Beispiel für derartige Berechnungen ist schon im Abschnitt „Schwefelsäure“ angeführt worden.

Wird von Nichtchemikern des leichteren Verständnisses halber die Angabe der Untersuchungsergebnisse in Gewichtsmengen verlangt, so sind die Kubikzentimeter Normallösung für 1 Liter des Wassers mit dem Milligrammäquivalent zu vervielfältigen, um die Milligramm/Liter des gesuchten Stoffes zu finden.

Beispiel. Ein Wasser zeigt 35,5 f^0 Kalkhärte; dies entspricht $\frac{35,5}{5}$
 = 7,1 ccm Normallösung für 1 Liter. Das Äquivalent des CaO ist $\frac{56}{2} = 28$ mg
 für 1 ccm; mithin enthält 1 Liter des Wassers $7,1 \times 28 = 199$ mg CaO.
 — Bestehen diese 35,5 f^0 aus Gipshärte, so entsprechen 7,1 ccm n-Calcium-
 sulfatlösung $7,1 \times \frac{136}{2} = 483$ mg/Liter CaSO₄ usw.

Die großen Vorteile der Berechnung aller Hauptbestandteile auf einer gemeinsamen Grundlage (Normallösung oder französische Härtegrade) gehen aus folgendem hervor:

1. Es läßt sich ohne weitere Umrechnung überblicken, welche Verbindungen und in welchen Mengen diese unter Umständen in dem Wasser zur Geltung kommen können.

Beispiel. Im Kesselspeisewasser wurden gefunden:

- 23 f^0 Gesamthärte,
- 17 f^0 Kalkhärte,
- 12 f^0 Carbonathärte,
- 14 f^0 Schwefelsäure,
- 11 f^0 Chlor (gebunden).

Hieraus ergibt sich:

- a) daß beim Eindampfen 14 f^0 Gips ausgeschieden werden können;
- b) daß bei $23 - 17 = 6$ f^0 Magnesia Härte mit 6 f^0 Magnesiumchlorid (gefährlich für Dampfkessel!) gerechnet werden muß;
- c) daß $12 + 14 + 11 = 37$ f^0 Säuren nur 23 f^0 Kalk und Magnesia gegenüberstehen, folglich $37 - 23 = 14$ f^0 Alkalisalze zugegen sein müssen (wichtig z. B. für die Eignung als Diffusionswasser!).

2. Die Berechnung der einzelnen Salze nach dem alten Verfahren läßt sich, wenn sie verlangt werden sollte, aus dieser Aufstellung viel leichter durchführen wie aus den Gewichtsmengen oder Prozenten der Basen und Säuren. Man geht dabei in einer bestimmten Reihenfolge vor:

- a) Das Chlor wird auf Chlornatrium berechnet. Im obigen Beispiel sind 11 f° Chlor und 14 f° Alkalien (die man als Natron ansieht) angegeben; mithin sind 11 f° Chlornatrium vorhanden, d. h. $11 \times \frac{58,5^1}{5} = 129$ mg NaCl im Liter.
- b) Die Schwefelsäure wird auf Calciumsulfat berechnet. 14 f° Schwefelsäure (bei 17 f° Kalk) geben 14 f° Calciumsulfat, d. h. $14 \times \frac{136^2}{2 \times 5} = 190$ mg/Liter CaSO₄.
- c) Der Rest des Kalkes sowie die Magnesia werden auf Carbonate berechnet.
 $17 - 14 = 3$ f° Kalk geben $3 \times \frac{100}{2 \times 5} = 30$ mg/Liter CaCO₃,
 $23 - 17 = 6$ f° Magnesia geben $6 \times \frac{84}{2 \times 5} = 50$ mg/Liter MgCO₃.
- d) Ein Rest von Carbonat-Kohlensäure kann nur an Alkali gebunden sein.
 $12 - (3 + 6) = 3$ f° Kohlensäure geben $3 \times \frac{106}{2 \times 5} = 32$ mg/Liter Na₂CO₃.

Da man die Molekelgewichte der Bestandteile leicht im Gedächtnis behalten kann, so sind für diese Berechnungen keine umständlichen weiteren Hilfsmittel („Faktoren“ usw.) erforderlich.

Die übrigen, fast immer nur in geringen Mengen vorhandenen Bestandteile, die also für derartige Berechnungen regelmäßig nicht in Betracht kommen, pflegt man in Milligramm/Liter anzugeben, ebenso die freie Kohlensäure sowie deren metall- und mörtelangreifende Anteile.

V. Berechnung der für Kesselspeisewasser erforderlichen Enthärtemittel

Häufig werden die Mengen Kalk und Soda, die zum Weichmachen des Speisewassers dienen sollen, nicht durch Versuche im kleinen, wie S. 387 angegeben, sondern durch Berechnung aus den Härtegraden ermittelt, obwohl dies als unzureichend betrachtet werden muß³⁾. Hierbei ist zu überlegen, daß

freie Kohlensäure durch Ätzkalk,
 kohlensaurer Kalk durch Ätzkalk,
 kohlensaure Magnesia durch Ätzkalk,
 schwefelsaurer Kalk durch Soda und
 schwefelsaure Magnesia durch Ätzkalk + Soda (oder Ätznatron)

¹⁾ Da 1 f° = 1/5 ccm n-Lösung im Liter ist.

²⁾ CaSO₄ ist zweiwertig, daher die Teilung durch 2!

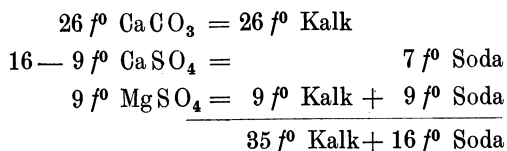
³⁾ Dabei wird nämlich fast immer die freie Kohlensäure, die durch Kalk ausgefällt werden muß, überhaupt nicht und ferner auch nicht berücksichtigt, daß die aus den Formeln berechneten Mengen Fällmittel, namentlich Soda, nicht völlig ausreichen, sondern ein kleiner, von Fall zu Fall wechselnder Überschuß zugesetzt werden muß, den man also nicht berechnen kann.

gefällt werden muß (s. die Formelgleichungen 63 bis 67). Handelt es sich also lediglich darum, die Zusätze zu berechnen, so beschränkt sich die Wasseruntersuchung auf die Ermittlung der Gesamthärte, der Kalkhärte, der Schwefelsäure, der Alkalität und der freien Kohlensäure.

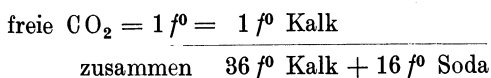
Man stellt die Basen und die Säuren zweckmäßig z. B. nach folgendem Schema einander gegenüber:

9 f°	Mg O	SO ₃	16 f°
33 f°	Ca O	CO ₂	26 f°
42 f°			42 f°

und erhält:



dazu z. B. 44 mg/Liter



$$1 \text{ f}^\circ \text{ Kalk entspricht } \frac{56}{2 \times 5} = 5,6 \text{ mg/Liter} = 5,6 \text{ g/cbm Ca O,}$$

$$1 \text{ f}^\circ \text{ Soda entspricht } \frac{106}{2 \times 5} = 10,6 \text{ mg/Liter} = 10,6 \text{ g/cbm Na}_2\text{CO}_3,$$

also sind für 1 cbm Wasser erforderlich:

$$\begin{array}{rcl}
 36 \times 5,6 & = & 202 \text{ g CaO} = 252 \text{ g } 80\% \text{iger Weißkalk und} \\
 16 \times 10,6 & = & 170 \text{ g Na}_2\text{CO}_3 = 175 \text{ g } 96\text{- bis } 98\% \text{ige kalzinierte Soda.}
 \end{array}$$

W. Reihenfolge der einzelnen Bestimmungen bei Wasseruntersuchungen

1. Möglichst an der Entnahmestelle:

- a) Schwefelwasserstoff(geruch).
- b) Sauerstoff (Fällung mit MnSO_4 und NaOH).

2. Im Laboratorium sofort:
 - c) Farbe, Geruch (Geschmack).
 - d) Sauerstoffzehrung ansetzen.
 - e) Oxydierbarkeit der Schmutzwässer.
3. Alsbald:
 - f) Freie Kohlensäure beim Öffnen der Flaschen.
 - g) Oxydierbarkeit reiner Wässer.
 - h) Stickstoffbestimmung ansetzen.
 - i) Sauerstoffbestimmung beenden.
 - k) Eisenbestimmung (Belüftung) (Säurezusatz).
4. Nach Bedürfnis: Alle weiteren Bestimmungen.

V.

Entfärbungskohlen

1. 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% organischen Stoffen (Knorpel, leimgebende Substanz usw.) und 70% mineralischen Stoffen (Knochenasche, Knochenerde. Im wesentlichen Calciumcarbonat und -phosphat). 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 %
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 zunächst der

Kohlenstoff. Es ist jedoch sehr wahrscheinlich, daß auch das Calciumphosphat und daneben in geringerem Ausmaß das Carbonat an der Reinigungskraft beteiligt sind.

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 hervorruhend. 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.

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, derjenige 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 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 kohlensaurem und schwefelsaurem Calcium, an Kohlenstoff, Schwefelcalcium und organischen Stoffen. 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 Masse sodann im Mörser, oder besser mittels einer kleinen, eisernen Mühle 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 angemessen hohe Temperatur des Trockenschrankes.

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 (Abb. 77, S. 192), 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% Feuchtigkeit.

Einen aus Kupfer 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 Abb. 120 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

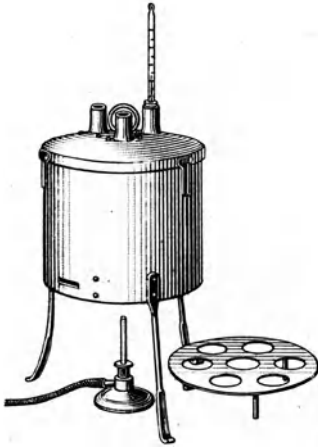


Abb. 120. Trockenschrank
für Knochenkohle

Thermometer, der dritte zur Anbringung eines Wärmeregulators (s. Abb. 91, S. 262), wenn nötig, bestimmt. Im Innern trägt ein mit drei Füßen versehener Teller (in der Abbildung neben dem Apparat dargestellt) die betreffenden Gefäße mit den zu trocknenden Stoffen entweder direkt in den runden Ausschnitten 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 cem 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. 192) 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 Filtertrockenglase gewogen und in einem vorher ausgeglühten und nach dem Erkalten im Exsikkator (Abb. 121)

¹⁾ Man nimmt „Gewichtsbeständigkeit“ an, wenn zwei aufeinanderfolgende Wägungen, zwischen denen ein halbstündiges Weitertrocknen lag, nicht mehr als 0,005 g Unterschied aufweisen.

gewogenen Platin- oder Porzellantiegel 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 Tiegel die aus der Abb. 122 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.

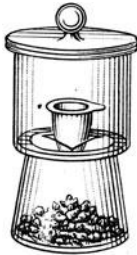


Abb. 121. Exsikkator

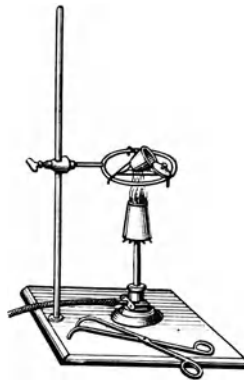


Abb. 122. Vorrichtung zum Veraschen

Das Gewicht des im Tiegel verbliebenen Verbrennungsrückstandes gibt, nach Abzug der Filterasche, mit 10 multipliziert, den Prozentgehalt der Kohle an Sand und Ton.

Beispiel. 10,0 g Knochenkohle geben nach dem Trocknen:

Glas + Filter + Inhalt	31,214 g,
Glas + Filter	30,153 g,
in Salzsäure unlöslichen Rückstand . . .	1,061 g.

Nach dem Verbrennen des letzteren verblieben im Tiegel, abzüglich 0,003 g Filterasche:

0,035 g Sand und Ton,

welche vom Gesamtückstande in Abzug kommen:

$$\begin{array}{r}
 1,061 \text{ g Rückstand,} \\
 - 0,035 \text{ g Sand und Ton,} \\
 \hline
 = 1,026 \text{ g Kohlenstoff;}
 \end{array}$$

oder nach Multiplikation der beiden betreffenden Zahlen mit 10:

10,26% 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 Tiegel 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 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 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 Verfahren, welche hierzu in Vorschlag und zur Anwendung gebracht sind, ist das

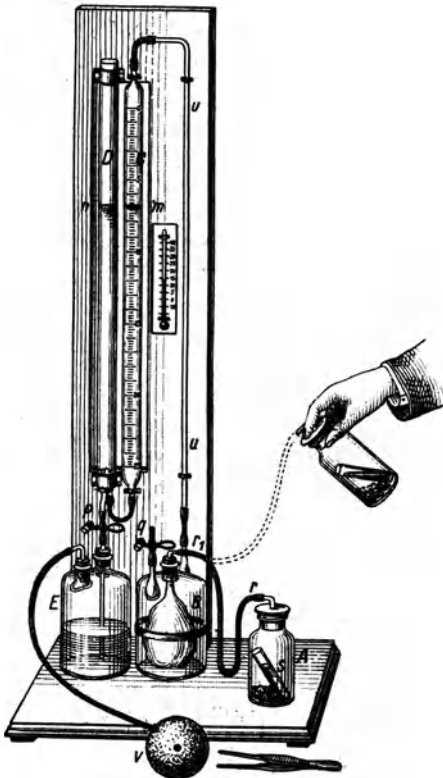


Abb. 123. Scheiblerscher Apparat

Scheiblersche Verfahren dasjenige, welches fast ausschließlich in den Laboratorien der Zuckerraffinerien angewendet wird. Es erfordert den „Scheiblerschen Apparat zur Bestimmung des kohlensauren

Calciums in der Knochenkohle“, welcher nach Abb. 123 aus folgenden Teilen besteht:

Flasche *A* ist das Kohlensäureentwicklungsgefäß, 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 *uu* 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 vermittelt des Quetschhahnes *p* verschließbare Abflußröhre enthält, die bis auf den Boden des zweihalsigen Wasserbehälters *E* hinabreicht. Durch Einblasen von Luft vermittelt 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

¹⁾ Es genügt zu diesem Zwecke, 2 Raumteile konzentrierte Salzsäure mit 1 Raumteil Wasser zu verdünnen.

Tabelle 40
Über die prozentische Bestimmung des kohlen-sauren Calciums in der Knochenkohle aus dem Volumen der Kohlensäure. Von Scheibler

Abgelesenes Volumen	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	0,80	0,79	0,79	0,79	0,78	0,78	0,77	0,77	0,77	0,76	0,76	0,76	0,75	0,75	0,74	0,74	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	1,78	1,77	1,76	1,75	1,74	1,73	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	2,79	2,77	2,76	2,74	2,73	2,72	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	3,77	3,75	3,73	3,71	3,70	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	4,76	4,74	4,71	4,69	4,67	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											
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											
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											
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											
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											
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											
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											
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											
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											
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											
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											
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											
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	17,18	17,09	17,00	16,91	16,82	16,73	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											
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											
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											
22	22,20	22,09	22,00	21,90	21,80	21,70	21,59	21,49	21,37	21,28	21,17	21,07	20,96	20,85	20,74	20,63	20,51	20,40	20,28											
23	23,20	23,09	22,99	22,88	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											
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											
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											

(s. die Abbildung), so daß die in dem 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 *mn* 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 kohlensaurem Calcium ohne weitere Rechnung aus der vorstehenden, von Scheibler berechneten Tabelle 40 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. Hat man 8,5 Grade Kohlensäure bei 20° C gefunden, so entsprechen bei dieser Temperatur:

$$\begin{array}{r} 8,0^{\circ} = 7,88 \text{ \% kohlensaurem Calcium} \\ 0,5^{\circ} = 0,489 \text{ \%} \quad \text{,,} \quad \text{,,} \end{array}$$

und es sind somit 8,369% kohlensaures Calcium, abgerundet 8,4%, 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 Zwecke hat Scheibler die nachstehende Tabelle 41 be-

Tabelle 41

Grade nach Baumé	Spez. Gew. bei 15° C	Gehalt an Salz- säuregas %	Löst Calcium- carbonat %	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	7,3367	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	14,0334	16,3782	18,7179	21,0577
19,0	1,152	30,2	41,374	2,4172	4,8344	7,2527	9,6689	12,0861	14,5033	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

rechnet, welche die für 100 Tle. Knochenkohle anzuwendende Salzsäuremenge von verschiedenem Prozentgehalt oder spezifischem Gewicht angibt. Der ursprüngliche, natürliche Gehalt der Knochenkohle an kohlensaurem Calcium ist dabei zu 7,00% angenommen.

Beispiel. Hat man nach obenstehendem Beispiel in einer Knochenkohle 8,37% Calciumcarbonat gefunden, so sind $8,37 - 7,00 = 1,37\%$ desselben durch Salzsäure zu entfernen, um das natürliche Verhältnis von 7,0% wieder herzustellen. Gesetzt nun, man habe eine Salzsäure von 1,171 spez. Gew. oder 21° Bé zur Verfügung, so findet man in der Tabelle 39 die anzuwendende Menge Säure in ganz ähnlicher Weise, wie bei Tabelle 38 gelehrt.

1,0 Tle. Calciumcarbonat	= 2,1534 Tle. Salzsäure von 1,171 spez. Gew.
0,3 „ „	= 0,6460 „ „ „ 1,171 „ „
0,07 „ „	= 0,1507 „ „ „ 1,171 „ „

1,37 Tle. Calciumcarbonat bedürfen 2,9501 Tle. Salzsäure von 1,171 spez. Gew.

100 kg Knochenkohle mit einem Gehalt von 8,37% kohlensaurem Calcium müssen demnach mit 2,95 kg Salzsäure von 1,171 spez. Gew. (21° Bé) behandelt werden, um den Gehalt an kohlensaurem Calcium auf 7,0% zurückzuführen.

D. Bestimmung von schwefelsaurem Calcium (Gips)

Wie schon erwähnt, enthält selbst neue Knochenkohle stets eine geringe Menge, etwa 0,15 bis 0,25% Gips, welche sich jedoch im Betriebe der Zuckerrefinerie 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 Inhaltes 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 ungenäßten Faltenfilters in ein trockenes Becherglas; sämtliche Salze der Knochenkohle 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 Um-

schwenken und tropfenweise eine Lösung von Chlorbarium hinzu, als noch ein Niederschlag erhalten wird. Alle vorhandene Schwefelsäure wird in Form von schwefelsaurem Barium ausgefällt. Es ist notwendig, diese Fällung in kochender Flüssigkeit auszuführen, damit das ausgeschiedene Bariumsalz 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, filtriert 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 Barium bei seiner Fällung eine gewisse Menge anderer Salze, Chlorbarium, 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 Bariumsulfat entsprechende Menge Calciumsulfat oder Gips.

Beispiel. Aus 20,0 g Kohle wurden nach dem beschriebenen Verfahren 0,055 g schwefelsaures Barium erhalten; $0,055 \times 0,5832 = 0,0321$ g Gips in 20,0 g Kohle; auf 100 berechnet: $0,0321 \times 5 = 0,16\%$ Gips.

Man entfernt im Raffineriebetriebe einen Gehalt von Gips aus der Knochenkohle durch Auskochen mit einer verdünnten Lösung von kohlen-saurem Natrium (Soda). Es vollzieht sich dabei eine Umsetzung der betreffenden Verbindungen zu leicht löslichem schwefelsauren Natrium, welches durch Auswaschen mit Wasser entfernt wird, und kohlen-saurem Calcium, welches bei der späteren Behandlung mit Salzsäure in Lösung geht.

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. Zur Entfernung von 0,16% Gips würden demnach $0,16 \times 0,7786 = 0,125$ kg reine kalzinierte Soda (von 100%) auf je 100 kg Knochenkohle erforderlich sein.

Bei Verwendung einer Soda von nur 95,0% 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 kohlensauren 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 Bariumsulfat 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 Übersäumen 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⁾. 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 Chlorbarium und verfährt genau in der bei der Gipsbestimmung angegebenen Weise. Man erhält so eine dem Gesamtgehalte an Schwefel entsprechende Menge schwefelsauren Bariums.

¹⁾ Stammer, Zuckerfabrikation, 2. Aufl., S. 681.

²⁾ $\text{CaS} + 2 \text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{S}$. (79)

³⁾ Der Zusatz von Äther, um Übersäumen zu verhindern, darf nur ein ganz geringer sein, da sich aus diesem und dem frei werdenden Chlor entzündliche, leicht explosive Gasgemische bilden können.

⁴⁾ $\text{KClO}_3 + 6 \text{HCl} = \text{KCl} + 3 \text{H}_2\text{O} + 6 \text{Cl}$. (80)

⁵⁾ $\text{CaS} + 4 \text{H}_2\text{O} + 8 \text{Cl} = 8 \text{HCl} + \text{CaSO}_4$. (81)

Bringt man hiervon diejenige Menge in Abzug, welche dem gleichzeitig bestimmten Gips entspricht, so ergibt der Rest des Bariumsalszes, 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.

Diese Arbeitsweise gibt völlig zufriedenstellende Ergebnisse, wenn der Gehalt an Schwefelcalcium ganz geringe Mengen nicht überschreitet.

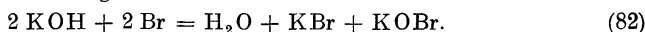
Bei Anwesenheit erheblicherer Mengen entweicht aber fast immer ein Teil des gebildeten Schwefelwasserstoffgases unzersetzt und die Analyse fällt somit fehlerhaft aus.

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 25%igen 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,

¹⁾ Ist die zu benutzende Lauge nicht schwefelsäurefrei, so stellt man ihren Gehalt an Schwefelsäure fest, übersättigt zu diesem Zwecke 100 ccm mit Salzsäure nach starker Verdünnung mit Wasser und fällt mit Chlorbariumlösung. Den auf 10 ccm entfallenden Betrag an schwefelsaurem Barium bringt man dann demnächst nach der Wägung in Abzug und hält die Lauge für solche Bestimmungen vorrätig.

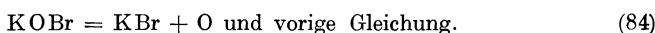
²⁾ Brom löst sich in Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Bromkalium und unterbromigsaurem Kalium:



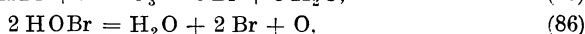
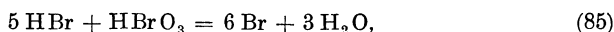
Wird die Lösung des letzteren erhitzt, so entsteht Bromkalium und bromsaures Kalium:



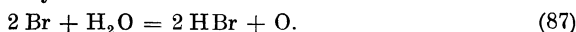
Die Lösung des unterbromigsauren Kaliums wirkt oxydierend unter Bildung von Bromid und Bromat:



Wird die Bromkalium, bromigsaures und bromsaures Kalium enthaltende Lösung mit Salzsäure versetzt, so wirken die frei werdenden Säuren des Broms aufeinander ein:



und das freie Brom wirkt oxydierend:



bringt die Flüssigkeit verlustlos in einen 250-ccm-Kolben und verfährt 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. Aus 20,0 g Kohle sind nach der einen oder anderen dieser Verfahren 0,094 g Bariumsulfat erhalten, während die gleiche Menge Kohle bei der Gipsbestimmung nur 0,055 g ergab. Die Differenz, 0,094 — 0,055 = 0,039 g schwefelsaures Barium, 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:

$$0,0120 \times 5 = 0,06\% \text{ Schwefelcalcium.}$$

F. Bestimmung der organischen Stoffe

Die Bestimmung ist immer nur qualitativer Art, und der 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, welche aber immer nur annäherungsweise gelten können, bringe man 50 g der getrockneten und gepulverten Knochenkohle in eine Porzellanschale, übergieße mit 200 ccm Zehntelnormalnatronlauge und wäge die Porzellanschale nebst Inhalt auf einer guten, größeren Waage; 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. 271 bestimmt; man bezieht die Färbung des Filtrates auf 100 g Kohle.

Beispiel. Das Filtrat von 50 g einer wie angegeben behandelten Knochenkohle erfordert bei Benutzung eines halbnormalen Farbglases 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 Phosphorsäure

Siehe darüber unter 4 B. im Abschnitt „Künstliche Düngemittel“.

¹⁾ Rössing, Zeitschr. f. analyt. Chem. 41, 610.

Zusammenstellung der Analysenergebnisse

Beispiel. Die Analyse einer lufttrockenen Knochenkohle lieferte, wie vorstehend nach A. bis E. untersucht, folgende Werte:

10,26 % Kohlenstoff,
8,37 % kohlen-saures Calcium,
0,16 % schwefel-saures Calcium (Gips),
0,06 % Schwefelcalcium,
0,35 % Sand und Ton,
7,20 % Wasser,
73,60 % Rest (Phosphate usw.),
100,00 %

Die Berechnung auf Trockensubstanz oder wasserfreie (bei 140° C getrocknete) Kohle geschieht, unter Zugrundelegung der aus dem Wassergehalt sich ergebenden Zahl für Trockensubstanz ($100,0 - 7,20 = 92,80\%$), nach dem Ansatz:

$$92,80 : 10,26 \% \text{ Kohlenstoff} = 100 : x \% \text{ Kohlenstoff,}$$

$$x = 11,06 \% \text{ Kohlenstoff.}$$

In gleicher Weise, auch für die übrigen Stoffe ungerechnet, würde die Analyse in nachstehender Form abzugeben sein:

„Die untersuchte Knochenkohle enthielt im wasserfreien Zustande (bei 140° C getrocknet):

11,06 % Kohlenstoff,
9,02 % kohlen-saures Calcium,
0,17 % schwefel-saures Calcium,
0,06 % Schwefelcalcium,
0,38 % Sand und Ton,
79,31 % Rest (Phosphate usw.),
100,00 %

Feuchtigkeitsgehalt im ungetrockneten Zustande 7,2 %.“

Bereits gebrauchte Knochenkohle unterscheidet sich von neuer häufig schon durch den höheren Sandgehalt (über etwa 1%) und einen der Abnutzung der Kalkverbindungen entsprechenden höheren Kohlenstoffgehalt (über etwa 10 oder 11 %). Färbung der Abkochungen mit verdünnter Natronlauge und Salzsäure, letztere aber nur bei nachgewiesener Abwesenheit zufälliger Beimengungen von Eisenteilen, deutet auf bereits gebrauchte Kohle. Ferner ist die aus neuer Kohle gebrannte Asche rein weiß, die aus gebrauchter gelb bis braun.

2. Künstliche Entfärbungskohlen (Aktiv. Kohlen)

Allgemeines

Neben der Knochenkohle findet in der Zuckerindustrie die Holzkohle Verwendung, deren adsorbierende Eigenschaften schon am Ende des 18. Jahrhunderts entdeckt und praktisch verwertet worden sind. Ihre Anwendung in der Rübenzuckerindustrie ist für deren erste Entwicklung von großer Bedeutung gewesen (Zuckerraffinerie Passy 1808). Die Holzkohle hat aber dann der tierischen Kohle (Figuier 1812), deren Adsorptionsvermögen das der anderen bei weitem übertraf und deren Regeneration bald darauf möglich wurde, weichen müssen. Erst durch die neuere Entwicklung der Holzkohle zur aktivierten Kohle hat die Knochenkohle ihre Sonderstellung verloren; die heute auf dem Markt angebotenen aktiven Holzkohlen sind ihr gleichwertig und in mancher Hinsicht sogar überlegen.

Über die aktiven Kohlen, ihre Herstellung und Eigenschaften ist in letzter Zeit eine umfangreiche Literatur entstanden, die nur kurz und soweit sie auf die Zuckerindustrie Bezug hat, hier gestreift werden kann.

Die aktivierten Holzkohlen lassen sich nach ihrer Herstellungsweise in zwei Gruppen zusammenfassen, als deren wichtigste und bekannteste Vertreter wir Norit und Carboraffin nennen. Erstere ist eine Wasserdampfkohle, die so gewonnen wird, daß man auf bei niedriger Temperatur verkohltes Holz (Birke) bei höherer Temperatur (800 bis 900°) Wasserdampf einwirken läßt. Sie gehört zu der Klasse der bei hohen Temperaturen mit Gas aktivierten Kohlen. Die andere Gruppe umfaßt alle Kohlensorten, deren Herstellungsprozeß sich auf die Verwendung von bestimmten anorganischen Stoffen stützt. Von diesen scheint das Zinkchlorid, wahrscheinlich wegen seines intensiven Wasserentziehungsvermögens, besonders wirksam zu sein. Die bei tieferen Temperaturen geleitete Verkohlung des mit dieser Substanz getränkten Holzes liefert die Handelskohle Carboraffin.

Die aktive Holzkohle ist vor anderen Adsorbentien durch ihr hohes Adsorptionsvermögen ausgezeichnet. Wie diesen ist ihr eine starke Entwicklung der Oberfläche eigentümlich, deren Größe auf einige 100 qm pro Gramm veranschlagt werden kann. Ihre Elementaranalyse zeigt, daß sie vorzugsweise aus Kohlenstoff besteht, der bei den aktivsten Präparaten 97% erreicht. Daneben werden Asche, Schwefel, Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff gefunden. Auf Grund des Analysenergebnisses liegt es nahe, anzunehmen, daß die starken Adsorptionseigenschaften der Kohle auf die ungesättigten Oberflächenatome des reinen Kohlenstoffs zurückgeführt werden können. Solche Vorstellungen sind neben anderen, die den Verunreinigungen größere Bedeutung beimessen, vielfach in der Literatur geäußert worden. Sie haben aber keineswegs zu definitiven Anschauungen geführt und sind heute durch die neueren Untersuchungen über aschefreie Kohle zum großen Teil überholt.

Es ist sicher, daß dem an der Kohlenoberfläche irreversibel adsorbierten Sauerstoff bisher zu wenig Beachtung geschenkt worden ist. Andererseits ist die Methode und auch der Grad der Aktivierung von bestimmendem Einfluß auf die entstehende Kohle. Bezüglich von Norit und Carboraffin ist z. B. leicht die interessante Feststellung zu machen, daß sie, obwohl sie in ihrem Adsorptionsvermögen und auch in der Elementaranalyse nicht prinzipiell beachtbare Unterschiede aufweisen, in gepreßtem Zustande eine elektrische Leitfähigkeit von ganz verschiedener Größenordnung besitzen. Während Norit ein guter Leiter ist, kann Carboraffin fast als Isolator bezeichnet werden.

Von den Eigenschaften der aktiven Kohle mögen einige nur kurz erwähnt werden.

Die Werte für das spezifische Gewicht verschiedener Kohlensorten liegen innerhalb der Grenzen 1,4 bis 2,1, wobei die obere Grenze annähernd mit dem Wert für Graphit übereinstimmt.

Die von verschiedenen Autoren diskutierte Frage der Ladung der Kohle ist durch die neueren Untersuchungen für die aschefreie Kohle entschieden worden; danach ist diese, in Wasser suspendiert, positiv geladen. Dasselbe Präparat zeigt aber negative Ladung, wenn es mit Sauerstoff bei Temperaturen von einigen hundert Grad in Berührung gekommen ist. Ebenso sind die von wasserlöslicher Asche weitgehend befreiten Handelskohlen in Wasser negativ geladen. Wie hier nicht näher auseinandergesetzt werden kann, ist die negative Ladung durch saure Verunreinigungen der Kohlenoberfläche bedingt, die sich bei entsprechender Behandlung der positiven Kohle bilden bzw. von der Fabrikation des Handelsproduktes her vorhanden sind. Für die Anwendung in der Zuckerindustrie ist nun die Ladung im Zusammenhang mit der insgesamt vorhandenen Asche, vor allem der löslichen und den zu adsorbierenden Stoffen, die bekanntlich auch negativ geladen sind, nicht ohne praktisches Interesse. Es ist wiederholt darauf hingewiesen worden, daß bei der Filtration von Zuckersäften vielfach Kohlepartikelchen durch die Filter laufen. Wenn man dieser Beobachtung nachgeht und etwa zu der gleichen Suspension von Kohle hinreichend kleiner Korngröße in Wasser steigende Mengen NaOH oder eines negativen Farbstoffes fügt, so findet man, daß die durch das Filter laufende Kohlenmenge zunächst zunimmt, ein deutliches Maximum erreicht und wieder abfällt. Es tritt also eine deutliche Dispergierung ein, die schon durch die größere Stabilität der Suspensionen angezeigt wird. Diese Erscheinung ist eine in der Kolloidchemie durchaus bekannte und erklärt sich daraus, daß die durch die vorhandenen Salze eintretende Koagulation des negativen Kohlepartikelchens erheblich durch NaOH bzw. den gleichsinnig geladenen Farbstoff gestört wird. Dieser kolloidchemische Effekt verliert natürlich seine praktische Bedeutung, wenn die primären (nicht geflockten) Kohleteilchen schon relativ zu den Filterporen hinreichend grobkörnig geflockt sind.

Auf die Wärmeeffekte, die bei der Adsorption an aktiver Kohle bzw. ihrer Benetzung durch Flüssigkeiten auftreten, soll nicht näher eingegangen werden;

es möge nur erwähnt werden, daß man als Maß für das Adsorptionsvermögen einer Kohle die Benetzungswärme durch Wasser bzw. organische Flüssigkeiten vorgeschlagen hat, deren Bestimmung relativ einfach ist. Aus solchen Messungen ist auch der Schluß zu ziehen, daß aktive Kohle zu den Stoffen mit mehr hydrophobem Charakter gezählt werden muß.

Prüfung der Aktivkohlen

Nach diesen allgemeinen Ausführungen soll auf die übliche Prüfung der aktiven Kohle im Laboratorium eingegangen werden. Es muß im voraus bemerkt werden, daß — trotz fühlbaren Mangels — eine einheitliche Prüfvorschrift nicht vorliegt. Die im folgenden gegebenen Anweisungen decken sich im wesentlichen mit den Versuchsbedingungen der vergleichenden Untersuchung aktiver Kohle von Spengler und Landt.

Der Wert einer Entfärbungskohle wird durch den Vergleich ihrer Eigenschaften mit denen einer bekannten Kohlensorte festgestellt. Von diesen ist für die Zuckerindustrie die Entfärbungs- oder Bleichwirkung die wichtigste. Die Wahl einer geeigneten Versuchslösung ist nun recht schwierig; von ihr muß verlangt werden, daß sie jederzeit leicht reproduzierbar ist und daß sie sich, um sichere Rückschlüsse auf die praktische Verwendbarkeit der Kohlen ziehen zu können, von den zu entfärbenden Lösungen des Betriebes möglichst wenig unterscheidet. Man verwendet gewöhnlich verdünnte Melasselösungen von schwach alkalischer Reaktion und mittlerer Farbe, deren Eignung aber sehr zweifelhaft erscheinen muß. Es gehen deshalb Bestrebungen dahin, statt ihrer Zuckerlösungen, z. B. aus affinisiertem Nachprodukt hergestellt, zu entfärben. Bei vergleichenden Versuchen hat sich aber ergeben, daß die unter gleichen Bedingungen erzielte Entfärbung von konzentrierteren Zuckerlösungen zwar erheblich hinter der von Melasselösungen zurückbleibt, daß die Reihenfolge der Wirksamkeit der untersuchten Kohlen jedoch erhalten bleibt. Diese Herabsetzung des Wirkungsgrades ist in erster Linie dem höheren Zuckergehalt der Lösungen zuzuschreiben. Bevor einheitliche Vereinbarungen getroffen werden, wird man demnach zunächst verdünnte Melasse als Standardlösung beibehalten können.

Da die Melasse ein keineswegs einheitlicher Stoff ist, muß die Frage entschieden werden, ob die Verwendung von einer solchen verschiedenen Ursprungs und verschiedener Eigenschaften für relative Vergleiche verschiedener Kohlen zulässig ist. Das kann nach vorläufigen Versuchen angenommen werden; dagegen hängen die absoluten Entfärbungszahlen, wie es von vornherein zu erwarten ist, von der verwendeten Melasse ab.

Es ist selbstverständlich, daß man möglichst eine normale Melasse verwenden wird, d. h. eine solche, deren Analysendaten Durchschnittswerten entsprechen. Von großer Wichtigkeit ist der p_H -Wert der Versuchslösung. Wie man sich leicht überzeugen kann, wird die Entfärbung durch Abnahme ihres

p_{H} -Wertes begünstigt. Den Verhältnissen des Betriebes entsprechend wählt man die Versuchslösung zweckmäßig schwach alkalisch, beispielsweise von einem p_{H} ungefähr = 8. Dieser darf nach der obigen Bemerkung für einen exakten Vergleich der Bleichwirkung verschiedener Kohlen durch diese nicht wesentlich geändert werden. Da nun die Handelskohlen je nach ihrer Herstellung und Reinigung mit einer sauren, neutralen oder alkalischen Reaktion geliefert werden, ist dazu eine gute Pufferung der verdünnten Melasse notwendig, die man gegebenenfalls auch durch Zusatz eines geeigneten Puffergemisches erreichen kann. Durch diese Forderung und vor allen Dingen durch die einer bestimmten Farbintensität, die man allgemein festlegen sollte, weil die absoluten Entfärbungszahlen u. a. von ihr abhängen, ist die Konzentration der Ausgangslösung (in Gramm Trockensubstanz pro 100 ccm) bestimmt. Man wird diese, von Ausnahmefällen abgesehen, zweckmäßig innerhalb der Grenzen von 5 bis 10⁰ St (bezogen auf die Konzentration der verwendeten Melasselösung) halten.

Die Entfärbungsversuche werden folgendermaßen ausgeführt: Man wiegt von einer Kohle, die vorher nicht getrocknet wird, eine bestimmte Menge, z. B. 0,5 g, im Erlenmeyerkolben von ungefähr 300 ccm Inhalt ab und setzt langsam und unter Umschütteln 200 ccm Ausgangslösung, die zweckmäßig vorher filtriert wird, hinzu. Darauf wird die Suspension in einem Wasserbad von einer Temperatur von 85 bis 90⁰ 35 Minuten unter Umschütteln erhitzt. Die heiße Lösung wird sofort zweimal durch gewöhnliche Filter (Schleicher & Schüll, Nr. 597) filtriert und abgekühlt. In gleicher Weise wird die Ausgangslösung behandelt (Bezugslösung). Mit Hilfe eines Kolorimeters (z. B. von Stammer, Dubosq oder anderen) werden die Farbintensitäten der Bezugs- und behandelten Lösung ermittelt und daraus die prozentische Entfärbung berechnet. Auf diese Weise kann man ihre Abhängigkeit von der angewandten Kohlenmenge tabellenmäßig oder graphisch gewinnen.

Durch Vergleich einer solchen für eine zu untersuchende Kohle ermittelten Kurve mit der eines Standardmusters ist ihr Wert relativ zu dem letzteren bestimmt. Man liest für verschiedene Entfärbungsgrade sofort die Verhältniszahl der erforderlichen Mengen beider Kohlen ab (Gleichleistungsverfahren). Will man diese Angabe auf „trockene Kohle“ beziehen, so hat man den Maßstab der Kohlenmengeachse im Verhältnis $\frac{100 - \text{Wassergehalt}}{100}$ zu verkleinern.

Bezüglich der Bestimmung des Wassergehaltes kann auf den Abschnitt über Knochenkohle verwiesen werden.

Wie schon erwähnt worden ist, kann eine Handelskohle je nach ihrer Herstellung und weiteren Behandlung saure, neutrale oder alkalische Reaktion zeigen. Es ist deshalb empfehlenswert, einerseits ihre lösliche Asche im Wasserauszug durch Leitfähigkeitsmessung zu bestimmen, andererseits durch Anwendung verschiedener Puffergemische den Gleichgewichts- p_{H} -Wert der Kohle zu ermitteln (d. h. den p_{H} -Wert der Puffermischung, der durch Zusatz von Kohle keine Änderung erfährt).

VI.

Kalkstein

Der Kalkstein, im wesentlichen aus kohlensaurem 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 benutzten Ätzkalk oder gebrannten Kalk, den sogenannten Scheidekalk.

Je reiner der Kalkstein, d. h. je mehr kohlensaures Calcium darin enthalten, desto geeigneter ist er, und zwar für beide Gebrauchszwecke.

Die in der Natur vorkommenden Kalksteine sind sehr verschiedenartig zusammengesetzt, sie enthalten neben dem kohlen sauren Calcium wechselnde Mengen von kohlen saurem Magnesium, schwefelsaurem Calcium (Gips), Eisenoxyden, kiesel sauren 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 Reinigungs verfahren nicht oder nur wenig abscheidbar, verbleiben sie in den Fabrikationsprodukten, erhöhen deren Gehalt an Salzen und bewirken dadurch die vermehrte Bildung von Melasse. Auch ein größerer Magnesiumgehalt ist als nachteilig anzusehen.

Ein guter Kalkstein sollte deshalb neben möglichst wenig kohlen saurem Magnesium nicht über 0,4% Gips enthalten, nach dem Brennen und Löschen sollten nicht über 0,15 bis 0,20% freies Ätzkali löslich geworden sein. Die übrigen Nebenbestandteile können unter Umständen zur Bildung von Krusten in den Verdampfern Anlaß geben, so z. B. die Kieselsäure, von denen die leicht in Lösung übergehende Form als schädliche Kieselsäure bezeichnet wird. Ferner 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% nicht übersteigen.

Von dem zu untersuchenden lufttrockenen Kalkstein wird ein durch Abschlagen von kleineren Stücken aus vielen größeren gewonnenes gutes

Durchschnittsmuster¹⁾ 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 Kalksteins werden bei einer Temperatur von 120 bis 125° 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 einem Erlenmeyerkolben mit 50 ccm reiner Salzsäure und 2 bis 3 ccm Salpetersäure²⁾ übergossen, indem man, wenn nötig, durch Hinzufügen einer geringen Menge Äther ein Übersäumen des Inhalts vermeidet. Man kocht die Lösung etwa 10 Minuten lang, 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.

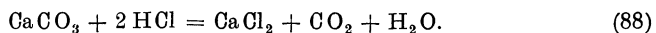
Das mit dem Waschwasser vereinigte Filtrat, welches man am zweckmäßigsten gleich in einem Maßkolben von 500 ccm Inhalt auffängt, wird nach dem Erkalten mit destilliertem Wasser bis zur Marke (= 500 ccm) verdünnt und dient nach gutem Mischen zur Bestimmung der übrigen Bestandteile.

C. Bestimmung des schwefelsauren Calciums

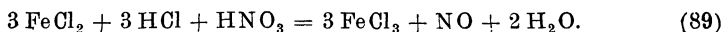
100 ccm (= 2,0 g Kalkstein) der bei B. erhaltenen salzsauren Lösung werden in einem Erlenmeyerkolben oder einem Becherglase mit Natronlauge versetzt, bis die Lösung nur noch schwach sauer reagiert, und zum Sieden erhitzt. Nach vorsichtigem Zusatz von Chlorbariumlösung wird ein etwa erhaltener Niederschlag von schwefelsaurem Barium nach der auf S. 420 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.

¹⁾ Man kann dazu ähnlich wie im Abschnitt X „Brenn- und Heizstoffe“ angeben verfahren.

²⁾ 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:



Beispiel. Es wurden nach Abzug der Filterasche erhalten: 0,0096 g schwefelsaures Barium, entsprechend: $0,0096 \text{ g} \times 0,5832 = 0,005598$ schwefelsaurem Calcium in 2,0 g Kalkstein, mithin in 100 Tln.

$$0,005598 \times 50 = 0,28\%.$$

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 Hydrate in Form eines grobflockigen Niederschlages aus, welcher je nach der Menge des vorhandenen Eisens mehr oder weniger rotbraun gefärbt ist¹⁾.

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 gesonderten Angabe nicht bedürfen.

Man muß das Filtrieren möglichst beschleunigen, um nicht gleichzeitig infolge einer Anziehung von Kohlensäure aus der Luft kohlensaures 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 zur Marke auf und mischt. Die Flüssigkeit dient demnächst zur Bestimmung von Kalk und Magnesia.

E. Bestimmung des kohlensauren Calciums

Die am schnellsten ausführbaren Verfahren zur Bestimmung des Calciumcarbonats beruhen auf der Ermittlung der im Kalkstein vorhandenen Kohlensäure. Es ist jedoch dabei zu berücksichtigen, daß auf diese Weise 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 mitbestimmt 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.

¹⁾ Da durch einen etwaigen Gehalt des Ammoniaks an Ammoniumcarbonat bereits geringe Kalkmengen mitfallen können, empfiehlt es sich, den Niederschlag nach dem Abfiltrieren in Salzsäure zu lösen und nochmals mit Ammoniak zu fällen.

a) Bestimmung durch Wägen der ausgefällten Calciumverbindung

Von der bei D. erhaltenen, von dem Eisenoxyd- und Tonerdeniederschlage 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 entsteht.

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 geht, 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. 192), 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 Ammon. Nachdem man wieder eine Zeitlang 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.)

Erwies sich bei C. (S. 430) der Kalkstein als frei von Calciumsulfat, oder war die Fällung durch Chlorbarium 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. 25,0 ccm Lösung (= 0,2 g Kalkstein) sind zur Fällung gelangt und gaben:

Glas + Filter + Niederschlag	30,397 g,
Glas + Filter	30,124 g,
Oxalsaures Calcium ($\text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$)	0,273 g.

$0,273 \times 0,6850 = 0,1870$ g Calciumcarbonat in 0,2 g Kalkstein, mithin $0,187 \times 500 = 93,5\%$ Calciumcarbonat.

Nach dem Befunde bei C. sind die dort ermittelten Procente Calciumsulfat in Calciumcarbonat umzurechnen und ergeben $0,28 \times 0,7351 = 0,21\%$, welche vom obigen Betrage abzuziehen sind. Mithin sind $93,5 - 0,21 = 93,29\%$ 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 verwandeln. Der ermittelte Betrag an Calciumoxyd ist durch Multiplikation mit 1,7847 in Calciumcarbonat umzurechnen.

Abgekürztes Verfahren. Handelt es sich bei Untersuchung von Kalkstein nur um die Bestimmung von kohlen-saurem 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, 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).

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.

b) Bestimmung aus dem Gewichtsverlust nach Austreibung der Kohlensäure

Man benutzt zu diesem Bestimmungsverfahren den in Abb. 124 abgebildeten 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 und fügt die erforderliche Menge Wasser hinzu. Man bemißt den Wasserzusatz derartig sparsam, daß das Kölbchen nicht höher als zu einem Viertel gefüllt ist. In den Aufsatz *C* gibt man alsdann nach Abnahme des Stopfens *d'* soviel konzentrierte Schwefelsäure, wie aus der Abbildung 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 Abbildung angegebenen Höhe oben eingießt. Sämtliche eingeschlif-fenen 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 des hier befindlichen Kalksteins. 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 Apparats 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 Gummischlauchs so lange Luft durch den Apparat, bis der scharfe, säuerliche Geschmack der Kohlensäure verschwunden, sie mithin vollständig aus dem Apparat verdrängt ist.

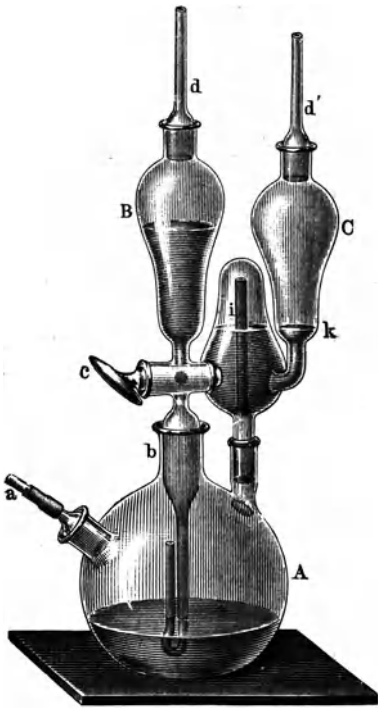


Abb. 124
Geisslerscher Apparat

leicht Anteile derselben in den Gummischlauch gelangen, wodurch unvermeidlich Gewichtsverluste eintreten würden.

Der ermittelte Gewichtsverlust entspricht der in der abgewogenen Menge Kalkstein enthaltenen Kohlendioxid und ihr Gewicht, mit dem Faktor 2,2743 multipliziert, ergibt die ihr entsprechende Menge kohlensaures Calcium.

Beispiel. Es wog: <i>A</i> mit Kalkstein	25,766 g,
<i>A</i> leer	24,134 g,
	Kalkstein = 1,632 g.

Das Ansaugen muß sehr behutsam geschehen; die Schwefelsäure darf den Stopfen *d'* nie erreichen, da andernfalls

Gewicht des Apparates vor der Kohlensäureentwicklung	86,516 g,
Gewicht des Apparates nach der Kohlensäureentwicklung	85,837 g,
mithin Gewichtsverlust = Kohlensäure	0,679 g.

$$1,632 : 0,679 = 100 : x,$$

$$x = 41,61\% \text{ Kohlensäure.}$$

Die Bestimmung des Magnesiumoxyds unter F. (S. 436) und die Berechnung des gefundenen Betrages auf kohlen-saures Magnesium ergibt dort einen Gehalt von 1,13%, worin $(1,13 \times \text{Faktor } 0,5218)$ 0,59% Kohlensäure.

Dieser Betrag, von der oben gefundenen Menge abgesetzt, läßt: $41,61 - 0,59 = 41,02\%$ Kohlensäure übrig, welche an Calcium gebunden gewesen; der Gehalt an kohlen-saurem Calcium ist mithin: $41,02 \times 2,2743 = 93,3\%$, mit dem Ergebnis nach a) übereinstimmend.

c) Maßanalytische Bestimmung

Man wägt auf dem Trierblech 5 g Kalksteinpulver ab, bringt diese mit Hilfe einer Federfahne oder von Wasser aus einer Spritzflasche 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 Aufschäumen 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 Normalsäuremenge durch Rücktitrierung mit Normalnatronlauge bis zum Eintritt der roten Färbung. 1000 ccm Normalsäure sind mit 50,035 g Calciumcarbonat gleichwertig; es würden mithin $5,0 \text{ g}^1$ eines 100%igen (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% auch nur 90 ccm Normalsäure gebunden werden, 10 ccm von ihr also frei bleiben und demgemäß beim Zurücktitrieren mit Normallauge 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

¹⁾ Genauer 5,0035 g.

und beeinträchtigt, wenn in erheblicherer Menge zugegen, dementsprechend die Richtigkeit des erhaltenen Wertes.

Für praktische Zwecke aber wird dieses Verfahren der Schnelligkeit seiner Ausführung wegen vor 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. 5 g Kalksteinpulver mit 100 ccm Normalsalzsäure, wie angegeben behandelt, erforderten 6,0 g Normalnatronlauge zur Neutralisation. Der Kalkstein hat demnach einen Gehalt von $100 - 6,0 = 94,0\%$ 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 etwa 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 unbenetztes Filter in ein trockenes Gefäß, bringt vom klaren Filtrat mittels der Pipette 312,5 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. 477 behandelt und schließlich als pyrophosphorsaures Magnesium gewogen.

Nach den verschiedenen Verdünnungen entsprechen die zur Fällung verwendeten 312,5 ccm Flüssigkeit gerade 1 g des ursprünglichen Kalksteins.

Beispiel. Nach Abzug der Filterasche verblieb im Tiegel ein Betrag von 0,0149 g pyrophosphorsaures Magnesium, welcher nach Multiplikation mit dem Faktor 0,7573 die entsprechende Menge kohlen-saures Magnesium finden läßt.

$$0,0149 \times 0,7573 = 0,01128 \text{ in 1 g Kalkstein, mithin}$$

$$1,13\% \text{ kohlen-saures Magnesium.}$$

Bei magnesiareichen Kalksteinen, bei denen der durch oxalsaures Ammon erzeugte Niederschlag, wie bereits S. 432 angegeben, etwas Magnesiumoxalat enthalten kann, nimmt man die Fällung zunächst in einem Becherglase oder einer größeren Porzellanschale vor, dekantiert die über dem gut abgesetzten Niederschlag stehende Flüssigkeit in einen 500-ccm-Kolben, löst, wie ebenfalls schon S. 432 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 den 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 um.

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 bohnen großen 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 den Ofenrost oder auf untergelegte Steine so gestellt werden, daß seine Bodenöffnung frei bleibt und durch sie ein Luftzug durch den Tiegel stattfinden kann, welcher die ausgetriebene Kohlensäure fortführt.

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 Eingang 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.

Zu seiner Bestimmung 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, trockenes 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 einen vorher gewogenen Porzellantiegel filtriert, und die Flüssigkeit in diesem zur Trockne verdampft, 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. Ein zur Analyse gelangter Kalkstein enthielt im getrockneten Zustande (s. f. S.):

93,98%	kohlensaures Calcium,
1,14%	kohlensaures Magnesium,
4,88%	andere Stoffe,
100,00%	

Diese 93,98 Tle. kohlensaures Calcium geben, mit dem Faktor 0,5603 multipliziert, $93,98 \times 0,5603 = 52,66\%$ Ätzkalk, und die 1,14% kohlensaures Magnesium, mit dem Faktor 0,4782 multipliziert, 0,54% Magnesiumoxyd, welche mit den bei dem Brennen im wesentlichen quantitativ unverändert gebliebenen 4,88% anderweitigen Stoffen zusammen 58,08% gebrannten Kalk liefern. 100,0 g des letzteren gaben, in obiger Weise behandelt, 0,0950 g Chlorkalium, mithin 58,08 g (= 100 g ungebrannter Kalk):

$$100,0 : 0,095 = 58,08 : x,$$

$$x = 0,055\% \text{ Chlorkalium.}$$

Durch Multiplikation dieser Zahl endlich mit dem Faktor 0,6318 erhält man die ihr entsprechende Menge Kali (Kaliumoxyd):

$$0,055 \times 0,6318 = 0,035\% \text{ Kali.}$$

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% schwefelsaures Calcium, 93,29% kohlensaures Calcium [unter E. a) gefunden], 1,13% kohlensaures Magnesium, daneben seien ermittelt: 0,74% Eisenoxyd und Tonerde, 3,65% in Salzsäure Unlösliches (Sand und Ton) und 0,73% Feuchtigkeit (entsprechend 99,27% wasserfreier Substanz).

Zur Umrechnung auf letztere ist dann anzusetzen:

$$99,27 : 93,29 = 100 : x,$$

$$x = 93,98\% \text{ kohlensaures Calcium,}$$

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%	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%	

Aus 100 Tln. sind durch Brennen und Löschen 0,035% Kali löslich geworden.

Der Feuchtigkeitsgehalt des ungetrockneten Kalksteins betrug 0,73%.“

H. Bestimmung der schädlichen Kieselsäure

In neuerer Zeit ist durch die Untersuchung von Spengler und Brendel¹⁾ die Aufmerksamkeit auf den Gehalt eines Kalksteines an schädlicher Kieselsäure gelenkt worden. Unter schädlicher Kieselsäure versteht man diejenige Kieselsäure, die in kolloidaler Form in die Säfte übergeht und sich später daraus beim Verdampfungsprozeß auf den Heizröhren in Krusten niederschlägt. Die schädliche Kieselsäure wirkt eigentlich nur dann störend, wenn, wie in der Gegenwart vielfach üblich, vor Beginn der zweiten Saturation noch etwas Kalk den Säften zugefügt wird.

Die Ausführung einer solchen Bestimmung geschieht folgendermaßen:

Von einer guten Durchschnittsprobe des auf seinen Gehalt an schädlicher Kieselsäure zu prüfenden gebrannten Kalkes werden etwa 2 g in einer Reibschale zu einem ganz feinen Pulver zerrieben. Hiervon wägt man — am besten in einer Nickelschale — 0,5 g ab. Von 100 ccm destilliertem Wasser löscht man den Kalk zunächst mit wenig Wasser in der Nickelschale und verrührt mit einem Hornlöffel zu einem gleichmäßigen Brei. Dann spült man mit dem Rest des destillierten Wassers die breiige Masse in einen etwa 500-ccm-Erlenmeyerkolben und schüttelt um. Nach Zugabe von 5 bis 6 Tropfen Phenolphthaleinlösung (1:100) gibt man aus einer Pipette unter ständigem Um-

¹⁾ Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1930, Techn. Teil S. 821; Spengler und Trägel, ebenda 1930, Techn. Teil S. 413.

schwenken des Kolbens möglichst tropfenweise so viel einer ungefähr Normal-schwefelsäure zu, bis die anfangs starke Rotfärbung in eine ganz schwach schmutzig rosa aussehende Farbe umgeschlagen ist. Tritt, wenn dieser Punkt erreicht ist, beim Umschütteln nach einer Viertelminute keine Rotfärbung mehr ein, dann ist der gewünschte Punkt erreicht, anderenfalls gibt man nochmals von einer ganz stark verdünnten Schwefelsäurelösung (1 ccm der normalen zu 10 ccm verdünnt) ganz vorsichtig tropfenweise so viel zu, bis eine verbleibende schwache Schmutzigrosafärbung erreicht ist. Man achte darauf, daß das Zugeben der Säure so vorsichtig geschieht, daß die Rotfärbung nur allmählich verschwindet. War durch zu schnelles Zugeben von Säure die Rotfärbung längere Zeit gänzlich verschwunden, so ist die Analyse zu verwerfen. Den Inhalt erhitzt man dann zu lebhaftem Sieden, läßt eine halbe Minute kochen und filtriert heiß. Beim Erhitzen färbt sich die Flüssigkeit wieder etwas mehr rot, weil durch den sich jetzt zusammenballenden Niederschlag die Farbe nicht mehr verdeckt wird. Diese Erscheinung ist aber ohne Belang. Nach dem Abkühlen auf 20° füllt man die Flüssigkeit mit destilliertem Wasser zu 100 ccm auf und gibt dazu etwa 1 g pulverisiertes Ammonmolybdat. Nach Auflösen desselben gibt man 5 ccm 3 n Salzsäure zu und vergleicht die aufgetretene Gelbfärbung mit den nach der Angabe von Winkler hergestellten Kaliumchromatlösungen, die je nach Farbtiefe einem Gehalt von 0,5—1—2—3—4—5—10 mg SiO₂ in 100 ccm Flüssigkeit entsprechen¹⁾. Es hat sich nämlich herausgestellt, daß eine Lösung von Kaliumchromat genau denselben Farbenton besitzt. Zur Herstellung der Vergleichstypen löst man nach Winkler 0,53 g K₂CrO₄ in 100 ccm Wasser und stellt damit z. B. sieben Typenlösungen her, indem davon 0,5—1—2—3—4—5—10 ccm zur Auffüllung mit Wasser auf 105 ccm verwendet werden. Die sieben Typenlösungen entsprechen dann in der Farbtiefe den nach dieser Methode behandelten Lösungen mit einem Gehalt von 0,5—1—2—3—4—5—10 mg SiO₂ in 100 ccm.

¹⁾ Spengler und Brendel, Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1929, Techn. Teil S. 824.

VII.

Scheidekalk

(Gebrannter Kalk. Ätzkalk)

Wenn die chemische Zusammensetzung des zur Darstellung des Scheidekalkes benutzten Kalksteins 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, wie nach Abzug der Kohlensäure vom Gesamtgewichte des untersuchten trockenen Kalksteins übrigbleibt.

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 Calciumhydroxyd. Diese Umwandlung wird das Löschen des Kalkes genannt. Der Kalk zerfällt zu feinpulverigem, trockenem, gelöschtem Kalk, welcher je nach seiner Reinheit etwa 75% Calciumoxyd enthält. Mit Wasser reichlich übergossen, 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 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 zusammenziehenden Geschmack.

Man versichert sich vor der Untersuchung, ob der Kalk gut gebrannt ist. Mit Wasser muß er sich in kurzer Zeit zu einem gleichmäßig feinen Brei, in welchem keine harten Stücke zurückbleiben dürfen, löschen²⁾.

Ein zu schwach oder nur zum Teil gebrannter Kalk löscht sich unvollständig und hinterläßt Stücke von kohlen-saurem 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 mit einer starken Flamme oder mit dem Gebläse 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 gewesenem Hydratwasser, dessen Menge auf 100 Tle. berechnet wird.

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, bis keine Kohlensäureentwicklung mehr auftritt, dampft diese zunächst auf dem Wasserbade soweit wie mög-

¹⁾ Herzfeld, Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1897, S. 817.

²⁾ Einen Apparat (Kalkkalorimeter) zur raschen Bestimmung des ablöschbaren Kalkes in gebrannten Kalksteinen sowie zur Beaufsichtigung des Kalkofenbetriebes beschrieb Stiepel, Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1901, II, S. 897.

³⁾ Herzfeld, Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1896, S. 507.

lich ein und erhitzt alsdann den Rückstand im Trockenschranke bei 120°C unter häufigem Umrühren und Zerteilen der entstandenen Klümpchen, bis er völlig trocken erscheint (ein bis zwei Stunden). 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, aufgekocht und nach einigem Absitzen filtriert. Das Filtrat wird samt den Waschwässern 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, gegläht 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, gläht und wägt. Der Unterschied zwischen beiden Wägungsergebnissen entspricht dem Gewicht der Kieselsäure.

Beispiel. 5,0 g Ätzkalk wurden gelöst.

Tiegel mit Kieselsäure und Sand	22,546 g,
Tiegel (und Filterasche)	<u>22,245 g,</u>
Kieselsäure und Sand	0,301 g.

Nach der Behandlung des Rückstandes mit Kalilauge:

Tiegel mit Sand	22,318 g,
Tiegel (und Filterasche)	<u>22,245 g,</u>
Sand	0,073 g.
Mithin	0,301 g,
	<u>— 0,073 g,</u>
Kieselsäure	0,228 g.

$$5,0 : 0,228 = 100 : x,$$

$$x = 4,56\% \text{ Kieselsäure;}$$

$$5,0 : 0,073 = 100 : x,$$

$$x = 1,46\% \text{ Sand.}$$

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 VI (Kalkstein) C. (S. 430) 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 VI (Kalkstein) D. (S. 431) 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. 432 beschrieben, nach Zusatz von Essigsäure, siedend heiß mittels oxalsauren Ammons. Die Weiterbehandlung des erhaltenen Niederschlages 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. Glas mit Filter und Inhalt	31,5931 g,
Glas mit Filter	30,1530 g,
Oxalsaures Calcium	0,4401 g.

$0,4401 \times 0,3838 = 0,16891$ g Calciumoxyd in 0,2 g angewandter Substanz ergibt nach dem Ansatz:

$$0,2 : 0,16891 = 100 : x,$$

$$x = 84,46\% \text{ Calciumoxyd (Ätzkalk).}$$

Auch hier muß, falls Gips vorhanden, sein Gehalt an Calciumoxyd von dem so erhaltenen Betrage nach E. a), S. 432, in Abzug gebracht werden.

b) Maßanalytische Bestimmung

Das Verfahren ist ähnlich dem bei Kalkstein (S. 435) angegebenen.

Man wägt auf dem Tarierblech 2,80 g Kalkpulver ab, bringt dieses 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. 2,80 g Kalkpulver, mit 100 ccm Normalsalzsäure und 150 ccm Wasser gekocht, erforderte nach der Abkühlung noch 13,5 ccm Normalnatronlauge bis zur Neutralisation.

Der untersuchte Scheidekalk hatte mithin eine Gesamtalkalität, in Kalk ausgedrückt, oder einen ungefähren Gehalt von $100 - 13,5 = 86,5\%$ Calciumoxyd¹).

c) Aräometrische Bestimmung

Für gewisse Fabrikzwecke hinreichend genau läßt sich der Gehalt an Ätzkalk in einer Kalkmilch durch einfache Spindelung bestimmen. Lenart²) hat die nachstehende Tafel berechnet, welche nach den Angaben eines Aräometers von Baumé 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 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 0,9⁰ 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.

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“ (Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 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 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 er; 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) Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1919, S. 1.

Tabelle 42. Vergleich für den Prozentgehalt der Kalkmilch an Calciumoxyd und -hydroxyd mit den älteren Baumé-Graden, Balling-Graden und dem spezifischen Gewicht bei 20° C

Alte Bé-Grade	Bg- Grade	Spez. Gewicht	1 l enthält CaO g	Gewichts- procente CaO	1 l enthält Ca(OH) ₂ g	Gewichts- procente Ca(OH) ₂
1,5	2,7	1,0085	10	0,99	13,2	1,31
2,7	4,8	1,017	20	1,96	26,4	2,59
3,7	6,7	1,0245	30	2,93	39,6	3,87
4,7	8,4	1,0315	40	3,88	52,8	5,13
5,7	10,3	1,039	50	4,81	66,1	6,36
6,7	12,0	1,046	60	5,74	79,3	7,58
7,6	13,7	1,0535	70	6,65	92,5	8,79
8,5	15,3	1,0605	80	7,54	105,7	9,96
9,5	17,1	1,0675	90	8,43	118,9	11,14
10,35	18,7	1,075	100	9,30	132,1	12,29
11,2	20,3	1,0825	110	10,16	145,3	13,43
12,1	21,9	1,0895	120	11,01	158,6	14,55
13,0	23,6	1,0965	130	11,86	171,8	15,67
13,9	25,1	1,104	140	12,68	185,0	16,76
14,7	26,7	1,111	150	13,50	198,2	17,84
15,55	28,2	1,1185	160	14,30	211,4	18,90
16,4	29,7	1,1255	170	15,10	224,6	19,95
17,2	31,3	1,1325	180	15,89	237,9	21,00
18,0	32,7	1,140	190	16,67	251,1	22,03
18,8	34,2	1,1475	200	17,43	264,3	23,03
19,6	35,7	1,1545	210	18,19	277,5	24,04
20,35	37,1	1,1615	220	18,94	290,7	25,03
21,1	38,5	1,1685	230	19,68	303,9	26,01
21,85	39,9	1,176	240	20,41	317,1	26,96
22,65	41,4	1,1835	250	21,12	330,4	27,91
23,3	42,8	1,1905	260	21,84	343,6	28,86
24,1	44,1	1,1975	270	22,55	356,8	29,80
24,8	45,5	1,205	280	23,24	370,0	30,71
25,5	46,8	1,2125	290	23,92	383,2	31,61
26,2	48,1	1,2195	300	24,60	396,4	32,51

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 VI F. (S. 436). Den Betrag des als pyrophosphorsaures Magnesium gewogenen Niederschlages multipliziert man mit dem Faktor 0,3621, erhält dadurch den Betrag des in 1 g Scheidekalk enthalten gewesenen Magnesiumoxyds und findet daraus den Prozentgehalt¹⁾.

¹⁾ Für eine „schneller auszuführende Bestimmung der Magnesia bei der Kalksteinanalyse“ gibt Herzfeld (Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1896, S. 284) nachstehende Vorschrift:

„a) Qualitative Bestimmung der Magnesia im Kalkstein. Etwa 0,5 g des gebrannten Kalksteins werden in einer kleinen Porzellschale in konzentrierter Salzsäure gelöst, darauf zur Kieselsäureabscheidung unter

G. Bestimmung der Alkalien

Siehe unter VI G. (S. 437).

H. Bestimmung der Kohlensäure

Hat sich bei der qualitativen Vorprüfung ein Gehalt an kohlensaurem Calcium im Scheidekalk herausgestellt, so bestimmt man die Kohlensäure mittels des Geisslerschen Apparates (Abb. 124, S. 434). 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 werden muß, so rechnet man ihn zunächst mittels des Faktors 2,2743 auf kohlensaures 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. 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.

$$2,5 : 0,020 = 100 : x,$$

$$x = 0,80\% \text{ Kohlensäure,}$$

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 kohlensaurer Kalk zugegeben, daß etwa eine Messerspitze davon ungelöst bleibt. Darauf wird aufgeköcht, in ein Reagenzglas filtriert, klares Kalkwasser zum Filtrat gegeben, bis das Gläschen nahezu angefüllt ist, mit einem Kautschukstopfen verschlossen und durchgeschüttelt. Ist viel Magnesia zugegen, so stellt sich sofort, bei Anwesenheit geringer Mengen nach einigen Minuten ein Niederschlag ein.

- b) Quantitatives Verfahren der Magnesiabestimmung im Kalkstein. Es wird eine abgewogene Menge Substanz verwendet und zunächst wie bei a) 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.“

woraus sich:

$$0,8 \times 2,2743 = 1,819\% \text{ kohlensaures Calcium}$$

berechnen. Diesem Gehalt entspricht

$$1,819 - 0,80 = 1,019\% \text{ Calciumoxyd,}$$

welches zugleich mit der nach C. ermittelten und auf Calciumoxyd umgerechneten Menge von schwefelsaurem Calcium von der oben nach E. a) (S. 444) ermittelten Gesamtmenge des gefundenen Calciumoxyds abzusetzen ist. Es seien beispielsweise 0,62 g schwefelsaures Calcium in 100 Th. 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 $84,46 - 1,02 - 0,26 = 83,18\%$ Calciumoxyd oder Ätzkalk in dem untersuchten Scheidekalk.

Die nach den beschriebenen Verfahren erhaltenen Zahlenwerte stellt man in folgender Weise zusammen:

„Der untersuchte Scheidekalk enthielt:

83,18%	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%	kohlensaures Calcium,
3,74%	Hydratwasser,
0,18%	Rest und Verlust,
100,00%	“

VIII.

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 Heizstoffes auftretende Wärme ist die Folge der chemischen Vereinigung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs mit Sauerstoff. Die Verbrennungsprodukte sind Kohlensäure 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 Brennstoffes mit abnehmendem Aschegehalt.

Die Untersuchung der Heizstoffe erstreckt sich dementsprechend für die hier in Betracht kommenden Zwecke auf die Ermittlung des Gehaltes an Feuchtigkeit, Asche, Schwefel, Kohlenstoff und Wasserstoff. Die Ausführung dieser Arbeiten ist 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 folgendermaßen¹⁾: Von jeder auf den Lagerplatz gebrachten Karre wird eine Schaufel, beim Abladen eines Wagens jede zwanzigste oder dreißigste Schaufel beiseite in Körbe oder mit Deckel versehene Kisten geworfen, wobei darauf zu achten ist, daß das Verhältnis von Stücken und Kleinkohle in der Probe dem der Lieferung möglichst entspricht. Alle Stücke werden, wenn irgend möglich, auf dem Wagen bereits so weit klein geschlagen, als es für den Betrieb tunlich ist, also etwa auf Faustgröße. Diese Rohprobe im Gewicht von etwa 5 Zentnern wird auf einer festen, reinen Unterlage (Beton, Steinfliesen u. dgl.) ausgebreitet und bis zur Walnußgröße kleingestampft. Die so zerkleinerten Kohlen werden durch wiederholtes Umschaufeln gemischt, quadratisch zu einer Schicht von 8 bis 10 cm Höhe ausgebreitet und durch die beiden Diagonalen in vier Teile geteilt. Die Kohlen in zwei gegenüberliegenden Dreiecken werden beseitigt, der Rest noch weiter zerkleinert, etwa auf Haselnußgröße, gemischt und abermals zu einem Viereck ausgebreitet, das in gleicher Weise behandelt wird. So wird fortgefahren, bis eine Probemenge von etwa 1 bis 10 kg, je nach Menge der Lieferung, übrigbleibt, die in gut verschlossenen Gefäßen zur Untersuchung verschickt wird.

A. Bestimmung des Wassergehaltes

a) Steinkohlen und Koks

10,0 g der fein zerriebenen Probe werden in einem Filtertrockengläschen (Abb. 78, S. 192) 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. 10,0 g Steinkohle wurden getrocknet.

Trockenglas mit Kohle vor dem Trocknen	36,960 g,
Trockenglas mit Kohle nach dem Trocknen	36,808 g,
Verlust = Wasser	<u>0,152 g.</u>

Die Steinkohle enthält demnach:

und somit	1,52% Wasser,
	<u>98,48% Trockensubstanz,</u>
	100,00%.

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

¹⁾ Vorschrift des Kgl. preußischen Materialprüfungsamts zu Berlin-Lichterfelde vom Jahre 1915.

in einem auf 20 bis 25^o erwärmten Trockenschranke 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 Kohlensäure ausgetrieben. Man wägt von der vcrgetrockneten Kohle 4 bis 5 g in ein Porzellanschiffchen (Abb. 125) und bringt es in die Mitte der Metallröhre *mn*, welche in der aus der Abb. 126 ersichtlichen Weise von dem kupfernen Wasserbadkasten eingeschlossen und mit diesem an beiden Seiten verlötet ist.



Abb. 125. Porzellanschiffchen

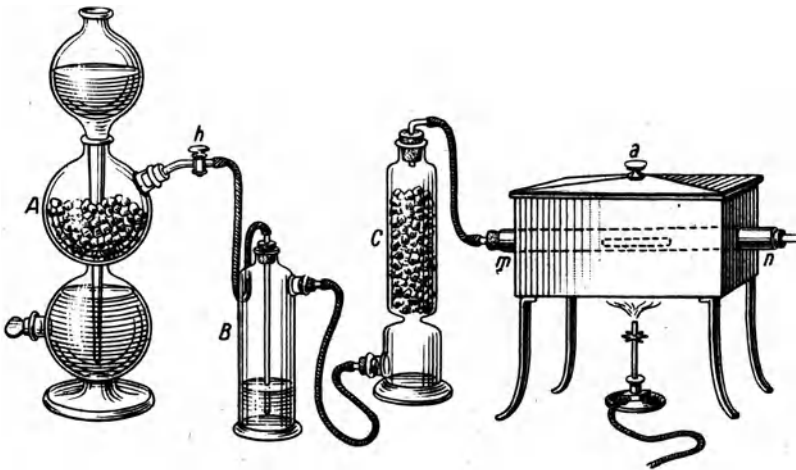


Abb. 126. Vorrichtung zum Trocknen von Braunkohle

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, Abb. 126. 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. Von einer grubenfeuchten Braunkohle sind 25,0 g vorgetrocknet.

Schale mit feuchter Kohle	69,880 g,
Schale mit getrockneter Kohle	59,280 g,
Gewichtsverlust = Wasser	<u>10,600 g.</u>

$$25,0 : 10,600 = 100 : x,$$

$$x = 42,40\% \text{ Wasser.}$$

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 ergaben:

Schiffchen mit vorgetrockneter Kohle	24,384 g,
Schiffchen mit wasserfreier Kohle	24,124 g,
Wasser	<u>0,260 g.</u>

Nach dem Ansatz

$$8,6806 : 0,26 = 100 : x,$$

$$x = 2,9952,$$

sind also bei völliger Trocknung noch 2,9952% Wasser entwichen, was zusammen mit dem bei dem Vortrocknen ermittelten Betrage $42,40 + 2,9952 = 45,3952$ oder abgerundet 45,4% 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.

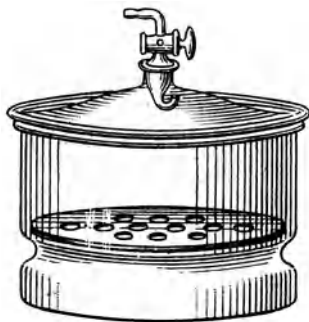


Abb. 127. Vakuumexsikkator

Einen geeigneten Exsikkator dieser Art zeigt Abb. 127. In den unteren Teil gießt man etwas konzentrierte Schwefelsäure oder stellt besser ein flaches Gefäß mit solcher oder mit Phosphorsäureanhydrid auf, welche die Feuchtig-

keit absorbieren; der Hahn wird mit der Wasserluftpumpe verbunden und nach genügender Evakuierung geschlossen.

Die so nach a) oder b) hergestellte wasserfreie Substanz wird ganz oder teilweise in einem kleinen, mit eingeschliffenem Glasstopfen versehenen Wäagegläschen 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 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 (Abb. 98, S. 268), bis bei vorsichtigem Durchrühren mit einem Platindraht keine Kohleteilchen in der weißen oder rötlich gefärbten Asche mehr wahrnehmbar sind. 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. Siehe auch S. 456.

Man läßt alsdann in üblicher Weise erkalten und wägt; das Mehrgewicht ist Asche.

Beispiel. 5,00 g Braunkohle gaben nach obigem Verfahren:

Schälchen + Asche	12,9235 g,
Schälchen	<u>12,6410 g,</u>
Asche	0,2825 g.

$$5,00 : 0,2825 = 100 : x,$$

$$x = 5,65\% \text{ Asche.}$$

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% verbrennlichen Stoffen (Reinkohle),
5,65% Asche,
<u>45,40% Wasser,</u>
100,00%.

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 bedingt, doch vermag auch wohl das selten sich vorfindende Eisensulfat (Eisenvitriol) bei der hohen Temperatur der verbrennenden Kohle schweflige Säure zu liefern, 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 gewesen organischen Schwefelverbindungen. Um spätere Umrechnungen zu vermeiden, verwendet man hier die Kohle, wenn es geht, im ungetrockneten Zustande, doch muß sie zu diesem Zwecke tunlichst fein zerrieben werden.

a) Bestimmung des Gesamtschwefelgehaltes

Man wägt von feingepulverten Steinkohlen, Koks und trockenen Braunkohlen 1,25 g — feuchte Braunkohlen trocknet man vorher nach A. und zerreibt sie — in einem nicht zu kleinen Porzellantiegel ab und bringt dazu 2,5 g eines innigen Gemisches von 2 Gew.-Th. gebrannter Magnesia und 1 Gew.-Th. 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 schwefelfreies Heizgas (Spiritus, Benzin) zur Verfügung, so erhitzt man dann den schräg liegenden, unbedeckten Tiegel vorsichtig und unter ganz allmählicher Steigerung der Temperatur, und zwar schließlich nur so weit, daß der Boden des Tiegels in eben sichtbare Rotglut kommt. 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 schweflige Säure enthaltenden Verbrennungsprodukten des Leuchtgases zu schützen. Noch sicherer ist die Anwendung einer einfachen, aus Eisenblech hergestellten Vorrichtung, 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 (Abb. 128).

Man läßt alsdann erkalten, übergießt den Tiegel in einer tiefen Porzellschale 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 Bromwasser hinzu, bis die Flüssigkeit beim Umrühren schwach gelblich bleibt, kocht einige Minuten und bringt die Gesamtlösung verlustlos in einen 250-ccm-Kolben. Nach dem Erkalten füllt man mit Wasser bis zur Marke, mischt und filtriert durch ein trockenes Faltenfilter in ein trockenes Gefäß. 200 ccm des Filtrats (= 1,0 g) werden sodann in einem geräumigen Becherglase mit Salzsäure stark angesäuert, bis zur Entfärbung (Austreibung des Broms) gekocht und mit Chlorbariumlösung 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 Bariumsulfat 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. 200 ccm der erhaltenen Lösung = 1,0 g Braunkohle gaben nach vorstehender Behandlung 0,2155 g Bariumsulfat.

$0,2155 \times 0,1374 = 0,02961$ g Schwefel oder 2,961 % Gesamtschwefel.

Mußte die Braunkohle wegen zu großer Feuchtigkeit in getrocknetem Zustande verwendet werden, so ist der Betrag nach Bestimmung des Wassergehaltes in bekannter Weise auf ungetrocknete umzurechnen.

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 schwefel-saures Calcium zurückgeführt wird¹⁾, fügt man noch so viel heißes Wasser

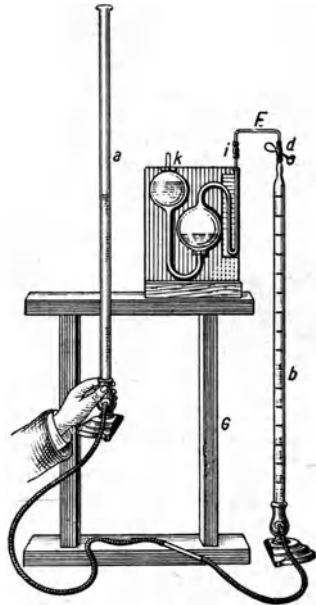


Abb. 128
Vorrichtung zur Bestimmung
des Gesamtschwefelgehaltes

¹⁾ $\text{CaS} + 4\text{H}_2\text{O} + 8\text{Br} = \text{CaSO}_4 + 8\text{HBr}$. (90)

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 Chlorbariumlösung gefällt.

Die Berechnung auf Schwefel erfolgt, wie bei a) gezeigt.

Beispiel. 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 Bariumsulfat, woraus sich:

$$1,436 \times 0,1374 = 0,19731 \text{ g Schwefel}$$

in 20,0 g Kohle, mithin in 100 Teilen:

$$0,9865\% \text{ Schwefel}$$

berechnen, welcher in Form von Sulfaten vorhanden war.

Wenn demnach unter a)

$$2,961\% \text{ Gesamtschwefel,}$$

unter b) aber 0,987% Sulfatschwefel gefunden wurden,

so verbleiben 1,974% 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 Heizwertes

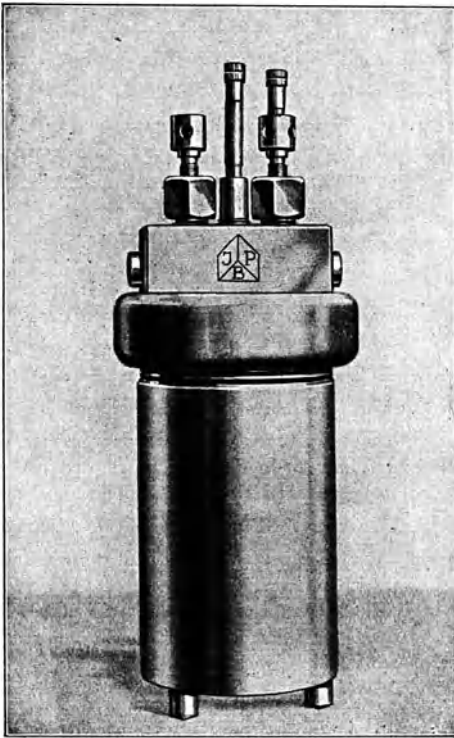
Zur Errechnung des nutzbaren Heizeffektes ist die Kenntnis des Aschengehaltes, des Wassergehaltes und des kalorimetrischen Heizwertes eines Brennstoffes nötig. Der Aschengehalt wird bestimmt durch Verbrennen einer geringen Kohlenmenge, etwa 3 g, im Veraschungssofen. Um Verluste zu vermeiden, die durch Mitreißen von Kohlensubstanz durch die entstehenden Verbrennungsgase entstehen könnten, empfiehlt es sich, die Substanz zunächst in einer Quarzschale über einem kleingestellten Bunsenbrenner langsam zu erhitzen und erst dann in den Aschenofen zu stellen, wenn der größte Teil der Kohlensubstanz verbrannt ist.

Die Bestimmung des Wassergehaltes erfolgt am zweckmäßigsten durch Austrocknen von 5 g Substanz im Vakuumtrockenschrank, oder nach S. 450.

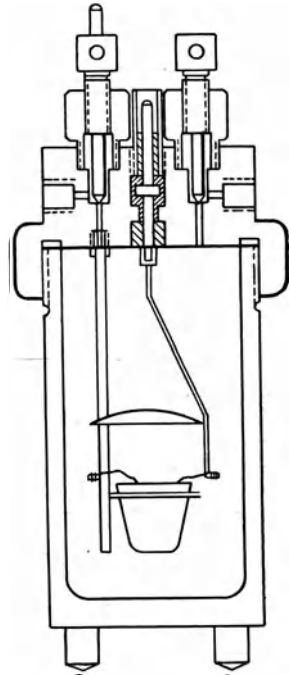
Zur Bestimmung des kalorimetrischen Heizwertes verbrennt man etwa 2 g Kohle in der kalorimetrischen Bombe (s. Abb. 129). Diese wird neuerdings aus V 2 A-Stahl hergestellt¹⁾. Durch den aufschraubbaren Deckel, der die

¹⁾ Lieferant für Kalorimeter ist die Firma Julius Peters, Berlin NW 21, Stromstr. 39.

Bombe mit Hilfe einer Bleidichtung abschließt, sind zwei mit Ventilen verschließbare Zuführungen hindurchgeführt, von denen die eine am Deckelboden endet, die andere mit einer Goldplatinröhre bis ziemlich zum Boden des kalorimetrischen Gefäßes reicht. Durch die Mitte des Deckels ist ein Halter aus Goldplatin, der in einem Quarzgefäß die zu verbrennende Substanz aufnimmt, isoliert hindurchgeführt. Die röhrenförmige Zuführung und der letztgenannte Halter sind mit Kontaktklemmen für die elektrische Entzündung



a



b

Abb. 129. Kalorimetrische Bombe

der Kohlesubstanz versehen. Die zur Verbrennung bestimmte Substanz wird durch eine kleine Presse in Brikettform übergeführt und ein zur Zündung dienender dünner Eisendraht mit eingepreßt. Nachdem man die freien Enden des Drahtes mit den Kontakten verbunden hat, wird der Deckel der Bombe mit Hilfe eines Schraubenschlüssels auf den unteren Teil fest aufgeschraubt, das Gefäß mit reinem Sauerstoff bis zu einem Druck von 30 Atm. gefüllt und in das Kalorimetergefäß, in das genau 2,8 kg Wasser eingewogen sind, eingesetzt.

Nach dem Verbinden der Kontakte der Bombe mit der elektrischen Leitung wird das Kalorimetergefäß durch einen Holzdeckel geschlossen und durch diesen ein in hundertstel Grade eingeteiltes Thermometer zur Messung der Temperaturzunahme eingeführt. Zur gleichmäßigen Durchmischung des sich während des Verbrennungsvorganges erwärmenden Wassers ist im Kalorimetergefäß ein Rührwerk angebracht, das neuerdings aus einem Propeller besteht, der durch eine geeignete Vorrichtung einen ständigen Kreislauf des Wassers erzeugt.

Der Vorgang zerfällt in drei Phasen: den Vorversuch, den Hauptversuch und den Nachversuch. Nach dem Einsetzen der Bombe in das Kalorimetergefäß wird das Rührwerk in Bewegung gesetzt und für den Vorversuch die Temperaturänderung am Thermometer abgelesen. Wird keine Temperaturänderung mehr beobachtet, was in dem folgenden Beispiel nach 3 Minuten der Fall ist, so setzt man die Zündung in Tätigkeit. Der Hauptversuch erstreckt sich über so viel Minuten, als noch ein Steigen des Thermometers erfolgt. Die bei der Verbrennung der Kohle entstehende Wärme wird während des Hauptversuchs an das Wasser des Kalorimetergefäßes abgegeben und die Temperatursteigerung am Thermometer abgelesen. Bleibt die Temperatur konstant, so ist der Hauptversuch beendet. Dieser Vorgang hat in unserem Falle bis zur achten Minute gedauert. Für den Nachversuch ist das Rührwerk noch so viel Minuten in Bewegung zu halten, als während des Hauptversuchs eine Temperaturzunahme beobachtet wurde, d. h. bis zur 13. Minute. Die Temperaturänderung wird nun wiederum abgelesen.

Die Korrektur für die Abkühlung erfolgt nach der Formel:

$$t = n \cdot v_1 + \frac{v + v_1}{2}.$$

Hierin bedeuten:

- v = Temperaturdifferenz zwischen je 2 Minuten im Vorversuch,
- v_1 = Temperaturdifferenz zwischen je 2 Minuten im Nachversuch,
- n = Anzahl der Minuten des Hauptversuchs.

v ist negativ, wenn die Temperatur während des Vorversuchs steigt, positiv, wenn sie fällt.

v_1 ist positiv, wenn die Temperatur während des Nachversuchs fällt, negativ, wenn sie steigt.

Beispiel:

Während einer Verbrennung wurden am Thermometer folgende Ablesungen festgestellt:

$$\begin{array}{l} \text{Vorversuch} \\ \text{3 Minuten} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} 1 \text{ Min.} \dots \dots \dots 17,160 \\ 2 \text{ ,,} \dots \dots \dots 17,165 \\ 3 \text{ ,,} \dots \dots \dots 17,170 \end{array} \right\} 0,010 : 3 = 0,003 (v)$$

Hauptversuch 5 Minuten	}	4 Min. 17,170	4,670
		5 „ —	
		6 „ —	
		7 „ 21,835	
		8 „ 21,840	
Nachversuch 5 Minuten	}	9 „ 21,840	0,145 : 5 = 0,029 (v_1)
		10 „ —	
		11 „ —	
		12 „ —	
		13 „ 21,695	

Die Korrektur für die Abkühlung ist demnach

$$t = 5 \cdot 0,029 + \frac{(-0,003 + 0,029)}{2} = 0,158,$$

demnach ist die Gesamttemperaturerhöhung:

$$4,670 + 0,158 = 4,828.$$

Dieser Wert wird vervielfältigt mit dem Wasserwert des Kalorimeters, der im vorliegenden Falle 3207 Kalorien betrug.

$$4,828 \times 3207 = 15\,483,39.$$

Für die in der Kohle vorhandenen Stickstoff- und Schwefelmengen, die während des Verbrennungsvorganges in Salpetersäure bzw. Schwefelsäure umgewandelt werden, sowie für den verbrannten Eisendraht, sind von dieser Zahl insgesamt 25 Kalorien in Abzug zu bringen.

$$15\,483,39 - 25 = 15\,458,39.$$

Dividiert man die so ermittelte Zahl durch die verbrannte Kohlenmenge, in diesem Falle 2,3776 g, so erhält man den kalorimetrischen Heizwert der Kohle zu 6502 Kalorien.

Von dieser Kalorienzahl sind zur Errechnung des nutzbaren Heizeffektes der Kohle eine Anzahl Kalorien abzuziehen, die sich errechnen nach der Formel:

$$6 \times (C \times 0,055 \times 9 + \text{Feuchtigkeit}).$$

Hierin bedeutet C die Kohlensubstanz des verbrannten Materials, sie errechnet sich, indem man von 100 die Summe des ermittelten Feuchtigkeits- und Aschengehalts der Kohle abzieht. Der Faktor 0,055 entspricht dem Wasserstoffgehalt von Steinkohle. Für Braunkohle ist dafür 0,060 und für Anthrazit 0,040 einzusetzen.

Der Feuchtigkeitsgehalt der Kohle war zu 4,77%, der Aschengehalt zu 11,37% festgestellt worden.

Nach vorstehendem Beispiel errechnen sich aus diesen Zahlen 278 Kalorien, die von dem kalorimetrischen Heizwert abgezogen, den nutzbaren Heizeffekt der Steinkohle zu 6224 Kalorien ergeben.

IX.

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 Stoffen, 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 mittelst ihrer Wurzel-

organe anzueignen, ihn assimilieren zu können, und es wird diese Assimilierbarkeit durch eine möglichst feine Zerteilung — zumeist durch einen trockenen, pulverförmigen Zustand — befördert und beschleunigt.

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.

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 Stoffe, 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 Vermittlung 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 Stickstoff-

oxydgas frei wird, welches sich in der Eisenchlorür- oder -oxydulsulfatlösung unter Auftreten jener Farbenercheinung löst.

Die quantitative Bestimmung des Stickstoffs wird nach verschiedenen Verfahren ausgeführt, deren Wahl in jedem einzelnen Falle durch die Form, in welcher der Stickstoff vorhanden, bedingt ist.

Stoffe, welche den Stickstoff in organischer Verbindung, sowohl in löslicher wie auch in unlöslicher Form (auch bei Gegenwart von Ammoniak) enthalten, werden zunächst nach dem Schwefelsäureverfahren von Kjeldahl¹⁾ behandelt. Man „verbrennt“ hierbei die stickstoffhaltige organische Substanz 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. Danach 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 diesem Verfahren wird auch der Stickstoffgehalt des in neuerer Zeit in den Handel gebrachten sogenannten Kalkstickstoffs bestimmt.

Bei Mischdüngern und im Perugano, bei welchen neben dem organischen Stickstoff auch noch auf einen etwa vorhandenen Gehalt an Salpeterstickstoff Rücksicht genommen werden muß, tritt ein von Jodlbauer abgeändertes Verfahren der Kjeldahl-Methode²⁾ 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 Amidverbindung (Amidophenol) reduziert und schließlich schwefelsaures Ammoniak gebildet, welches, wie oben, abdestilliert und durch Titrieren bestimmt wird.

Man erhält auf diese Weise den Gesamtstickstoffgehalt des betreffenden Düngemittels. Selbstverständlich wird dabei auch ein etwa vorhandener Gehalt an Ammoniakstickstoff mit bestimmt.

Den Stickstoff in Form von Ammonsalzen, rein oder in Gemischen, bestimmt man durch Destillation der wässerigen Auflösungen mit Natronlauge oder Magnesia, Auffangen des ausgetriebenen Ammoniaks in Säure von bestimmtem Gehalt und nachfolgender Titration.

¹⁾ Kjeldahl (Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chem. **22**, 366); Willfarth (Chem. Zentralbl. 1885, **17**, 113).

²⁾ Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chem. **25**, 75 und **26**, 92.

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 das durch Grandeau und Wagener verbesserte Verfahren von Schlösing. Es beruht auf der Zersetzung, welche die Salpetersäure erleidet, wenn sie mit einer heißen, Salzsäure im Überschuß enthaltenden, Auflösung von Eisenchlorür in Berührung kommt.

Es entsteht unter Abspaltung von Sauerstoff Stickstoffoxyd (NO), welches zunächst unter Schwärzung der Flüssigkeit vorübergehend sich in dieser 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 frei werdenden Wasserstoff in alkalischer Lösung unter Bildung von Ammoniak vollständig reduziert zu werden²⁾. Zur Erzeugung von Wasserstoff dient eine fein gepulverte Legierung aus 59 Thn. Aluminium, 39 Thn. Kupfer und 2 Thn. Zink, welche in mit Natronlauge versetzter Lösung der Nitrate sofort eine lebhaft 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 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% 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 Glaskugel den Kolben geschlossen hat.

¹⁾ $\text{NaNO}_3 + 4\text{HCl} + 3\text{FeCl}_2 = \text{NaCl} + 3\text{FeCl}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{NO}$. (91)

²⁾ $\text{KNO}_3 + 8\text{H} = \text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{KOH}$. (92)

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.

Unter lebhafter Gasentwicklung, Spritzen und unter Umständen starkem Aufschäumen tritt Verkohlung ein; etwa drohendes Übersteigen verhindert man durch Zugabe einer kleinen Menge Paraffin.

Man benutzt zweckmäßig zur Erhitzung den nebenstehend abgebildeten einfachen Apparat. Die Kolben ruhen auf einer mit passenden Ausschnitten versehenen Asbestplatte und werden, um Verluste durch Herausspritzen zu vermeiden, von Anfang an, wie Abb. 130 zeigt, durch Drahtstützen in schräger Lage gehalten; die im oberen Teile und dem Halse des Kolbens sich

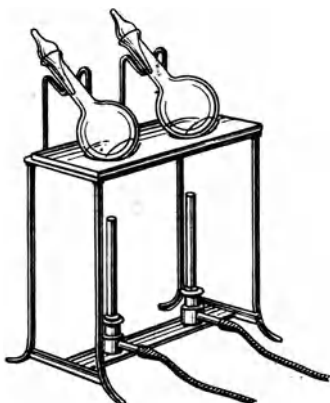


Abb. 130. Kolben zur Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen

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 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 eingeengten 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* (Abb. 131), welche, demnächst in der oben angegebenen Weise mit der etwa 70 cm langen, etwa 1,5 bis 2 cm weiten Glasröhre *B* verbunden, zum Abdestillieren des gebildeten

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.

Ammoniaks dient¹⁾. Der gesamte Wasserzusatz kann etwa 150 bis 200 ccm betragen²⁾.

Als Vorlage benutzt man einen Erlenmeyerkolben *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 Übergehen kleiner Anteile der stark alkalischen Flüssigkeit, die Kugelhöhle *b* sichert das Zurücksteigen der Normal-säure 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 Stoßen der kochen-

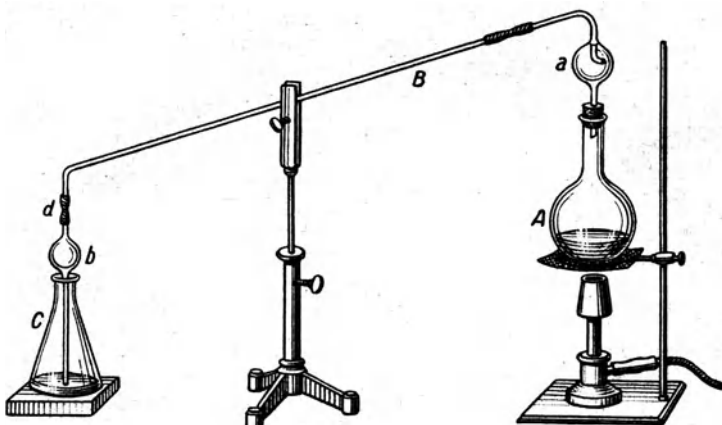


Abb. 131. Destillationsvorrichtung zur Stickstoffbestimmung

den Flüssigkeit demnächst wirksam verhüten, gießt schnell 80 bis 100 ccm konzentrierte Natronlauge, die man vorher mit 25 ccm Schwefelkaliumlösung vermischt, hinzu, verbiadet den Kolben sofort mit *a* und *B* und erhitzt, anfänglich mäßig, sodann zum lebhaften Kochen.

Natronlauge und Schwefelkaliumlösung 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

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, welche mit in den Destillationskolben gespült werden.

aber in starkem Überschuß und treibt 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 gesetzt¹⁾.

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 erwärmt.

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 Indikators, am besten Lakmoid, Cochenille oder Methylorange, hinzu und titriert in bekannter Weise bis zum Farbumschlag mit einer $n/4$ Natronlauge, 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.

Beispiel. 1,0 g Blutmehl ist, wie vorstehend, mit Schwefelsäure zersetzt worden. Die Vorlage war mit 20,0 ccm Normal-Schwefelsäure beschickt, welcher $0,01401 \times 20 = 0,2802$ g Stickstoff entsprechen.

Beim Titrieren seien 40,9 ccm der $n/4$ Natronlauge gebraucht, entsprechend $40,9 \times 0,0035025 = 0,14325$ g Stickstoff. Es verbleiben demnach:

$$\begin{array}{r} 0,28020 \text{ g} \\ - 0,14325 \text{ g} \\ \hline 0,13695 \text{ g Stickstoff} \end{array}$$

¹⁾ Nach Neuberger 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.

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 %.

Die Berechnung wird noch einfacher, wenn man die 20 ccm vorgelegter Normal-Schwefelsäure auf n/4 Schwefelsäure umrechnet, das sind 80 ccm, hiervon die zur Titration verbrauchte Menge n/4 Lauge abzieht und den Unterschied mit 0,0035025 multipliziert.

Beispiel. $80 - 40,9 = 39,1$ und $39,1 \times 0,0035025 = 0,13695$ g Stickstoff = 13,695 %.

Es ist 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)

Das hier anzuwendende Verfahren schließt sich in seiner Ausführung eng an das unter A. beschriebene, nur tritt an die Stelle der dort benutzten, mit Phosphorsäureanhydrid vermischten Schwefelsäure die Phenolschwefelsäure.

Die genau abgewogene Menge (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 Aufschäumens halber zweckmäßig größer als bei A., von etwa 350 ccm Rauminhalt wählt, mit 25 ccm Phenolschwefelsäure übergossen 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 (Abb. 130, S. 464) 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.

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 Abb. 131 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 werden.

Der dabei früher ausschließlich verwendeten Natronlauge wird jetzt zu meist 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 wässerige Auszug der ammoniakhaltigen Düngergemische wird im Kolben *A* bis zu etwa 150 ccm Volumen mit Wasser verdünnt, worauf man 4 bis 6 g Magnesia zufügt, die man vorher abgewogen auf einem Trierblech 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 legt 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)

Dieses oben bezüglich seiner wissenschaftlichen Grundlagen erläuterte Verfahren zur Bestimmung des Stickstoffs in Salpeter und salpetersäurehaltigen Düngergemischen führt man mit dem Apparat (Abb. 132) in folgender Weise aus:

In das auf einer passend ausgeschnittenen Asbestplatte befindliche Entwicklungskölbchen *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 Verschußstopfen, 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 Röhren, 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.

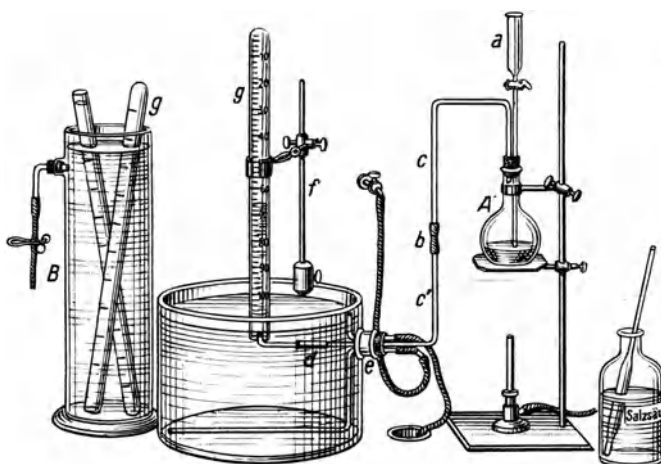


Abb. 132. Volumetrische Stickstoffbestimmung

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 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 zusammengefügt und vorbereitet, so bringt man mittels einer Pipette 25 ccm Salzsäure in den Trichter *a*, öffnet den daran be-

findlichen, 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 cem 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 Abbildung angegeben, über die Austrittsöffnung der Röhre *cc'* fest. (Die Gummiverbindung *d* sichert, da sie ein geringes Abwärtsdrücken der Röhre *cc'* gestattet, vor deren Zerbrechen 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 cem 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 statt; die Salpetersäure wird zu Stickstoffoxyd reduziert, welches sich zunächst, unter Schwärzung der Flüssigkeit, in dieser löst, durch das Kochen aber ausgetrieben wird und in farblosen, lebhaft sich folgendenden Gasblasen in der Meßröhre aufsteigt. Nach 10 bis 12 Minuten ist, während der Kolbeninhalt sich wieder heller färbt, die Austreibung 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 mit Wasser 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 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 Gewichtsmenge 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 Luftdruckes, 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 von ihr, 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 davon annähernd die oben angegebene Gasmenge entwickeln müssen. (Vgl. S. 492.)

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 aus-

zugleichen, 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. Die bei der Untersuchung von Natron- 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,
„ 2 (Chilesalpeter)	93,6	„ „
„ 3 (desgl.)	93,4	„ „
„ 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 %iges 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:

$$x = 96,89\%$$

Salpetersaures Natrium schließt 16,48% Stickstoff ein; will man daher, wie üblich, die Berechnung auf Stickstoff-, nicht auf Salpetergehalt ausführen, so würde man anzusetzen haben:

$$95,5 : 16,48 = 93,5 : x,$$

und demnach:

$$x = 15,96\% \text{ Stickstoff finden.}$$

(Von einem Düngergemisch, welches beispielsweise 50 % Chilesalpeter enthält, würden bei Herstellung der Lösung ebenfalls 66,0 g zu 1000 ccm Flüssigkeit, zur Zersetzung im Apparat aber jedesmal 10,0 ccm davon 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 denselben Apparat, wie ihn Abb. 131 auf S. 465 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.

c) Nitratstickstoffbestimmung nach Arnd¹⁾

Hierzu ist eine Kupfermagnesiumlegierung notwendig, die aus etwa 60 % Kupfer und 40 % Magnesium besteht. Die Legierung wird am besten in dicht verschlossenen Gefäßen aufbewahrt, um eine Oxydation zu verhindern. Vor Gebrauch werden die festen Stücke zerkleinert und durch ein 1-mm-Sieb gesiebt.

Weiterhin wird zur Ausführung der Bestimmung eine Magnesiumchloridlösung benötigt, die aus 200 g kristallisiertem Magnesiumchlorid zu einem Liter Wasser hergestellt werden kann. Da die Lösung häufige Spuren von Ammoniak enthält, dampft man die soeben hergestellte Lösung unter Zusatz von wenigen Gramm Magnesiumoxyd um ein Viertel bis ein Drittel ein, wiederum mit Wasser verdünnt. Gewöhnlich ist beim einmaligen Eindampfen der Ammoniakgehalt so weit vermindert, daß er nicht mehr berücksichtigt zu werden braucht. In Zweifelsfällen kann man das Eindampfen noch einmal wiederholen. Nach beendetem Eindampfen wird zum ursprünglichen Volumen aufgefüllt und die Lösung filtriert. Bei dieser Methode wird selbstverständlich auch etwa vorhandener Nitratstickstoff mitbestimmt; das gleiche gilt für den als Ammoniakstickstoff vorhandenen Stickstoff. Die Anwesenheit leicht löslicher Sulfate ist der Bestimmungsmethode hinderlich. Das Vorhandensein geringer Mengen freier Säuren schadet nicht, dagegen stört die Anwesenheit von Kali oder Natronlauge ganz erheblich die Reduktionskraft der Legierung. Von den zu untersuchenden Düngemitteln stellt man sich eine Lösung her, die etwa 0,5 g Substanz enthält, verdünnt die neutrale oder ganz schwach saure Lösung des Düngemittels in einem Destillationskolben von 300 ccm, fügt 5 g gepulverte Kupfermagnesiumlegierung und ferner 10 ccm Magnesiumchloridlösung hinzu. Der Destillationskolben wird sofort mit der Destillations-

¹⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. 1917, S. 169; 1920, S. 296.

apparatur verbunden, in die die vorzulegende titrierte Säure eingefüllt ist. Nach Beschickung wird zum Kochen gebracht und die Destillation so lange betrieben, bis man sicher ist, daß das Ammoniak restlos übergetrieben worden ist. Vor Ausführung der Stickstoffbestimmung hat man durch blinde Untersuchungen festzustellen, ob die benutzten Reagenzien auch wirklich stickstofffrei sind. Bei Abwesenheit von Ammoniakstickstoff bzw. Nitratstickstoff erhält man auf diese Weise den Gehalt an Nitratstickstoff.

d) Verfahren nach Ulsch¹⁾

Das Nitrat wird in schwefelsaurer Lösung durch Erhitzen mit Eisen zu Ammoniak reduziert, welches in bekannter Weise destilliert und titriert werden kann. Man löst gewöhnlich 20 g Salz zu 1 Liter. 20 ccm hiervon entsprechend 0,4 g Substanz werden in dem Destillationsapparat abpipettiert, mit 5 g Ferrum reductum versetzt und nach Zugabe von 10 ccm Schwefelsäure (1 Tl. konzentrierte + 2 Tle. Wasser) der Destillation unterworfen. Die übrigen Operationen sind in allen Einzelheiten schon bei den übrigen Methoden erwähnt worden.

Die Vorlage C enthält 20 ccm Normal-Schwefelsäure. Die Titration erfolgt in der auf S. 466 beschriebenen Weise.

Beispiel. Zur Titrierung der von dem entwickelten Ammoniak nicht gebundenen Menge Schwefelsäure seien 57,1 ccm 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

$$0,5 : 0,08025 = 100 : x, \quad x = 16,05 \%$$

Enthält die zu untersuchende Substanz neben Salpeterstickstoff bereits Ammoniakstickstoff, so wird auch dieser gleichzeitig mit gefunden, nach S. 462 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 Normalsäure enthält, setzt zu dem im Destillationskolben befindlichen erkalteten Destillationsrückstand noch 100 ccm Wasser, fügt 5 ccm Alkohol und 5 g Devarda-Legierung hinzu und

¹⁾ Zeitschr. f. analyt. Chem. **30**, 175.

beginnt in der angegebenen Weise die Bestimmung des Nitratstickstoffs 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 Stickstoffverbindungen, 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 Phosphorsäureverbindung 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 Roheisens in großer Menge entfallendes Nebenprodukt der Eisenhüttenwerke. 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 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 vereinbartem Verfahren (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 unlöslichen Phosphorsäure 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 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 Ammoncitratlösung zu der phosphorsäurehaltigen Flüssigkeit ein gleichzeitiges Ausfallen etwa vorhandener Anteile von Kalk, Eisenoxyd, Tonerde und anderen Basen verhindert, oder indem man der Überführung der Phosphorsäure in jene Form eine Fällung als phosphormolybdänsaures Ammonium vorausgehen läßt. Man unterscheidet danach ein „Citratverfahren“ und ein „Molybdänverfahren“. Der bei beiden Verfahren schließlich erhaltene Niederschlag von phosphorsauerm Ammoniummagnesium wird auf einem Filter gesammelt und, da er in reinem Wasser etwas löslich ist, mit einer verdünnten Ammoniakflüssigkeit²⁾ 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 auf dem Gebläse, läßt im Exsikkator erkalten und wägt.

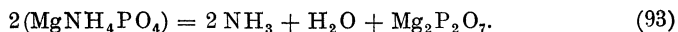
Beim Glühen entweicht Ammoniak und Wasser³⁾, und es bleibt pyrophosphorsaures Magnesium zurück, dessen Betrag, mit dem Faktor 0,6379 multipliziert, die Menge Phosphorsäureanhydrid (P_2O_5) ergibt, welche in dem zur Fällung abgemessenen Anteile der wie oben hergestellten Lösung enthalten war.

A. Citratverfahren

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 Magnesiamischung unter gleichzeitigem, unausgesetztem Umrühren. Alle Phosphorsäure fällt alsdann in Form eines weißen, kristallinischen Niederschlags von phosphorsauerm Ammonmagnesium aus. Die Magnesiamischung ist mittels einer Pipette langsam während des Rührens einzutropfeln, um zu vermeiden, daß sich der entstehende Niederschlag an den Glaswänden festsetzt.

¹⁾ Bereitung siehe Anhang.

²⁾ Ein Raumteil Ammoniak zu drei gleichen Teilen Wasser.



³⁾ Man kann beide Lösungen nacheinander oder vorher gemischt zufügen.

Wenn Wasserleitung mit hinreichendem Druck zur Verfügung steht, so benutzt man sehr zweckmäßig zu diesem Umrühren ein mechanisches Rührwerk, wie es z. B. Abb. 133 darstellt, eine kleine, eiserne, mit der Wasserleitung durch Gummischlauch verbundene Turbine *A* und den durch Schnurantrieb um die Achse *b* sich drehenden gläsernen Rührstäben *aa'*. Es genügt dann ein halbstündiger ununterbrochener und schneller Gang des Rührwerks (etwa 250 Umdrehungen in der Minute), um vollständige Abscheidung des Niederschlages herbeizuführen, der dann nach einer Stunde abfiltriert werden kann. Wo eine

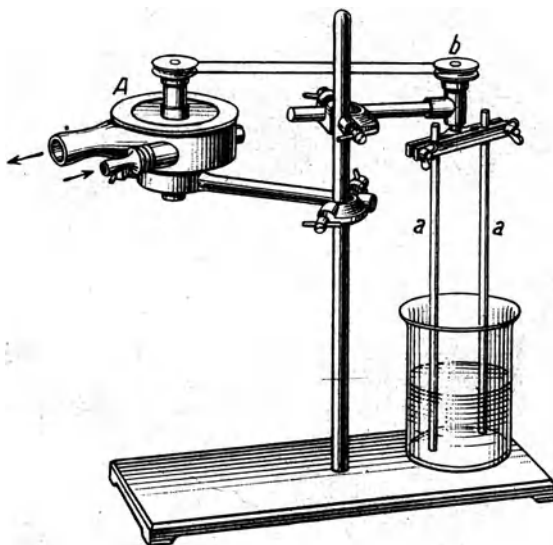


Abb. 133. Rührwerk mit Wasserturbine

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 Niederschlages erfolgt wie oben angegeben.

B. Molybdänverfahren

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 Niederschlages von phosphormolybdänsaurem Ammon gefällt wird, der Salpetersäure und Wasser in loser Bindung enthält. Man erwärmt

das Gemisch im Wasserbade bei etwa 50°C^1) 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%igen 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 mittels eines Filtriergestells 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 Magnesiummischung die Phosphorsäure als phosphorsaures Ammoniummagnesium aus. Von dieser nach Vorschrift bereiteten Magnesiummischung verwendet man 25 ccm, welche ganz langsam mittels der Pipette und unter Umrühren mit einem Glasstabe eingetröpfelt werden. Nach der Fällung fügt man $\frac{1}{3}$ Volumen 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, ein mechanisches Rührwerk und kann dann nach halbständigem ununterbrochenen Rühren und zweistündigem

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%) gebraucht man 33 ccm auf 1 Liter Wasser.

Stehen filtrieren. Die Filtration selbst und die weitere Behandlung des Niederschlages 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 Chlorkalium.

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 Bariumplatinchlorid ist in Alkohol löslich, doch spaltet es sich in solcher Lösung leicht in Platinchlorid und Chlorbarium, 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 Bariumsalzen ist deshalb bei der chemischen Untersuchung der Kalisalze auszuschließen, ebenso die von Ammonsalzen, da das Ammoniumplatinchlorid gleich der entsprechenden Kaliumverbindung in Alkohol unlöslich ist, sowie von Schwefelsäure und von Phosphorsäure (bei phosphathaltigen Mischdüngern).

Ein sehr genaues und allgemein anwendbares Verfahren ist bereits bei der Bestimmung der Alkalien im Wasser angegeben. Es besteht in der Ausfällung der Schwefelsäure, Phosphorsäure, der Eisen-, Kalk- und Magnesium-

verbindungen 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 oder Überchlorsäure zu fällen übrigbleibt.

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 Chlorbarium vorsieht und im Filtrat direkt die Fällung mit Platinchlorid oder Überchlorsäure vornehmen läßt.

A. Fällung mit Platinchlorid

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 Chlorbariumlösung gefällt, bis durch weiteren tropfenweisen Zusatz in der klar über dem Bodensatz stehenden Flüssigkeit kein Niederschlag mehr erzeugt wird.

Ein erheblicher Überschuß an Chlorbarium 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 kalireicheren Salzen 25 ccm (= 0,25 g) in einer kleinen Porzellanschale 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 Baumprozenten, 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 zurückläßt³⁾.

¹⁾ Nach den Beschlüssen des Verbandes landwirtschaftlicher Versuchsstationen im Deutschen Reiche (Landwirtschaftliche Versuchsstationen 1898, S. 11 und 1899, S. 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 sind diese zu wägen.

²⁾ Man prüfe kleine Anteile des Filtrats in Reagenzröhren einmal mit Chlorbarium, ein andermal mit Schwefelsäure. Sollte die Fällung mit Chlorbarium noch nicht vollständig gewesen sein, so läßt sich das am einfachsten durch Zusatz einiger Kriställchen Chlorbariums 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.

³⁾ Das Natriumplatinchlorid ist in entwässertem Zustande in Alkohol leichter löslich als in wasserhaltigem, man dampft aus diesem Grunde bis zur Trockne ein.

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 96%igen Alkohols durch und spült ihn schließlich mit Hilfe einer Alkoholspritzflasche 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 $\frac{1}{2}$ 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 berechnet¹⁾. 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 Niederschlages zurückbleiben, sorgfältig mit Wasser aus, trocknet wieder bei 120° C und wägt es in dem benutzten Filtertrockengläse zurück.

Beispiel. 10,0 g Kalisalz sind abgewogen und gaben nach vorstehender Behandlung 500 ccm Lösung. 100 ccm = 2,0 g Salz sind, wie oben angegeben, mit Chlorbarium 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%.

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

¹⁾ Aus dem Kaliumplatinchlorid, sowie den alkoholischen Filtraten davon kann das Platin wieder gewonnen werden.

Chlorbariumlösung 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 20%igen 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 96%igen Alkohols, dem 0,2% Überchlorsäure (1 ccm der 20%igen 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% sorgfältig aus. Das gesamte Filtrat soll etwa 75 ccm betragen. Nach dem Trocknen im Trockenschrank wird das Filter wieder gewogen und das Mehrgewicht an Kaliumperchlorat durch Multiplikation mit 0,3400 auf Kaliumoxyd umgerechnet.

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 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 S. 468 verbrannt.

¹⁾ Ein Überschuß an Chlorbarium ist hier weniger schädlich als bei dem vorhergehenden Verfahren, da das Bariumperchlorat in Alkohol leicht löslich ist.

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 trockenes Faltenfilter in ein trockenes Glas.

50,0 ccm dieser Lösung (= 0,5 g Substanz) werden zur Fällung abgemessen und nach 2., A. oder B., S. 477 und 478, weiter behandelt.

D. Bestimmung von Sand und Ton

Bei auffällig niedrigem Stickstoffgehalt kann die Bestimmung des Sandes und Tones notwendig werden, um 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 dargestellt²⁾. 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 ab.

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% Stickstoff und enthalten neben viel Ätzkalk wechselnde Mengen von Kohlenstoff, Kieselsäure und anderen unwesentlichen Stoffen.

Die Bestimmung des Stickstoffs erfolgt nach dem Kjeldahlverfahren.

¹⁾ 3 Raumteile Salzsäure vom spez. Gew. 1,12 und 1 Raumteil Salpetersäure vom spez. Gew. 1,25.

²⁾ CaC_2 (Calciumcarbid) + 2 N = CaCN_2 (Calciumcyanamid) + C. (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 Ursprungs.

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“²⁾. Die Phosphorsäure ist im unlöslichen Zustande vorhanden. Das sogenannte aufgeschlossene Knochenmehl ist ein Superphosphat und wird nach den bezüglichen Vorschriften analysiert.

Schüttelt man ein reines Knochenmehl in einem Reagenzrohr mit Chloroform, so müssen alle Bestandteile 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., A., S. 463.

C. Bestimmung der Phosphorsäure, sowie des Sand- und Tongehaltes

10,0 g werden zuerst im bedeckten, dann im schräg gelegten Platintiegel 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

¹⁾ Dinslage, Chem.-Ztg. 1911, S. 1045.

²⁾ Die entleimten Knochenmehle enthalten 1 bis 3% Stickstoff und 24 bis 30% Phosphorsäure, die gedämpften 3 bis 5% Stickstoff und 19 bis 25% Phosphorsäure.

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. 475.

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

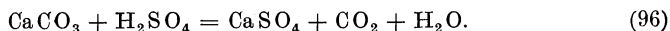
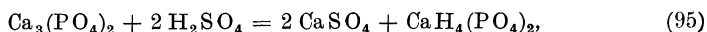
Alte, zu den Zwecken der Zuckerfabrikation usw. unbrauchbar gewordene Knochenkohle und der im Fabrikbetriebe sich ergebende Abfall derselben dienen zur Darstellung der sogenannten Knochenkohlen-superphosphate. Das Rohmaterial ist um so wertvoller, je mehr phosphorsaures und je weniger kohlen-saures Calcium 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 Knochen ausgezogenen Phosphorsäurelösung durch Zusatz von Kalkmilch phosphorsauren Kalk ausfällt oder „präzipitiert“. Rohphosphate, wie Florida-, Karolinaphosphat und ähnliche, Baker-, Mejillones-, Curacao-, Jarvis-, Malden-Guanos u. dgl., Apatite, Phosphorite und Kopro-lithen, 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

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.

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 ausüben.

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 Knochenkohlen Schlamm trocknet 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 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 trockenes 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 trockenes 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 als Magnesiumammoniumphosphat.

Der Betrag des schließlich erhaltenen pyrophosphorsauren 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 Calciums

Sie wird unter Verwendung von 2 bis 4 g Substanz mittels des Geisslerschen Apparates (Abb. 124, S. 434) 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) aufgeschlämmt, 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 trockenes Faltenfilter in ein trockenes Gefäß. In 50 ccm des klaren Filtrats, = 1,0 g Thomasmehl, wird alsdann nach dem Citratverfahren die Phosphorsäure gefällt und, wie dort angegeben, bestimmt.

2. Salzsäureverfahren. 10 g der fein gepulverten 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 in heißem Wasser und etwas Salpetersäure auf, spült in einem $\frac{1}{2}$ -Liter-Kolben, füllt mit Wasser zur Marke auf, schüttelt um und filtriert. In 50 ccm des Filtrats bestimmt man die Phosphorsäure nach dem Citratverfahren 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, vermag man, nach Wagner, durch Einwirkung sehr verdünnter Säuren auf Thomasmehl die im Boden wirksame werdende Phosphorsäure allein in wässrige Lösung zu bringen. Man benutzt dazu eine 2%ige Lösung von Zitronensäure¹⁾ und bezeichnet danach 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 2%igen Zitronensäurelösung bei Normaltemperatur bis zur Marke auf. Nach Schluß der Flasche mit einem Gummistopfen wird sie 30 Minuten lang geschüttelt²⁾, worauf man den Inhalt sofort filtriert.

¹⁾ Nach Hartleb (Zeitschr. f. öffentl. Chem. 1918, S. 13) kann an Stelle der Zitronensäure auch eine verdünnte Salpetersäure (1 ccm = 0,164 ccm Normal-lauge) verwendet werden.

²⁾ Nach einem unter den landwirtschaftlichen Versuchsstationen vereinbarten Verfahren soll dies Schütteln mit einem Rotierapparat geschehen, der 30 bis 40 Umdrehungen in der Minute macht. (Landwirtschaftliche Versuchsstationen 47, 160.)

Vor Ausführung der Phosphorsäurefällung in diesem zitronensauren Auszuge, welche nach dem Verfahren von Böttcher vorgenommen wird, hat man nach einem von Kellner¹⁾ angegebenen Verfahren zu prüfen, ob ein Thomasmehl vorliegt, welches wegen eines außergewöhnlichen 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 Citratlösung²⁾ 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 citrathaltigen Magnesiamischung und rührt den entstehenden Niederschlag mittels einer mechanischen Vorrichtung 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 dem ersten sich leicht beimischt; seine weitere Behandlung erfolgt nach 2., S. 477.

Der Glührückstand, mit dem Faktor 0,6379 multipliziert, ergibt den Gehalt an „zitronensäurelöslicher Phosphorsäure“ in 0,5 g des verwendeten Thomasmehles³⁾.

¹⁾ Chem.-Ztg. 26, 1151, 1902.

²⁾ 110 g Zitronensäure, 400 g Ammoniak von 24% (spez. Gew. 0,91) mit Wasser zu 1000 ccm aufgefüllt.

³⁾ Je feiner die Mahlung der Thomasschlacke, desto 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 die Handelsware sie aufweist, nicht erforderlich. (Landwirtschaftliche Versuchsstationen 47, 164.)

6. Superphosphate

Die Superphosphate oder aufgeschlossenen Phosphate enthalten als wertbestimmenden Bestandteil zunächst wasserlösliche Phosphorsäure (einbasisch-phosphorsauren Kalk), die aus stickstoffhaltigen Rohstoffen oder mit Zusätzen stickstoffhaltiger Stoffe, wie schwefelsaurem Ammon oder Chile-salpeter, hergestellten zugleich auch einen wertvollen Stickstoffgehalt. Sie werden in der Regel nach den zu ihrer Darstellung benutzten Rohstoffen benannt. (Aufgeschlossener Perugano, aufgeschlossenes Knochenmehl, Knochenkohlen-superphosphat, Ammoniaksuperphosphat, Ammoniak-Salpeter-superphosphat usw.) Die sogenannten Doppelsuperphosphate, welche bis zu 40% wasserlöslicher Phosphorsäure enthalten, werden durch ein besonderes Fabrikationsverfahren hergestellt, bei welchem man zum Aufschließen der Rohphosphate, anstatt der sonst benutzten Schwefelsäure, Phosphorsäure benutzt.



Abb. 134. Tarierglas

Ein mangelhaftes Aufschließen läßt größere oder geringere Mengen unlöslicher Phosphorsäure in den Fabrikaten zurück, über deren Bestimmung bereits oben, S. 476, das Nötige gesagt wurde.

Zum Abwägen der bisweilen feuchten und stark sauren Superphosphate benutzt man nicht das gewöhnliche Tariierblech, sondern zweckmäßiger ein Tarierglas (Abb. 134). Es hat den Vorzug, daß es von der sauren Substanz nicht angegriffen wird; es ist leicht und hat ein unveränderliches Taragewicht.

I. Reine Superphosphate

Einfache Superphosphate werden gewöhnlich mit einem garantierten Phosphorsäuregehalt von 16 bis 18% verkauft.

A. Bestimmung des Wassergehaltes

10,0 g Superphosphat werden, am besten in einem Filtertrockengläse, 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 Tariergläse 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⁾,

¹⁾ Man gibt den Kolben zu diesem Behufe zweckmäßig eine entsprechende Marke.

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 durch die Wasserleitung oder durch kleine Motoren 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 trockenes 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.

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 S. 477 u. f.

C. Bestimmung der unlöslichen Phosphorsäure (Gesamtphosphorsäure)

5,0 g Superphosphat werden in einem Literkolben mit 50 ccm Königswasser genau nach den diesbezüglichen Vorschriften unter 1. C., S. 484, 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 trockenes Faltenfilter in eine trockene Flasche. In 50,0 ccm des Filtrats (= 0,5 g Substanz) bestimmt man die Phosphorsäure¹⁾. Der 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.

¹⁾ Bei Anwendung des Citratverfahrens ist vor Zusatz der Ammonicitratlösung mit Ammoniak fast zu neutralisieren.

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. 462.

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 D., S. 468.

Die „Normal-Salpeterlösung“, von welcher je 5,0 ccm annähernd 100 ccm Stickstoffoxydgas bei der Zersetzung liefern, wird nach S. 471 durch Auflösung von 33,0 g reinen, trockenen Natronsalpeters (mit 16,48% Stickstoff) zu 500 ccm Flüssigkeit hergestellt.

Dementsprechend wägt man von einem Düngergemisch mit etwa 8% 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 trockenes Filter in ein trockenes Glas.

¹⁾ Der ungelöste Rückstand bleibt unberücksichtigt, sein Volumen bedingt allerdings einen gewissen Fehler; die Analyse fällt um einen sehr kleinen Betrag zu hoch aus.

Vom Filtrat verwendet man doppelt soviel wie oben, also 10,0 ccm, zur Zersetzung und hat dann das Schlußergebnis durch 2 zu dividieren.

Würde das Düngergemisch nur etwa 4% 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 b), S. 473, 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 C., S. 462 unter Anwendung von 200 ccm (= 4 g Substanz).

D. Bestimmung des Salpeterstickstoffs

Nach Schlösing. Man wägt hier 66 g zu 500 ccm ab und zersetzt je 10 ccm des Filtrats; das Ergebnis ist durch 4 zu dividieren.

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 dem Verfahren von Kjeldahl, bei gleichzeitiger Anwesenheit von Salpetersäuresalzen und Ammoniakverbindungen nach dem Verfahren von Kjeldahl-Jodlbauer 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 Tarierglase 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 etwa 1% Chlornatrium, 0,3 bis 0,4% schwefelsaures Calcium und Spuren von Chlormagnesium, dazu etwas Feuchtigkeit, bis 2,5%, 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 dem Verfahren von Schlösing-Grandeau, oder nach dem Reduktionsverfahren bestimmt²⁾.

¹⁾ Schädigungen durch Chilesalpeter mit einem Gehalt von $\frac{1}{2}$ bis 1% Perchlorat sind vielfach beobachtet worden. Eine Ware mit derartigem Gehalt ist als gefährlich zu bezeichnen und sollte zurückgewiesen werden. (Landwirtschaftliche Versuchsstationen 54, 51; 56, 33.)

Salpeter mit einem Gehalt von 1% 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 $\frac{1}{2}$ % 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 Differenzanalyse als maßgebend angesehen; als Basis gilt hierbei 95% Salpeter einschließlich Perchlorat, falls der Gehalt des letzteren $\frac{3}{4}$ % nicht übersteigt.

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 Chlorbariumlösung 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 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) Verfahren nach Schlösing

Von dem gut gemischten Salpeter wägt man 33,0 g auf dem Taringlase ab und spült sie unter Benutzung eines weithalsigen Trichters in einem 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 unter Vergleich mit der „Normal-Salpeterlösung“ im Apparat Abb. 132, S. 469 zersetzt.

Der Stickstoffgehalt einer guten Ware beträgt 15 bis 16 %; 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) Reduktionsverfahren

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 Abb. 132, S. 469 und verfährt genau nach der Vorschrift.

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%.

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 Chlorbarium als schwefelsaures Barium gefällt. Man läßt mindestens 12 Stunden stehen, da sich ein etwa entstandener Niederschlag sehr langsam ausscheidet, und behandelt ihn weiter, wie S. 420 angegeben. Durch Multiplikation der 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 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.

¹⁾ Eine gesonderte Bestimmung von Perchlorat und Chlorat ist sehr umständlich und insofern zwecklos, da beide Salze für die Kulturgewächse gleich giftig sind. Man pflegt den Chlorgehalt beider Stoffe auf Perchlorat allein zu berechnen und dementsprechend in den Untersuchungstestaten nur als „Perchlorat“ anzugeben.

Durch Multiplikation dieser Zahl mit dem Faktor 3,9075 ergibt sich die ihr entsprechende Menge Kaliumperchlorat.

Beispiel. 25,0 ccm des obigen Filtrats (= 5,0 g Salpeter) gebrauchten bei der Titration 20,0 ccm zehntelnormale Silberlösung, welcher

$$\begin{aligned} 20,0 \times 0,003546 &= 0,070920 \text{ g Chlor oder} \\ 1,4184 \% \text{ Chlor (als Chlorid vorhanden)} \end{aligned}$$

entsprechen.

Die Schmelze, welche dieselbe Menge Salpeter enthielt, gebrauchte 22,2 ccm Silberlösung, welche

$$\begin{aligned} 22,2 \times 0,003546 &= 0,07872 \text{ g oder} \\ 1,5744 \% \text{ Gesamtchlor} \end{aligned}$$

anzeigen.

Es verbleibt mithin ein Mehrgehalt von

$$\begin{array}{r} 1,5744 \\ - 1,4184 \\ \hline = 0,1560 \% \text{ Chlor,} \end{array}$$

welcher, auf Perchlorat berechnet:

$$0,156 \times 3,9075 = 0,6096 \% \text{ Perchlorat}$$

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 Grieß, nach seinem hauptsächlichsten Herstellungslande Norwegen auch Norge-Salpeter genannt, in den Handel.

Sein Stickstoffgehalt beträgt etwa 13%, 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 davon liefern etwa 98 bis 99 ccm Stickstoffoxydgas. Dementsprechend 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 bekannten Vorschriften.

8. Nitrophoska

Die von der I. G. Farbenindustrie in den letzten Jahren unter dem Namen „Nitrophoska“ in den Handel gebrachten Kunstdüngergemische werden auf ihren Gehalt an Nitratstickstoff nach der Methode von Arnd, auf ihren Gehalt an Phosphorsäure nach der Citratmethode, sowie auf ihren Gehalt an Kali nach der Perchloratmethode bestimmt.

9. 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 % 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, 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 mehrfach angegebenen Weise.

Man gibt den Gehalt des untersuchten Ammonsalzes direkt in den gefundenen Stickstoffprozenten an, von welchen eine gute Ware etwa 20% enthält, oder man berechnet durch Multiplikation dieses Betrages mit dem Faktor 1,2158 die entsprechende Menge Ammoniak.

10. Kalisalze

Die weitgehende Benutzung kalihaltiger Stoffe zu Dünge Zwecken hat erst mit der Auffindung der Staßfurter Kalisalze begonnen. Mit Ausnahme der kalireichen Holz asche und später der Melassenschlempekohle hatte der Landwirt vordem keine anderen Stoffe 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 werden, sind jetzt die fast ausschließlich und überall verwendeten Kalidüngemittel.

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 Sylvin-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 40%ige Kalisalz; außerdem werden ein 30- und ein 20%iges 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 Auslaugen des Kainits mit heißen Salzlösungen) u. a.

I. Kalirohsalze und konzentrierte Kalisalze

Mit Bezugnahme auf das, was über Kalidüngemittel im allgemeinen, über ihre Zusammensetzung und Untersuchung bereits auf S. 480 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 Chlorbarium 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 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 $\frac{1}{2}$ -Liter-Kolben, 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 versetzt, bis bei weiterem Zusatz keine Fällung mehr erfolgt, 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.

11. Scheideschlamm (Preßschlamm)

Der bei der Scheidung der Zuckersäfte mit Kalk und Saturation mit Kohlensäure abfallende Schlamm besteht, abgesehen von einem beträchtlichen Wassergehalt, hauptsächlich aus gefällttem, äußerst fein zerteiltem, kohlen-saurem 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 kohlen-sauren Calciums

Sie wird, unter Verwendung der getrockneten Masse, wie bei der Untersuchung des Kalksteins angegeben, mit dem Geisslerschen Apparate ausgeführt.

C. Bestimmung des Phosphorsäuregehaltes

25,0 g der wasserfreien Masse 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 trockenes Faltenfilter in ein trockenes Glas filtriert. In 100 ccm des Filtrats (= 10,0 g Substanz) fällt und bestimmt man die Phosphorsäure nach S. 477 oder 478.

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 oder Schale aus feuerfestem Porzellan zur Trockne und entfernt die organischen Stoffe durch gelindes Glühen. Man löst in wenig heißem Wasser, fällt durch vorsichtigen Zusatz von Chlorbariumlösung 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 kohlen-saurem und etwas oxalsäurem 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 der Vorschrift S. 481. Die Menge des schließlich erhaltenen Kaliumplatinchlorids wird mittels eines gewogenen Filters bestimmt und durch Multiplikation mit dem Faktor 0,1938 auf Kali umgerechnet. Oder man bewirkt die Fällung des Kalis an Stelle des Platinchlorids mit Überchlorsäure und multipliziert den Betrag des erhaltenen Kaliumperchlorats mit 0,3400.

E. Bestimmung des Stickstoffgehaltes

Man verfährt nach Kjeldahl, 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 unter Vorlage von 20 ccm Normal-Schwefelsäure.

¹⁾ Den verbleibenden unlöslichen Rückstand darf man unberücksichtigt lassen.

Zur Abgabe der erhaltenen Zahlenwerte berechnet man, wie oben gesagt, die gefundenen Zahlen auf frischen, ungetrockneten Schlamm.

Beispiel. Die Untersuchung des wasserfreien Schlammes habe ergeben:

87,30 % kohlensaures Calcium,
 1,37 % Phosphorsäure,
 0,11 % Kali,
 0,25 % Stickstoff,

die Wasserbestimmung im ungetrockneten Schlamm	44,9 %
so daß also an Trockensubstanz vorhanden sind	55,1 %
	= 100,0 %

Nach dem Ansatz:

$$100 : 87,3 = 55,1 : x$$

erhält man $x = 48,10\%$ kohlensaures Calcium und nach gleichartiger Berechnung der übrigen Zahlen folgende Werte für den frischen Schlamm von 44,9 % Wassergehalt:

48,10 % kohlensaures Calcium,
 0,75 % Phosphorsäure,
 0,06 % Kali,
 0,14 % Stickstoff.

X.

Bodenuntersuchung

Zur Feststellung der Düngebedürftigkeit von Ackerböden haben sich in den letzten Jahren einige Methoden eingebürgert, die darauf hinzielen, den Gehalt an denjenigen Nährstoffen festzustellen, welche die Pflanze aus den Böden aufzunehmen vermag. In erster Linie kommt für derartige Untersuchungen die Neubauermethode in Betracht. Sie beruht auf einer Feststellung des von der Pflanze aus dem Boden aufnehmbaren Phosphorsäure- und Kaligehalts. Zur Ausführung der Neubauermethode benutzt man Roggenkörner. Ein Teil des Roggens wird auf einem aus Sand bestehenden sterilen Keimbett zur Keimung gebracht, während man den anderen Teil auf dem zu untersuchenden Boden keimen läßt. Die keimenden Roggenkörner durchwurzeln sehr rasch den zu prüfenden Boden und entziehen ihm die aufnehmbare Phosphorsäure sowie das Kali. Durch Ermittlung des Kali- und Phosphorsäuregehalts in den geernteten Pflanzen, welche auf sterilem Sand gewachsen waren, einerseits und Ermittlung des Kali- und Phosphorsäuregehalts der von den zu prüfenden Böden geernteten Pflanzen andererseits erhält man einigermaßen sichere Angaben über die Menge der in den Böden vorhandenen Pflanzennährstoffe. Wenngleich diese Methode nicht mathematisch genaue Zahlenangaben über die Düngebedürftigkeit der Böden machen kann, so gibt sie doch Zahlenwerte, die den Bedürfnissen der Praxis genügen.

Die Neubauermethode erfordert einen gewissen Zeitaufwand. In neuerer Zeit hat Dirks versucht, schnellere Bestimmungsmethoden für den Kali- und Phosphorsäuregehalt der Böden auszuarbeiten. Die Bestimmung der aufnehmbaren Phosphorsäure sowie des Kalis erfolgt ausschließlich im Laboratorium ohne Zuhilfenahme von Keimpflanzen. Da diese Methode noch nicht genügend erprobt ist, sei nur darauf hingewiesen.

Bestimmung der wurzellöslichen Phosphorsäure und des wurzellöslichen Kalis nach der Methode von Neubauer

a) Bodenprobenahme

Von einem Acker wird an 50 verschiedenen Stellen eine Bodenprobe entnommen, derart, daß man mit einem Spaten den Boden 20 cm tief aushebt

und von der senkrecht stehenden Schnittfläche mit einem Löffel von unten nach oben Boden abnimmt. Die so gewonnenen Bodenmengen werden in einem Eimer gesammelt, gut durchgemischt und zur Trocknung im Laboratorium in dünner Schicht ausgebreitet. Ist der Boden nach einigen Tagen lufttrocken, so sibt man ihn durch ein 1-mm-Sieb, wobei grobe Bestandteile mit einem Pistill zerdrückt, Steine jedoch ausgeschieden werden.

b) Bodenanalyse

Für die Untersuchung einer Bodenprobe werden für die laufenden Untersuchungen je ein blinder Versuch und zwei Versuche mit Bodenproben angesetzt. Es empfiehlt sich, zur Bestimmung des Kali- und Phosphorsäuregehaltes des verwendeten Saatgutes zur Erlangung einer guten Durchschnittszahl etwa zehn blinde Versuche (nur in Glassand) anzusetzen. Die für K_2O und P_2O_5 ermittelten Zahlen sind etwa für 4 Wochen als feststehend zu betrachten und alsdann neu zu bestimmen, sie ändern sich im Laufe des Jahres.

100 Roggenkörner (schwere Ware, von Lochow, Petkus) von 4,2 g Gewicht (Fehlergrenze ± 3 mg) werden auf einem Tariërblech abgewogen und in einem kleinen Becherglas mit 0,125 %iger Uspulunlösung 20 Minuten lang gebeizt. Es sind nur möglichst gleichmäßige und keinesfalls beschädigte oder kranke Körner zu verwenden. Nach dem Abgießen der Uspulunlösung werden die Körner mit destilliertem Wasser abgespült und in Petrischalen (9 cm Durchmesser) zwischen zwei Filtern gleichmäßig ausgebreitet und mit so viel destilliertem Wasser befeuchtet, daß beim Neigen der Schale etwa 1 cm Wasser zusammenläuft. Die Dauer der Vorkeimung beträgt 48 Stunden bei 20° C. Etwa in dieser Zeit nicht gekeimte Körner werden aus einer Reservechale ergänzt, so daß bei dem Vegetationsversuch tatsächlich 100 gekeimte Körner zur Anwendung kommen.

Die Bereitung der Neubauergefäße geschieht folgendermaßen: In dem Neubauergefäß (zylindrisches Glasgefäß von 12 cm Durchmesser und 9 cm Höhe) werden 100 g Boden zur Magerung mit 50 g Hohenbocker Glassand gemischt, mit einem Pistill geebnet und mit 16 % = 24 ccm Wasser tropfenweise angefeuchtet. Darüber werden 100 g Glassand, die vorher in einer Porzellanschale mit 16 ccm Wasser angefeuchtet und durchgemischt worden sind, lose geschichtet und locker eingeebnet. Ein in die Mitte eingesetztes kurzes Glasrohr dient zur Durchlüftung des Bodens. In diese lockere Schicht werden 100 vorgekeimte Körner mit den Blattkeimen nach oben eingesetzt, nochmals mit 100 g Sand + 16 ccm Wasser überschichtet und eingeebnet, sodann wird das Gewicht der fertigen Schale auf 1 g genau festgestellt, die Gefäße mit einer Glasplatte bedeckt und die Keimlinge bei 20° C dem Wachstum überlassen.

Blindversuche, in denen der Boden durch Glassand ersetzt ist, sind in derselben Weise anzusetzen.

Sobald die Keimpflanzen den Glasdeckel erreicht haben, wird dieser entfernt und nun täglich das verdunstete Wasser nach dem Gewichtsverlust ergänzt. Die Vegetationsdauer beträgt vom Einlegen der gekeimten Körner bis zur Ernte 14 bis 16 Tage.

Ernte der Keimpflanzen

Nach einer Vegetationsdauer von 14 bis 16 Tagen (die Tage des Vorkeimens nicht mitgerechnet) werden die grünen Halme, die eine Länge von etwa 20 cm erreicht haben, mit der Hand zusammengefaßt, mit einer Schere unmittelbar über dem Boden abgeschnitten und gezählt. Die Zählung hat den Zweck, festzustellen, wieviel Körner tatsächlich gewachsen sind, da bei einer zu geringen Zahl gewachsener Körner (weniger als 90) die Möglichkeit zu Analysendifferenzen gegeben ist. Die gezählten Halme werden zusammengefaßt, am unteren Ende mit destilliertem Wasser abgespült, zerkleinert und quantitativ in einem kleinen Becherglas aufbewahrt, welches, um Verwechslungen zu vermeiden, bei Serienversuchen in das dazugehörige Neubauergefäß gesetzt wird.

Der Wurzelballen wird sodann durch Klopfen am Neubauergefäß gelockert, auf ein 1-mm-Sieb gestürzt und durch sorgfältiges Waschen mit Wasser unter leichter Auflockerung des Wurzelgefüges möglichst quantitativ von Sand und Boden befreit. Nachdem das Leitungswasser durch destilliertes Wasser verdrängt ist, sammelt man die gewaschenen Wurzeln und alle etwa am Sieb haftenden Wurzelteilchen, sowie Kornhülsen und eventuell nicht gewachsene Körner in einer Quarzschale, schichtet die zerkleinerten Halme aus dem dazugehörigen Becherglas darüber, trocknet etwa 1 Stunde im Trockenschrank bei 110° und verascht auf einem Pilzbrenner. Hierbei ist zu beobachten, daß die Quarzschale so lange unbedeckt bleibt, bis die obere Halmschicht vollkommen verkohlt ist. Erst dann bedeckt man die Schale mit einem Nickelblech und erhitzt bis zur vollständigen Veraschung. Etwa noch nicht verbrannte geringe Kohleteilchen werden durch Zusatz von konzentrierter Salpetersäure und nochmaliges Erhitzen verascht.

Der Schaleninhalt wird sodann mit konzentrierter Salzsäure befeuchtet, auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft und im Trockenschrank eine halbe Stunde auf 120° erhitzt. Man nimmt sodann mit Salzsäure und Wasser auf, filtriert die unlöslich gewordene Kieselsäure ab und fängt das Filtrat in einem 100-ccm-Kolben auf, der zur Marke aufgefüllt und durchgeschüttelt wird.

Phosphorsäure- und Kalibestimmung

50 ccm des Filtrats engt man für die Phosphorsäurebestimmung in einem Becherglas auf die Hälfte ein, versetzt mit 25 ccm Salpeter-Schwefelsäure, erhitzt zum Sieden, läßt 50 ccm Molybdänlösung auf einmal zufließen und schüttelt sofort gut um. Nach 24stündigem Stehen filtriert man durch einen mit Filterplättchen versehenen gewogenen Goochtiigel ab, spült das an-

haftende Molybdänphosphat mit Ammoniumnitratlösung aus dem Glase heraus, wäscht mit derselben Flüssigkeit nach, trocknet den Niederschlag mit Alkohol und Äther, läßt im Vakuumexsikkator den Rest des Äthers verdampfen und wägt. Falls die Fällung der Phosphorsäure nach der vorstehenden Lorenzschen Vorschrift durchgeführt wird, ist zur Berechnung der Faktor 0,03295 einzusetzen.

Beispiel Es wurden gewogen 0,5354 g Molybdänniederschlag.

$$0,5354 \times 0,03295 = 0,01764;$$

in 50 ccm Filtrat sind demnach 17,6 mg P_2O_5 enthalten,

in 100 ccm Filtrat demnach 35,2 mg P_2O_5 .

Die im Bodenversuch gefundene Menge P_2O_5 , vermindert um die beim Blindversuch gefundene, ergibt die im Boden vorhandene Menge wurzellöslicher Phosphorsäure.

Im Bodenversuch wurden gefunden 35,2 mg P_2O_5 ,

im Blindversuch wurden gefunden 28,4 mg P_2O_5 ,

in 100 g Boden gefundene wurzellösliche

Phosphorsäure 6,8 mg P_2O_5 .

Für die Kali bestimmung läßt man 20 ccm des Salzsäureauszuges in einer Porzellanschale langsam zur Trockne verdampfen, so daß keine freie Säure mehr vorhanden ist, gibt 5 ccm gesättigter NaCl-Lösung, 3 ccm $CoCl_2$ -Lösung und 5 ccm $NaNO_2$ -Lösung dazu. Man läßt langsam eindampfen (Porzellanschale auf das zugedeckte Wasserbad stellen), so daß die Lösung in etwa 3 Stunden ohne Krustenbildung eingedampft ist (sehr häufiges Umschwenken). Nach dem Erkalten fügt man 5 ccm 10%ige Essigsäure hinzu und zerreibt die festen Bestandteile mit einem Pistill. Nach 15 Minuten spült man das Pistill mit 5 ccm Wasser ab und filtriert sofort durch einen Jenaer Glasfiltertiegel (Marke 1 G 3 < 7), spült die Schale mit wenig 2,5%iger Na_2SO_4 -Lösung leer und wäscht dann vorsichtig aus. Im ganzen sollen 18 ccm Na_2SO_4 -Lösung als Washwasser genügen.

50 ccm n/25 $KMnO_4$ -Lösung und 100 ccm Wasser werden in einer großen Porzellanschale bis zum Sieden erhitzt, 10 ccm 10%ige Schwefelsäure hinzugefügt und darin das Glasgerät unter häufigem Bewegen 10 Minuten oxydiert. Nun fügt man 40 ccm n/25 Oxalsäurelösung hinzu und erhitzt etwa 10 Minuten bis zur vollständigen Lösung des Braunsteins. Sodann titriert man mit $KMnO_4$ -Lösung den Überschuß an Oxalsäure zurück. Um absolut richtige Werte zu erhalten, ist es nötig, den sogenannten Methodenwert zu ermitteln. Dies geschieht, indem man alle Reagenzien wie bei der Kalibestimmung mischt und genau so wie oben angegeben behandelt und titriert. Die Größe des Methodenwertes ist von der Verunreinigung der verwendeten Reagenzien abhängig. Die den Methodenwert entsprechenden ccm n/25 $KMnO_4$ -Lösung sind sowohl vom blinden Wert, als auch vom Bodenwert abzuziehen. Der

Verbrauch an KMnO_4 -Lösung für die Oxydation des Niederschlages, vermindert um den Verbrauch an KMnO_4 -Lösung für den Methodenwert, multipliziert mit 180 (Kalifaktor = 36, $5 \times 36 = 180$), ergibt mg K_2O in 100 g Boden. Es hat sich als praktisch erwiesen, ständig mit dem Kalifaktor 36 zu rechnen, aber dafür bei wenig Kali auf Rosa, bei viel Kali auf dunkles Rot zu titrieren. Höchst zulässige Abweichung bei Parallelbestimmungen für Phosphorsäure 1 mg, für Kali 2 mg.

Beispiel:

1. Bodenversuch. Titer der verwendeten KMnO_4 -Lösung = 1,0498. Der auf dem Glasfildertiegel befindliche Kaliniederschlag wurde mit 50 ccm KMnO_4 -Lösung oxydiert und sodann 40 ccm Oxalsäurelösung hinzugegeben. Bis zur Rotfärbung wurden 11,0 ccm KMnO_4 -Lösung verbraucht.

$$\begin{array}{r}
 50 + 11 = 61 \times 1,0498 \\
 = 64,03 \\
 - 40,0 \\
 \hline
 24,03 \\
 \text{Methodenwert} - 1,37 \\
 \hline
 22,66 \times 180 = 40,79 \text{ mg.}
 \end{array}$$

2. Blindversuch. Angewendet 40 ccm KMnO_4 -Lösung und 40 ccm Oxalsäurelösung. Bis zur Rotfärbung wurden verbraucht: 4,5 ccm KMnO_4 -Lösung.

$$\begin{array}{r}
 40 + 4,5 = 44,5 \times 1,0498 \\
 = 46,72 \\
 - 40,0 \\
 \hline
 6,72 \\
 \text{Methodenwert} - 1,37 \\
 \hline
 5,36 \times 180 = 9,65 \text{ mg.}
 \end{array}$$

Im Bodenversuch wurden gefunden 40,79 mg K_2O ,
 im Blindversuch wurden gefunden 9,65 mg K_2O ,
 in 100 g Boden gefundenes wurzellösliches Kali 31,14 mg K_2O
 oder rund 31,00 mg K_2O .

Für die Bodenuntersuchung nach Neubauer werden folgende Reagenzien gebraucht:

Gesättigte NaCl -Lösung, 10%ige CoCl_2 -Lösung, 10%ige NaNO_2 -Lösung, 10%ige CH_3COOH , 2,5%ige Na_2SO_4 -Lösung, 10%ige H_2SO_4 , n/25 KMnO_4 -Lösung, n/25 $(\text{COOH})_2$, zu deren Einstellung Kaliumtetrooxalat oder Oxalsäure verwendet wird.

Molybdänlösung: In einem Literkolben werden 50 g Ammoniumsulfat in 500 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,36 gelöst. Zu dieser Lösung gießt man unter Umschütteln eine Lösung von 150 g Ammoniummolybdat. An Stelle des Ammoniummolybdats können 125 g Molybdänsäure, in 8%igem Ammoniak aufgelöst, verwendet werden.

Salpeter-Schwefelsäure: 500 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,20 werden mit 30 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 470 ccm Wasser gut durchgeschüttelt.

Ammoniumnitrathaltige Waschflüssigkeit: 150 g Ammoniumnitrat werden mit 10 ccm Salpetersäure (konzentriert) und Wasser zu einem Liter Flüssigkeit gelöst.

XI.

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, jedoch auch mehr oder weniger, welche als kleine, harte braunschalige Körner in den Höhlungen des Knäuels eingebettet liegen und bei beginnendem Wachstum unter geeigneten Umständen ebenso viel 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, als 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 ihm 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 reellen 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.

Für die Probenahme gelten die unten stehenden Bestimmungen¹⁾.

¹⁾ Vorschrift über die Probenahme von Zuckerrübensamen.

1. Probenahme. Es darf nur dann Probe genommen werden, wenn die Partien, in Säcke verpackt, vollständig dastehen oder aufgestapelt sind, und zwar so, daß ein sicheres Überzählen, bei aufgestapelten Partien ein annähernd sicheres Überzählen ermöglicht ist. Auch muß die Partie gezeichnet und so kenntlich sein, daß über ihre Identität kein Zweifel besteht. Besteht die Partie aus mehr als 100 Sack, so sind die Proben aus wenigstens dem zwanzigsten Teil der Säcke zu entnehmen, sonst wenigstens dem zehnten Teile. Bei Partien unter 20 Sack sind aus der Hälfte der Säcke Proben zu entnehmen. Die Säcke, aus denen der Probenehmer Proben zu entnehmen wünscht, hat er selbst auszuwählen. Er hat die Proben aus den verschiedensten Teilen der Partie und aus den verschiedensten Stellen des einzelnen Sackes, nicht etwa nur aus der obersten Schicht zu nehmen und kann zu diesem Zwecke eine ihm geeignet erscheinende Anzahl Säcke stürzen lassen. Auf Verlangen eines der Interessenten ist er verpflichtet, sämtliche zur Probenahme ausgewählten Säcke stürzen zu lassen. Erweist sich aber in diesem Falle die Probenahme durch Stürzen, z. B. wegen Mangels an Raum, als unzumutbar, so ist dies im Probenahmebericht zu bemerken. Verwendung eines Stechers ist nur gestattet, wenn er so beschaffen ist, daß die Kerne nicht beschädigt werden. Der Probenehmer darf verlangen, daß die ihm zur Probenahme erforderlich erscheinenden Arbeitskräfte zur Verfügung gestellt werden. Eine Probenahme im Eisenbahnwaggon ist zulässig. Auch auf diese Probenahme finden die obigen Vorschriften sinngemäß Anwendung.

2. Behandlung der Proben. Das aus den kleinen Mengen hergestellte Durchschnittsmuster ist nach sorgfältiger Mischung in so viel Teile zu zerlegen, wie Proben genommen werden sollen. Die Proben für die Wasser- und Reinheitsbestimmung sind in luftdicht schließenden, reinen und trockenen Gefäßen, entweder in Gläsern oder Blechbüchsen zu verschließen und der Verschuß ist mit Siegellack, Kautschukpflaster, Wachs o. dgl. abzudichten. Eingeschliffene Glasstopfen sind einzufetten. Die Proben sind fest in die Gläser oder Büchsen einzudrücken. Jede Probe soll mindestens 200 g wiegen. Die für die Keimfähigkeitsprüfung bestimmten Proben sind in festen Stoffbeuteln oder Papierdoppeldüten zu verwahren; luftdichter Einschluß solcher Proben ist nicht gestattet. Jede dieser Proben soll wenigstens 200 g wiegen. Die Muster sind mit dem Siegel oder der Plombe des Probenehmers und, wenn möglich, mit dem Siegel oder der Plombe der anwesenden Partei oder Parteien derart zu versehen, daß ein Öffnen der Behälter oder Beutel oder Düten ohne deren oder des Verschlusses Beschädigung unmöglich ist. Die so verschlossenen Büchsen hat der Probenehmer mit einem gut haftenden und außerdem angesiegelten Papierblättchen zu bekleben bzw. die Beutel mit Etikette zu versehen, auf welchen

Deutsche Normen für den Handel mit Zuckerrübensamen (1914) (gültig vom 20. Juni 1914 ab) enthalten 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 % Trockensubstanz (15 % Wasser) enthalten. Er ist noch lieferbar mit einer Trockensubstanz bis 88 % (17 % Wasser), doch ist die an 85 % fehlende Trockensubstanz entsprechend zu vergüten (s. Formel § 5).

die Journalnummer des Probenehmers, Ort und Datum der Probenahme, Zeichen und Anzahl der zur Partie gehörenden Säcke, Name des Lieferanten oder Empfängers, unter Umständen auch nur des augenblicklichen Besitzers des Samens, sowie die Art der Packung nach dem Augenschein angeben und durch Unterschrift des Probenehmers bescheinigt werden. Erfolgt die Probenahme im Eisenbahnwaggon, so ist dies gleichfalls unter Angabe der Nummer des Wagens auf der Aufschrift der Proben zu vermerken. Auf Antrag hat der Probenehmer Abschriften dieser Aufschrift (Atteste) zu erteilen und in diesen Art und Aussehen der Siegel oder Plomben anzugeben. Der Probenehmer hat für das rechtzeitige Vorhandensein der zur Probenahme erforderlichen Werkzeuge und Materialien Sorge zu tragen.

3. Anzahl und Bestimmung der fertigen Proben. Der Probenehmer hat je nach Anweisung vier oder fünf Muster in Blechbüchsen oder Flaschen, und ebensoviel in Beuteln oder Düten zu entnehmen. Die erforderlichen Muster sind von ihm innerhalb 24 Stunden an die vom Auftraggeber aufgegebenen Stellen zu senden. Je ein Doppelmuster ist von ihm dem Käufer und Verkäufer zu senden und ein Doppelmuster bleibt beim Probenehmer. Die Muster sind in ungeheizten, trockenen Räumen aufzubewahren. Der Probenehmer muß das bei ihm verbleibende Muster ein Jahr lang aufbewahren und darf es nur auf gemeinschaftlichen Antrag von Käufer und Verkäufer, Auftraggeber und Empfänger aushändigen oder bei Gericht deponieren. Dem jeweiligen Besitzer ist, sofern er mit dem Auftraggeber nicht identisch ist, eine Abschrift der Etikettenaufschrift auszustellen. Der Probenehmer hat auf Wunsch der Interessenten mehr als vier bis fünf Doppelmuster gegen Erstattung entsprechender Gebühren zu nehmen, jedoch bedürfen diese Proben nur seines Siegels.

4. Hindernisse bei der Probenahme. Wird dem Probenehmer die Beobachtung dieser Vorschriften nicht möglich gemacht, so hat er die Probenahme zu unterlassen.

§ 3. Die Reinheit soll mindestens 96% 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%, doch ist die an 96% 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 Samen 65000 „
- c) „ kleinknäueligem Samen 70000 „

liefern. Von den geforderten Keimen sollen nach 7 Tagen mindestens 70% ausgetrieben sein.

Von 100 Knäueln müssen in 14 Tagen mindestens

- a) bei großknäueligem Samen 80 Knäuel,
- b) „ mittelknäueligem Samen 75 „
- c) „ kleinknäueligem Samen 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:

$$\frac{\text{vereinbarter Kaufpreis} \times \frac{\text{gelieferte Trockensubstanz}}{85} \times \frac{\text{gelieferte}^1}{96}}{\text{Reinheit}}.$$

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.

¹⁾ Vgl. hierzu Krüger, Die Minderwertberechnung bei nicht normgemäß gelieferter Rübensaat. Zeitschr. 1916, II, S. 625.

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 % nicht übersteigen.
2. Die Fremdbestandteile (Verunreinigungen ausschließlich der Abfallknäuel) sollen nicht mehr als 3 % (oder 2,6 % wasserfrei gerechnet) betragen.
3. An Abfallknäuel sollen bei Zucker- und Futterrübensamen höchstens 2 % (1,7 % wasserfrei), bei Salatrüben höchstens 4 % (3,4 % 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 Tabelle 43, S. 514 aufgeführten Werte erreichen.
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% Wasser, oder
- b) mehr als 6% Fremdbestandteile (5,1% wasserfrei), oder
- c) mehr als 6% Abfallknäuel (5,1% wasserfrei), bei Salatrüben mehr als 10% (8,5% wasserfrei).

In allen übrigen Fällen ist für den festgestellten Minderwert eine Vergütung zu leisten, deren Berechnung aus folgendem Beispiel hervorgeht.

Tabelle 43. Anzahl der Keime und keimfähigen Knäuel pro 1 g 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

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.:

Geliefert	80,75	reine Knäuel (wasserfrei)
Garantiert	80,75	„ „ „
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 %	6,00 %
Abfallknäuel	2,00 %	3,00 %
Summe	5,00 %	9,00 %
Somit reine Knäuel	95,00 %	91,00 %
Wassergehalt	15,00 %	17,00 %
Somit reine, wasserfreie Knäuel	80,75 %	75,53 %
Wertverhältnis = $V_R =$	$\frac{75,53}{80,75}$	= 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
$V_1 =$	$\frac{34}{34} = 1;$	$V_2 =$	$\frac{38}{38} = 1;$	$V_3 =$
		$V_3 =$	$\frac{61}{61} = 1;$	$V_4 =$
			$V_4 =$	$\frac{72}{72} = 1$

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
	$V_1 = \frac{34}{37}$,	$V_2 = \frac{37}{41}$,	$V_3 = \frac{69}{63}$,	$V_4 = \frac{83}{74}$,
$V_K =$	$\frac{V_1 + V_2 + V_3 + V_4}{4} = \frac{0,9189 + 0,9024 + 1,0952 + 1,1216}{4}$			

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% des Kaufpreises in Abzug zu bringen, z. B. $100 - 94,4 = 5,6$; es sind somit, behufs Vergütung des Minderwertes, 5,6% 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%
2. Bei den Fremdbestandteilen bei einem Resultat bis zu 3% 1%
 In den übrigen Fällen 2%
3. Bei den Abfallknäuel bei einem Analysenresultat bis zu 3% . . . 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

Jede einzusendende Probe soll mindestens 200 g betragen, wenn Keimfähigkeit und Reinheit bestimmt werden sollen. Sind die eingegangenen Proben erheblich größer, so sind daraus Mittelproben von etwa 200 g zur Untersuchung zu ziehen.

Über die für nachstehende Untersuchungen nötige Entnahme¹⁾ 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 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 des Feuchtigkeitsgehaltes

In ein Messing- oder Nickelschälchen (Abb. 89, S. 259) oder ein Filtertrockenglas (Abb. 78, S. 192) wägt man 10 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.

B. Bestimmung der Reinheit und des Knäuelgewichtes

In einem Becherglase wägt man eine größere Menge Samen, etwa 100 g, ab, schüttet ihn auf einen Bogen Papier und liest die Verunreinigungen sorgfältig aus. Sie werden in einem vorher tarierten Porzellanschälchen gesammelt und gewogen; den Gewichtsbeitrag rechnet man ebenfalls auf Prozente um.

Als Verunreinigungen gelten außer Steinchen, Erdbröckchen usw. auch die freien Hochblätter und die Stoppeln, gegebenenfalls nach Entfernung etwa ansitzender Knäuel. Der Prozentsatz an sogenannten Stoppelknäueln ist besonders zu bestimmen. Im Bericht ist auf ihre Hinderlichkeit bei der Aussaat besonders hinzuweisen. Nach den deutschen Normen zählen zu den Verunreinigungen auch die durch das 2-mm-Schlitzsieb fallenden Knäuel.

Die Bestimmung des Knäuelgewichtes erfolgt, wenn keine Keimprüfung vorzunehmen ist, unmittelbar anschließend an die Reinheitsbestimmung durch Auszählung der reinen Knäuel der gesamten engeren Mittelprobe und Umrechnung des Ergebnisses auf 1 g reine Ware und auf das Tausendknäuelgewicht. Ist die Bestimmung der Keimfähigkeit vorzunehmen, so wird bei der Zählprozentmethode (s. C.) das Tausendknäuelgewicht nach Auszählung der einzelnen Siebanteile berechnet.

¹⁾ Herzfeld, Über die gebräuchlichen Methoden der Auswahl der Rübensamenknäuel für die Bestimmung der Keimfähigkeit. Die deutsche Zuckerindustrie 1911, S. 771.

C. 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.

Von der auf die eine oder andere vorhin beschriebene Weise erhaltenen Teilprobe werden nun die Samenknäuel in folgender Weise entnommen:

Zur Gewinnung der einzukeimenden Knäuel ist die Zählgewichtsmethode oder die Zählprozentmethode anzuwenden.

1. Zählgewichtsmethode

Bei der Zählgewichtsmethode verfährt man in der Weise, daß aus der gesamten engeren, gereinigten, abgezählten und abgewogenen Mittelprobe nach dem gleichen Verfahren, das bei ihrer Gewinnung zur Anwendung gelangte, eine kleinere Probe entnommen wird, die der Schätzung nach etwas mehr als 200 Knäuel enthält. Hiervon werden die für die Keimprüfung notwendigen 2×100 Knäuel abgezählt. Das Gewicht der je 100 Knäuel ist zur Kontrolle ebenfalls festzustellen und durch Ausgleich auf das bekannte durchschnittliche Knäuelgewicht zu bringen.

Einen guten Durchschnitt aus der zur Verfügung stehenden Rübensamenprobe erzielt man durch Verwendung des Freudlschen Probeziehers, der das Saatgut in zehn auf einer kreisförmigen Scheibe angeordnete Blechkästen gleichmäßig verteilt.

2. Zählprozentmethode

Bei Anwendung der Zählprozentmethode sibt man den gewogenen Inhalt eines dieser Kästen, mindestens jedoch 40 g, durch ein 2-mm-Schlitzsieb ab und zerlegt ihn mittels eines Satzes von wenigstens drei Schlitzsieben¹⁾ von z. B. 4, 3 und 2,5 mm Schlitzweite in die entsprechenden Größengruppen, die sämtlich durchgezählt werden. Entsprechend dem prozentischen Anteil der Zahl der in den einzelnen Größengruppen enthaltenen Knäuel ist die zu berechnende Zahl von Knäueln aus den einzelnen Gruppen zu entnehmen. Die Summe der aus allen Größengruppen entnommenen Knäuel muß 100 betragen. Zur Kontrolle ist das Gewicht der einzukeimenden Knäuel festzustellen. Der durch Absieben mit einem 2-mm-Schlitzsieb gewonnene Anteil wird einschließlich der beim Auszählen der Knäuel festgestellten Verunreinigungen als „fremde Bestandteile“ gerechnet.

Als Keimbett ist ausschließlich feinkörniger ausgeglühter Quarzsand in Mengen von 300 bis 400 g zu verwenden. Man bringt den Sand in gewöhnliche tiefe Porzellanteller, durchfeuchtet ihn mit einer reichlichen Menge Wasser,

¹⁾ Solche Schlitzsiebe können von Gebrüder Röber-Wutha und F. Ergang, Maschinenfabrik Magdeburg, bezogen werden.

ebnet den Sand durch Schütteln ein und entfernt das überstehende Wasser soweit als möglich mit einer Pipette, sodann mit einer dicken Schicht Filtrierpapier. Die Befeuchtung des Sandes soll 60 % seiner wasserhaltenden Kraft betragen. In dieses kreisrunde Keimbett werden die nach der Zählgewichtsmethode oder Zählprozentmethode ausgewählten 100 Rübensamenknäuel flach eingedrückt. Diese Arbeit erleichtert sich erheblich durch Eindrücken von 100 Löchern mit Hilfe eines Metallstempels, in dem 100 Stifte in gleichmäßigem Abstände eingelötet sind. Auf die Knäuel wird eine geeignete Glasplatte so gelegt, daß sie die Knäuel an den feuchten Sand dauernd andrückt, ohne die seitliche Luftzuführung abzuschneiden. Das Gefäß ist mit einem flachen Porzellanteller zu bedecken, ohne daß die auf den Knäueln liegende Glasplatte dadurch beschwert wird.

Die Keimung erfolgt am besten in einem elektrisch geheizten Keimschrank, in welchem zur Erzielung einer gleichmäßigen Feuchtigkeit drei Porzellantaschen von 1 Liter Inhalt mit Wasser gefüllt aufgestellt werden. Die Keimtemperatur beträgt 27° C. Sofern nicht vom Einsender andere Zeiträume vorgeschrieben werden, hat die erste Zählung der Keime nach 7 × 24 Stunden zu erfolgen (I. Keimung). Die Anzahl der nichtgekeimten und gekeimten Knäuel wird festgestellt und beide Knäuelarten zur Keimung für weitere 7 Tage in das Keimbett getrennt eingesetzt (II. Keimung). Nach Beendigung der II. Keimung wird die endgültige Anzahl der nichtgekeimten Knäuel sowie der noch ausgetriebenen Keime festgestellt.

Die Keimprüfung ist zu wiederholen, wenn der Unterschied zwischen dem höchsten und niedrigsten Versuchsergebnis in der Anzahl der keimenden Knäuel größer als 10 und in der Anzahl der Keime größer als 15 ist.

Beispiel:

Die zur Untersuchung verwendete Rübensamenmenge wog 60,500 g
 Die durch Absieben durch ein 2-mm-Schlitzsieb und beim
 Auszählen festgestellten fremden Bestandteile wogen . 1,209 g
 Gewicht des reinen Rübensamens 59,291 g

Die Anteile der durch den Siebsatz in die Größenordnungen 4,5, 4,0, 3,5, 3,0 und 2,5 mm zerlegten Rübensamenmenge betragen:

235	Der prozentische Anteil beträgt	8
505		16
634		20
849		27
908		29
<hr/>		<hr/>
3131 Knäuel		100

3131 reine Rübensamenknäuel wiegen also 59,291 g,
 100 „ „ „ „ 1,894 g.

Die Kontrollwägung der zum Keimversuch bestimmten 3×100 Knäuel ergab 1,903, 1,896 und 1,892 g.

Ergebnisse des Keimversuches

	I	II	III	Durchschnitt
I. Keimung				
Nicht gekeimte Knäuel nach 7 Tagen	21	26	23	23
Keime nach 7 Tagen	155	153	148	152
II. Keimung				
Aus den nach 7 Tagen nicht gekeimten Knäueln:				
Nicht gekeimte Knäule	19	22	20	20
Gekeimte Knäuel	3	4	3	
Aus den nach 7 Tagen gekeimten Knäueln:				
Keime	10	2	3	
Bei der II. Keimung noch ausgetriebene Keime . . .	13	6	6	
Keime nach 14 Tagen	168	159	154	160

Es berechnen sich somit für 1000 g nach dem Ansatz:

$$1,894 : 152 = 1000 : x, \quad x = 80253 \text{ Keime,}$$

die im Zeitraum von 7 Tagen, und

$$1,894 : 160 = 1000 : x, \quad x = 84477 \text{ Keime,}$$

die im Zeitraum von 14 Tagen ausgetrieben waren.

Es blieben im Mittel der drei Versuche 20 Knäuel, also ebensoviel Prozente, ungekeimt zurück, so daß 80% gekeimt hatten.

Die Abgabe der Untersuchungsergebnisse würde, unter Heranziehung der im obigen Beispiel gegebenen Zahlen, etwa in nachstehender Weise zusammenzustellen sein:

Zuckerrübensamen:

1 kg Rübensamen lieferte im Mittel aus drei Versuchen

nach 7 Tagen 80253 Keime,

nach 14 Tagen 84477 „

von 100 Samenknäueln keimten 80 Knäuel

Feuchtigkeit 13,19 %

Fremde Bestandteile 2,00 %

Von dem Samen gehen auf 1 g 53 Knäuel, der Samen ist demnach kleinknäulig.

Anhang

I.

Reagenzien und titrierte Flüssigkeiten, ihre Bereitung und Prüfung

1. Reagenzien

Alkohol, C_2H_6O

Man benutzt „absoluten“ Alkohol vom spez. Gew. 0,7931 bei 15° C, entsprechend einem Alkoholgehalt von 99,8 Gew.-Tln. in 100 Tln. oder solchen von 80 bis 90%. Die diesbezüglichen Angaben finden sich bei den einzelnen Fällen seiner 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 %	zu	96 %	, müssen	100 ccm	mit	5,2 ccm	Wasser
100 %	„	90 %	„	100	„	13,2	„
90 %	„	85 %	„	100	„	6,6	„
90 %	„	60 %	„	100	„	53,6	„
90 %	„	56 %	„	100	„	64,8	„

versetzt werden.

Bleiacetatlösung (neutral), $Pb(C_2H_3O_2)_2$

Man löst 1 Tl. reines kristallisiertes Bleiacetat in 10 Tln. destillierten Wassers und neutralisiert erforderlichenfalls mit Essigsäure gegen Lackmuspapier.

Bleiessig — *Liquor Plumbi subacetici*

wird nach D. A. B. VI wie folgt hergestellt:

Bleiacetat	3 Teile
Bleiglätte	1 Teil
Wasser	10 Teile

Das Bleiacetat wird mit der Bleiglätte verrieben und das Gemisch in einem verschlossenen Gefäße mit dem Wasser unter häufigem Umschütteln etwa eine Woche lang stehengelassen, bis es gleichmäßig weiß oder rötlichweiß geworden ist und die festen Stoffe ganz oder bis auf einen kleinen Rückstand gelöst sind. Man läßt die trübe Flüssigkeit in dem verschlossenen Gefäß absetzen und filtriert alsdann.

Bleiessig ist eine klare, farblose Flüssigkeit, die süß und zusammenziehend schmeckt, Lackmuspapier bläut, Phenolphthaleinlösung aber nicht rötet.

Dichte 1,232 bis 1,237.

Bleipapier

Man trinkt 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.

Ferriammonsulfat, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, 24 \text{H}_2\text{O}$

Blaßviolette, durchsichtige Kristalle, löslich in 2 Tln. Wasser. Man löst zu dem Gebrauch (S. 133) 100 g in 1 Liter Wasser (kein Zusatz von Schwefelsäure).

Jodsäure-Stärke-Papier

Man schüttelt in einem Proberohr 1 g lösliche Stärke mit etwas destilliertem Wasser, gießt diese Mischung allmählich in etwa 200 ccm kochendes Wasser, läßt die klar gewordene Flüssigkeit abkühlen und löst dann etwa 0,5 g zerriebene Jodsäure unter Umrühren darin auf. Mit der Mischung trinkt man schmale Streifen von nicht zu dünnem Filterpapier, läßt sie in reiner Luft trocknen und bewahrt sie in einem gut verstöpselten braunen Glase auf. Da das Papier nicht lange farblos bleibt, muß es öfter neu hergestellt werden.

Dieses Jodsäure-Stärke-Papier wird durch reduzierend wirkende Stoffe (z. B. schweflige Säure) gebläut. Es darf nicht verwechselt werden mit Jodkalium-Stärke-Papier, welches durch oxydierende Stoffe (z. B. Wasserstoffsperoxyd) gebläut wird.

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.

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 zur Untersuchung der Rauchgase

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 stehengelassen. Die entstandene Kupferchlorürlösung wird mit 150 ccm Wasser verdünnt und in gut verschlossenem Gefäße aufbewahrt.

Lackmustinktur

Käufliches, fein zerriebenes Lackmus wird wiederholt mit 90%igem Alkohol in gelinder Wärme digeriert und abgossen; den Rückstand läßt man mit heißem Wasser unter bisweiligem Umrühren 12 Stunden lang stehen, hebt die über dem Schlamme stehende blaue Flüssigkeit ab, setzt ihr verdünnte Schwefelsäure zu, bis die Lösung völlig rot erscheint, und fügt unter Erhitzen einen Überschuß von in Wasser aufgeschlämmtem kohlen-sauren Barium 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.-% hinzu und bewahrt in lose bedeckten Flaschen auf. (Bei völligem Luftabschluß tritt Zersetzung ein.)

Ein Tropfen einer sehr verdünnten Säure muß in der Lackmustinktur eine zwiebelrote, ein Tropfen sehr verdünnter Natronlauge eine blaue Färbung hervorrufen.

Magnesiämischung

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%) gelöst und mit 500 ccm Magnesiämischung a) versetzt (Kellner-Böttchersche Lösung).

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.

Müllersche Lösung

Die Müllersche Lösung entspricht insofern in ihrer Zusammensetzung der Fehlingschen (Soxhletschen) Lösung, als statt 50 g NaOH die chemisch gleichwertige Menge, also 67,5 g Na_2CO_3 in 1000 ccm enthalten sind. Sie ist bei Herstellung aus reinen Salzen und sorgfältigem Aufbewahren in braunen Flaschen im gemischten Zustande mehrere Monate haltbar. Sie wird durch Saccharose viel schwächer, durch die schnell reduzierenden Zuckerarten (z. B. Invertzucker) dagegen erheblich stärker reduziert als Fehlingsche Lösung.

70 g kristallisiertes Kupfersulfat werden mit 346 g Seignettesalz und 360 g kristallisiertem Natriumcarbonat ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10 \text{H}_2\text{O}$) oder mit 135 g wasserfreiem Natriumcarbonat (Na_2CO_3) zusammen in einer 2-Liter-Flasche mit so viel destilliertem Wasser übergossen, daß die Mischung sich noch umschwenken läßt, und so lange unter häufigem Schütteln stehengelassen, bis alles gelöst ist. Alsdann füllt man zur Marke auf. Häufig bildet sich eine Trübung, die man nach mehrtägigem Stehenlassen durch ein Papierfilter abtrennen kann.

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.

Phenolphthaleinlösung

Siehe S. 276.

Phenolschwefelsäure

(Zur Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl-Jodlbauer)

20 g reines Phenol (kristallisierte Carbonsäure) werden in 1 Liter reiner, konzentrierter Schwefelsäure, 1,842 spez. Gew. = 66° Bé, gelöst.

Pyrogallussäurelösung zur Untersuchung der Rauchgase

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. Das dazu zu verwendende Ätzkali darf nicht mit Alkohol gereinigt sein.

Quecksilberkaliumjodidlösung oder Nesslerisches 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 wohlverschlossenen 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 Tln. Alkohol von 80%.

Stärkelösung

5 g lösliche Stärke schüttelt man in einem Probegläse mit etwas destilliertem Wasser, um die Knötchen zu zerteilen, gießt die Mischung langsam in etwa 300 ccm kochendes destilliertes Wasser und setzt zu der klar gewordenen Flüssigkeit 10 g chemisch reines Chlorzink oder eine Auflösung von 0,1 g Quecksilberchlorid und 1 g Jodkalium in 5 ccm Wasser. Nach dem Erkalten füllt man zu 500 ccm auf und gießt die Flüssigkeit in eine Vorratsflasche. Sie trübt sich kolloidal und scheidet häufig einen geringen Bodensatz ab. Man kann die Lösung von diesem abgießen und ohne zu filtern verwenden; sie ist dauernd haltbar. Man benutzt für jede Untersuchung etwa 5 ccm.

Tonerdebrei, $\text{Al}(\text{OH})_3$

Etwa 150 g Aluminiumchlorid oder etwa 300 g Aluminiumsulfat werden in 15 Liter Wasser aufgelöst und durch Zusatz von Ammoniak Aluminiumhydrat ausgefällt. Letzteres wird mit Wasser durch Dekantieren bis zum Verschwinden der Schwefelsäure bzw. Chlorreaktion ausgewaschen, der erhaltene Brei mit Wasser angeschlämmt und so aufbewahrt. Er muß auch nach längerem Stehen durchaus frei von Klumpen sein.

¹⁾ Protokoll der III. Vers. der international. Kommission für einheitliche Methoden der Zuckeruntersuchungen. Paris, 24. Juli 1900. (Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1900, Allgem. Teil, S. 360.)

Wasser, destilliertes

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 Kühlapparat 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 Chlorbarium (Schwefelsäure) eine Trübung geben. Mit Nessler's 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% Zinkoxyd vermischt. Man wäscht es wiederholt mit destilliertem Wasser aus und trocknet scharf. Es dient für die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl.

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.

Chlorbariumlösung

1. Zum Einstellen von Seifenlösung für französische Härtegrade. Man löst 0,537 g kristallisiertes, reines, trockenes Chlorbarium, $\text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, mit destilliertem Wasser zu 1 Liter Flüssigkeit. 100 ccm dieser Lösung entsprechen 22 mg Calciumcarbonat.

2. Zum Einstellen von Seifenlösung für Bestimmung des Kalkgehalts in Zuckersäften siehe S. 230.

Kaliumdichromatlösung

Zehntelnormal-Lösung. Man löst 4,9038 g chemisch reines Kaliumdichromat („für analytische Zwecke“), $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, nachdem es fein zerrieben einige Stunden an der Luft gelegen hat, zu 1000 ccm auf. Will man diese zur Einstellung von Thiosulfatlösungen dienende Flüssigkeit lange aufbewahren, so fügt man vor dem Auffüllen zweckmäßig so viel Natronlauge hinzu, daß ihre Farbe eben hellgelb geworden ist. Sie enthält dann die chemisch gleichwertige Menge Kaliumchromat (K_2CrO_4), das bei Zusatz von Salzsäure ebenso wirkt wie das Dichromat.

Kaliumpermanganatlösung

0,1 n-Permanganatlösung. Für 1000 ccm Lösung wägt man 3,20 g chemisch reines Kaliumpermanganat („für analytische Zwecke“) ab, schüttet es in einen vollkommen sauberen Literkolben, gießt etwa 500 ccm reinstes destilliertes Wasser darauf, setzt den Glasstopfen auf und schwenkt ohne Erwärmen wiederholt um, bis das Salz vollständig gelöst ist. Man füllt dann zur Marke auf, gießt die gut durchgemischte Lösung in eine braune Standflasche mit Glasstopfen, läßt sie darin einige Tage stehen, damit die Spuren oxydierbarer Stoffe im Wasser zerstört werden (daher der kleine Überschuß der Einwaage gegenüber dem theoretischen

Gewicht von $\frac{\text{K Mn O}_4}{50} = 3,1606 \text{ g}$ im Liter für 0,1 n-Lösung!) und ermittelt dann

den Wirkungswert der Lösung wie folgt:

Man wägt 0,2680 g Natriumoxalat („für analytische Zwecke, nach Sørensen“) ab, löst es in einem Becher in etwa 50 ccm verdünnter reiner Schwefelsäure (etwa 5 bis 6 n stark, $d = 1,16$ bis 1,18) unter Erwärmen auf 60 bis 70° auf und läßt die Permanganatlösung unter gutem Umschwenken zulaufen, bis eben eine rötliche Färbung verbleibt. Hierzu sind theoretisch 40,0 ccm erforderlich. Die tatsächlich verbrauchte Menge (z. B. 39,9 oder 40,2 ccm) entspricht also 40,00 ccm 0,1 n-Permanganatlösung.

Alle Gefäße (Flaschen, Becher, Büretten, Pipetten), die mit der Lösung in Berührung kommen, müssen vollkommen sauber sein, dann ist die Lösung lange Zeit haltbar; anderenfalls verliert sie leicht an Wirkungswert, und ihr Titer muß dann unmittelbar vor jedem Gebrauch in der angegebenen Weise ermittelt werden. Mit Kautschuk darf sie nicht in Berührung kommen, die Büretten müssen also Glashähne haben, die am besten nicht geschmiert werden; jedoch ist ein Hauch von Paraffinöl oder weißer Vaseline nicht nachteilig. Vor jeder Messung läßt man 1 bis 2 ccm der Lösung aus der Bürette fortlaufen. Abgelesen wird am oberen Rand der Lösung. Sobald die Bürette braun angelaufen ist, muß sie mit stark verdünnter schwefeliger Säure (oder mit angesäuerter Rhodankaliumlösung) gereinigt und sehr gut, zuletzt mit destilliertem Wasser nachgespült werden. Büretten von braunem Glase sind unzweckmäßig, weil sie den auch in ihnen entstehenden schädlichen braunen Belag nicht rechtzeitig erkennen lassen.

0,02 n-Permanganatlösung wird aus der 0,1 n-Lösung durch Verdünnen mit reinstem destilliertem Wasser auf das Fünffache hergestellt und in einer braunen Flasche mit Glasstopfen aufbewahrt. Sie ist noch empfindlicher gegen Verunreinigungen und soll daher öfter neu bereitet, jedoch erst nach ein- bis zweitägigem Stehen gebraucht werden. Man vergleicht ihren Wirkungswert mit einer 0,01 n-Oxalsäurelösung.

Natriumthiosulfatlösungen

Die Auflösungen von Thiosulfat zersetzen sich um so leichter, je verdünnter sie sind. Man kann sie durch den Zusatz kleiner Mengen Ätznatron haltbarer machen. Die Herstellung und Aufbewahrung von 0,1387 n-Thiosulfatlösung ist bei den Lösungen für das Rhodan-Jodkalium-Verfahren erwähnt.

0,1 n-Thiosulfatlösung. 24,9 g chemisch reines Natriumthiosulfat („für analytische Zwecke“), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5 \text{H}_2\text{O}$, werden in einem Literkolben zunächst mit 1 bis 2 ccm n-Natronlauge und etwas Wasser befeuchtet, dann mit möglichst wenig Kohlensäure enthaltendem destilliertem Wasser gelöst und zu 1000 ccm aufgefüllt. Selbst nach längerem Aufbewahren muß die Lösung Phenolphthalein noch schwach röten, klar und ohne weißen Bodensatz (von Schwefel) sein, sonst ist sie zu verwerfen. Sie kann nur zum Messen angesäuerter Jodlösungen dienen. Ist das Ansäuern nicht zulässig, so stellt man unmittelbar vor dem Gebrauch eine Lösung ohne Zusatz von Natronlauge her und gießt den nicht benutzten Rest fort.

n/100-Thiosulfatlösung ist stets unmittelbar vor dem Gebrauch durch zehnfaches Verdünnen der n/10-Thiosulfatlösung herzustellen und der nicht benutzte Rest zu beseitigen, da sie schon am folgenden Tage eine erhebliche Verminderung ihres Wirkungswertes zeigen kann.

Zur Feststellung des Wirkungswertes der n/10-Thiosulfatlösung fügt man zu 20,00 ccm der n/10-Lösung von Kaliumdichromat (s. dort!) 1 g chemisch reines Jodkalium und 5 ccm starke Salzsäure. Nach vorsichtigem Umschwenken und kurzem Stehenlassen (zweckmäßig in einer kleinen Flasche mit Glasstopfen) verdünnt man mit etwa 30 ccm Wasser und läßt so lange von der Thiosulfatlösung

zufließen, bis die Mischung schmutzig olivfarben erscheint. Sie wird dann durch 1 bis 2 ccm Stärkelösung schwarz. Man fährt nun mit vorsichtigem (tropfenweisem) Zusatz von Thiosulfatlösung fort, bis die Färbung eben hellgrün wird. Stimmt der Titer nicht mit der Kaliumdichromatlösung (die als Urmaß gilt) überein, so rechnet man ihn aus. Beispiel: Sind für 20,00 ccm Chromatlösung 19,88 ccm Thiosulfatlösung verbraucht, so ist deren Titer $n/10 \times \frac{20,00}{19,88} = 0,1006 n$. Es ist nicht anzuraten, die Thiosulfatlösung weiter zu verdünnen, falls sie etwas zu stark sein sollte.

Natronlauge für Normallösungen

Man übergießt in einer Porzellanschale eine größere Menge, z. B. 500 g Ätznatron („mit Alkohol gereinigt“, in Stangen oder Stücken) mit dem gleichen Gewicht destillierten Wassers und rührt so lange vorsichtig um, bis alles gelöst ist (die Augen vor Spritzern schützen!). Die trübe Lauge läßt man in einer gut verschlossenen Flasche so lange stehen, bis sie sich geklärt hat. Der Bodensatz besteht aus Natriumcarbonat und die darüber stehende klare Lauge ist frei von Kohlensäure.

n-Natronlauge. Man entnimmt mit einer großen Pipette etwa 90 g, ohne den Bodensatz aufzurühren und verdünnt sie mit ausgekochtem (kohlenensäurefreiem) destilliertem Wasser zu 1000 ccm. Man stellt mit n-Salzsäure (und Methylorange oder Phenolphthalein, je nach dem Verwendungszweck der n-Natronlauge) den Titer fest und verdünnt sie weiter, falls sie zu stark ist.

n/10-Natronlauge wird in ähnlicher Weise aus etwa 9,5 g der Lauge (1 + 1) hergestellt und mit n/10-Salzsäure auf ihren Wirkungswert geprüft sowie nötigenfalls weiter verdünnt.

Die Flaschen, in denen titrierte Natronlauge aufbewahrt werden, dürfen nur für den Augenblick der Entnahme geöffnet werden, damit die Lauge möglichst wenig Kohlensäure aus der Luft anziehen. Stimmt der Titer nicht genau, so vermerkt man ihn auf der Flasche.

Die Lauge dürfen trotzdem nicht allzu lange aufbewahrt werden, weil sie das Glas angreifen, Kieselsäure daraus aufnehmen und ihren Titer verändern.

Enthält eine Lauge etwas Kohlensäure, so ist ihr Titer gegen Methylorange höher als gegen Phenolphthalein. Man hat also nötigenfalls zwei verschiedene Einstellungen der Lauge auszuführen. Die Einstellung mit Phenolphthalein muß öfter wiederholt werden, weil man den Zutritt von Kohlensäure auf die Dauer nicht völlig verhindern kann. Man mißt 20 ccm n- oder n/10-Schwefelsäure oder -Salzsäure in eine Porzellanschale, setzt 1 bis 2 Tropfen Phenolphthaleinlösung hinzu und läßt unter stetem Umrühren mit einem Glasstabe so lange Natronlauge hinzulaufen, bis die Mischung eben dauernd rötlich gefärbt bleibt.

Die Titerstellung mit Methylorange als Endanzeiger wird besser umgekehrt in der Art ausgeführt, daß man 20 ccm Natronlauge in einer Schale mit 1 Tropfen Methylorangefärbung versetzt und aus einer Bürette so lange titrierte Säure zulaufen läßt, bis die schwach gelbe Farbe eben in eine schwache Rosafärbung übergeht.

Ist die Säure nicht genau normal, so berechnet man den Titer der Lauge wie folgt:

Beispiel 1. 20,03 ccm Salzsäure vom Titer 0,0987 n erforderten 19,37 ccm Lauge bis zur Rötung des Phenolphthaleins. Dann ist der Titer der Lauge $\frac{20,03}{19,37} \times 0,0987 n = 0,1021 n$ für „P“ (Phenolphthalein).

Beispiel 2. 20,03 ccm Lauge erforderten 20,57 ccm Säure bis zur Rötung des Methylorange. Dann ist der Titer der Lauge $\frac{20,57}{20,03} \times 0,0987 n = 0,1014 n$ für „M“ (Methylorange).

Lösungen für das Rhodan-Jodkalium-Verfahren

1. Kupfersulfatlösung. Etwa 70 g chemisch reines kristallisiertes Kupfersulfat werden zu 1000 ccm gelöst. Die Flüssigkeit wird am besten erst nach 8 bis 14 Tagen gefiltert, da sie allmählich einen geringen Bodensatz abzuscheiden pflegt. Sie muß dann dauernd völlig klar bleiben.

2. Seignettesalz-Natronlauge. 346 g chemisch reines Seignettesalz („für analytische Zwecke“) werden zusammen mit 100,0 g nitritfreiem Natriumhydroxyd („mit Alkohol gereinigt“, in Stangen) unter Schütteln zu 1000 ccm gelöst. Die Flüssigkeit wird zweckmäßig in Flaschen von farblosem Glase mit hochgewölbtem Boden, z. B. $\frac{1}{2}$ -Liter-Likörfaschen, aufbewahrt. Die sich stets abscheidenden Flocken sammeln sich in der spitzwinkligen Bodenrinne der Flasche und werden bei vorsichtigem Herausnehmen von 10 ccm mit der Pipette nicht aufgewirbelt. Jedes Filtern, auch durch Asbest, ist zu vermeiden. Die Flaschen sind stets mit Kautschukstopfen verschlossen, diese und die Mündungen trocken und rein zu halten. 10,0 ccm der Mischung sollen 23,6 bis 24,0 ccm n-Säure mit Phenolphthalein als Anzeiger verbrauchen.

3. Rhodan-Jodkaliumlösung. 65 g chemisch reines Rhodankalium und 10,0 g chemisch reines Jodkalium werden unter Zusatz von 2 ccm n-Natronlauge zusammen zu 250 ccm gelöst. Die Flüssigkeit ist gut verstopft aufzubewahren und muß dauernd Phenolphthalein kräftig röten.

4. Verdünnte Schwefelsäure. Man gießt in eine gewöhnliche Vorratsflasche 850 ccm destilliertes Wasser und läßt unter stetem Umschwenken langsam (starke Erwärmung!) 150 ccm chemisch reine Schwefelsäure $d = 1,84$ dazufießen. Salpetrige Säure darf weder in der Säure noch in dem Wasser enthalten sein. Man fügt zu etwa 5 ccm der erkalteten Mischung ein Körnchen Kochsalz oder einen Tropfen verdünnte Salzsäure und unterschichtet die Flüssigkeit dann mit Diphenylaminschwefelsäure. An der Grenze darf sich keine blaue Zone bilden.

5. Stärkelösung (s. S. 524).

6. Thiosulfatlösung. Haltbare Lösungen gibt nur chemisch reines Thiosulfat („für analytische Zwecke“), wenn geringe Mengen Natronlauge zugesetzt werden. Da die Kristalle wechselnde Mengen Mutterlauge einzuschließen pflegen, bestimmt man den Gehalt für eine größere, auf einmal eingekaufte Menge (z. B. 2 kg in einer Packung). 34,50 g werden in einen 1000-ccm-Kolben geschüttet, in dem sich 100 bis 200 ccm destilliertes Wasser und 2 ccm n-Natronlauge befinden. Das Salz muß sich ohne die geringste Trübung auflösen. Man füllt zur Marke auf und bestimmt den Wirkungswert dieser (voraussichtlich etwas zu starken) Meßflüssigkeit mittels fein zerriebenen Kaliumdichromats („für analytische Zwecke“). 0,6802 g werden zu 100,00 ccm gelöst; 20,00 ccm dieser Lösung sollen 20,00 ccm Thiosulfatlösung verbrauchen. Aus dem etwa hiervon abweichenden Ergebnis berechnet man die genaue Menge Thiosulfat, die für 1000 oder 2000 ccm 0,1387 n-Lösung abgewogen werden müssen. In gut verschlossener Flasche hält sich das kristallisierte Thiosulfat unbegrenzt lange ohne Veränderung, so daß man bis zur Erschöpfung des Vorrates immer dieselbe berechnete Menge abwägen kann, um genau die gleiche Meßflüssigkeit wieder zu erhalten.

Als Behälter für diese Meßflüssigkeit dient eine Zweihalsflasche, die eine sogenannte Nachfüllbürette mit selbsttätiger Einstellung des Nullpunktes trägt. Ihr Steigrohr reicht bis auf den Boden der Flasche. Nachdem die Bürette eingesetzt und die Lösung in die Flasche gegossen ist, bedeckt man ihre Oberfläche mit Paraffinöl in etwa 1 bis 2 cm Schichthöhe. Soll späterhin Lösung nachgefüllt werden, so steckt man in den zweiten Hals der Flasche ein langes Trichterrohr durch das Öl bis auf den Boden und gießt anfangs sehr vorsichtig ein, damit die beiden Flüssigkeiten sich möglichst wenig vermischen und besonders kein Öl in

das Steigrohr dringt. In die Bürette wird die Thiosulfatlösung nicht mittels Druckluft aus einem Gummiball, sondern durch Ansaugen von der Spitze der Bürette aus gehoben. Zu diesem Zwecke dient ein zweimal rechtwinklig gebogenes Rohr, das mittels durchbohrten Stopfens daraufgesetzt ist und einen Gummischlauch trägt. Arbeiten mehrere Leute mit der Vorrichtung, so kann jeder noch ein Stückchen Glasrohr an den Schlauch fügen, an dem er dann zu saugen hat. Läßt man die Lösung immer ein bestimmtes Stück über den Nullpunkt der Bürette steigen, so läuft der Überschuß so gleichmäßig ab, daß die Einstellung ausreichend genau ist. Sollte sie nicht mit dem Anfang der Teilung zusammenfallen, so macht dies nichts aus, da es sich ja immer nur um Restmessungen, d. h. um den Unterschied zwischen der Titerstellung und der Ablesung für den Kupferrest handelt. Ist aber die Teilung der Bürette nicht richtig, so muß sie ausgewogen werden. Längere Teilungen als für 20 bis 21 ccm sind unnötig und unzweckmäßig. Engere Büretten als die gewöhnlichen (1 ccm = etwa 1 cm Länge) sind unpraktisch wegen des verlangsamten Nachlaufes der Lösung.

Salzsäure

Die „rauchende (konzentrierte, starke) Salzsäure“ ($d = 1,19$) ist ungefähr 12 n stark. Da sie lästige Nebel erzeugt und selbst aus Flaschen mit Glasstopfen etwas Chlorwasserstoffgas entweichen läßt, das weißen Beschlag in der Umgebung (meistens NH_4Cl durch Zusammentreffen mit NH_3 -Gas) hervorbringt, benutzt man gewöhnlich die auf das Doppelte verdünnte, etwa „6 n-Salzsäure“. Aus dieser werden dann die titrierten Salzsäuren hergestellt.

n-Salzsäure. 170 bis 175 ccm 6 n-Salzsäure werden mit kohlenstofffreiem, destilliertem Wasser zu 1000 ccm verdünnt. Zur Einstellung dieser Flüssigkeit wägt man 2,000 g chemisch reines Kaliumbicarbonat („für analytische Zwecke“) ab, nachdem man es fein zerrieben über Nacht an einem trockenen Orte bei Zimmerwärme stengelassen hat. Man löst es in einem Kölbchen in etwa 100 ccm destilliertem Wasser, setzt einen Tropfen Methylorangelösung hinzu und läßt die Säure aus einer Bürette unter Umschwenken hinzulaufen, bis die Mischung sich eben rötlich färbt. Hierzu sollen 20,00 ccm der Säure verbraucht werden. Reicht man mit weniger aus, z. B. mit 19,7 ccm, so sind diese zu 20,00 ccm zu verdünnen, mithin 985 ccm zu 1000 ccm aufzufüllen. Um dies auszuführen, läßt man den Inhalt der Bürette wieder in den Literkolben zurückfließen, dieser enthält dann annähernd $1000 - 19 = 981$ ccm, und es sind dazu 15 ccm Wasser mit einer Teilpipette zuzufügen. Nach gutem Umschütteln wiederholt man die angegebene Prüfung. Ist dagegen die Säure zu dünn ausgefallen, so muß man entsprechend 6 n-Salzsäure in den Literkolben zusetzen. Verbraucht man z. B. 21,0 ccm statt 20,0 ccm, so fehlt $\frac{1}{21}$,

also $\frac{170}{21} = 8,1$ ccm 6 n-Salzsäure. Man läßt diese aus einer Teilpipette in den Literkolben fließen, füllt wieder zur Marke auf und prüft von neuem mit 2,000 g Kaliumbicarbonat.

Kommt es auf große Genauigkeit der Titerstellung an, so ist nach der beschriebenen Probe noch eine weitere in der Art auszuführen, daß man etwa 2 g zerriebenes Kaliumbicarbonat in einem Platintiegel mit kleiner Flamme so lange erhitzt, bis es an Gewicht nicht mehr abnimmt. Man läßt den Tiegel mit aufgelegtem Deckel im Trockner erkalten und wägt ihn dann möglichst schnell (nach abermaligem Erhitzen wiederholen!). Der Inhalt besteht nun aus Kaliumcarbonat (K_2CO_3) und wird ebenso wie vorher mit der Säure titriert. 69,10 mg entsprechen 1 ccm n-Salzsäure. (Man wird natürlich wieder annähernd 20 ccm verbrauchen.) Die Prüfung ist mit einer zweiten erhitzten und abgewogenen Menge zu wiederholen.

n/10-Salzsäure. Man kann sie aus 6 n-Salzsäure durch Verdünnen von etwa 17,5 ccm zu 1000 ccm herstellen und wie oben vorläufig mit 0,300 bis 0,400 g-Kaliumbicarbonat (= 30 bis 40 ccm Säure) prüfen. Zweckmäßiger bedient man sich zum Einstellen der Säure des umkristallisierten Borax. Diesen muß man sich selbst wie folgt herstellen:

40 g reiner käuflicher Borax werden in einem Kochkolben mit 50 ccm kochendem Wasser gelöst und die Flüssigkeit sofort in 50 ccm kaltes, destilliertes Wasser hineingefiltert. Die Mischung zeigt 50 bis 60° C. Man läßt sie unter beständigem Umrühren langsam auf Zimmerwärme abkühlen und saugt dann die Mutterlauge ab.

Man wiederholt mit den erhaltenen 32 g dasselbe, indem man sie in 40 ccm kochendem Wasser löst und die Flüssigkeit sofort in 40 ccm kaltes Wasser hineinfiltet. Die durch Absaugen erhaltenen feinen Kristalle werden zwischen Filterpapier abgetrocknet und in flacher Schicht 3 Tage lang an der Luft liegengelassen.

Der so gereinigte Borax hat die Formel $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 10 \text{H}_2\text{O}$ und das Mol.-Gew. 381,43. Man wägt zweckmäßig 0,3814 g ab, die 20,00 ccm n/10-Salzsäure entsprechen. Als Endanzeiger dient auch hierbei Methylorange, da freie Borsäure diesen Farbstoff nicht rötet. Das weitere Verdünnen einer etwa zu starken Säure geschieht wie oben angegeben.

Ist genau eingestellte n-Salzsäure vorrätig, so kann man daraus ohne weiteres n/10-Salzsäure durch Auffüllen von 100,00 ccm mit kohlenstoffsaurem destillierten Wasser zu 1000 ccm erhalten.

Schwefelsäure

Die unverdünnte (konzentrierte, starke) Schwefelsäure ($d = 1,84$) ist ungefähr 36 n stark; sie wird auch „Monohydrat“ genannt und entspricht annähernd der Formel H_2SO_4 .

n-Schwefelsäure. Man gießt 60 g chemisch reines und farbloses Monohydrat unter Schwenken in einen zu etwa drei Viertel mit kohlenstoffsaurem destillierten Wasser gefüllten Literkolben, läßt erkalten und füllt zur Marke auf. Man prüft diese Säure mit 2,000 g Kaliumbicarbonat und Methylorange wie unter „Salzsäure“ angegeben. Da der Farbenumschlag bei Schwefelsäure in Gegenwart der frei werdenden Kohlensäure etwas weniger scharf als bei Salzsäure eintritt, treibt man die Kohlensäure nach dem Zusatz einer noch nicht völlig ausreichenden Menge Schwefelsäure mittels Einleitens von Luft oder durch Aufkochen aus; man muß die Mischung vor dem endgültigen Einstellen wieder abkühlen.

Aus der genau eingestellten n-Schwefelsäure werden die folgenden Titriersäuren durch Verdünnen mit kohlenstoffsaurem destillierten Wasser hergestellt:

n/10-Schwefelsäure. Man mißt 100,0 ccm n-Schwefelsäure in einen Literkolben und füllt mit Wasser zur Marke auf. (Richtigkeit mit Borax nachprüfen, wie unter n/10-Salzsäure angegeben!)

Probesäuren. n/2,8-, n/28- und n/280-Schwefelsäure. Herstellung siehe S. 220, 221 und 276.

Seifenlösung

20 g Ätzkali werden in etwa 200 Tln. Alkohol gelöst. Dann fügt man etwa 100 ccm bestes Olivenöl hinzu, erwärmt das Gemisch im Wasserbade in einem mit 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, seiht ihn durch ein Tuch, preßt das anhängende Wasser durch gelinden Druck tunlichst ab, verreibt ihn in einer Reibschale mit etwa 40 Tln. kohlensaurem Kalium, zieht das Gemisch mit 96%igem Alkohol in einem mit Kühlrohr versehenen Kolben auf heißem Wasserbade wiederholt aus, mischt die Auszüge und filtriert.

Die so erhaltene alkoholische Lösung von Kaliseife verdünnt und stellt man nach S. 230 u. f. für die Bestimmung des Gesamtgehaltes an Kalk in Zuckersäften, nach S. 381 für die Härtebestimmung im Wasser ein.

II.

Praktische Atomgewichte

Ag	Silber	107,880	Mo	Molybdän	96,0
Al	Aluminium	26,97	N	Stickstoff	14,008
Ar	Argon	39,94	Na	Natrium	22,997
As	Arsen	74,93	Nb	Niobium	93,5
Au	Gold	197,2	Nd	Neodym	144,27
B	Bor	10,82	Ne	Neon	20,18
Ba	Barium	137,36	Ni	Nickel	58,69
Be	Beryllium	9,02	O	Sauerstoff	16,0000
Bi	Wismut	209,00	Os	Osmium	190,9
Br	Brom	79,916	P	Phosphor	31,02
C	Kohlenstoff	12,000	Pb	Blei	207,21
Ca	Calcium	40,07	Pd	Palladium	106,7
Cd	Cadmium	112,41	Pr	Praseodym	140,92
Ce	Cerium	140,13	Pt	Platin	195,23
Cl	Chlor	35,457	Ra	Radium	225,97
Co	Kobalt	58,94	Rb	Rubidium	85,45
Cp	Cassiopeium	175,0	Re	Rhenium	186,31
Cr	Chrom	52,01	Rh	Rhodium	102,9
Cs	Cäsium	132,81	Ru	Ruthenium	101,7
Cu	Kupfer	63,57	S	Schwefel	32,06
Dy	Dysprosium	162,46	Sb	Antimon	121,76
Em	Emanation	222	Sc	Scandium	45,10
Er	Erbium	167,64	Se	Selen	79,2
Eu	Europium	152,0	Si	Silicium	28,06
F	Fluor	19,00	Sm	Samarium	150,43
Fe	Eisen	55,84	Sn	Zinn	118,70
Ga	Gallium	69,72	Sr	Strontium	87,63
Gd	Gadolinium	157,3	Ta	Tantal	181,36
Ge	Germanium	72,60	Tb	Terbium	159,2
H	Wasserstoff	1,0078	Te	Tellur	127,5
He	Helium	4,002	Th	Thorium	232,12
Hf	Hafnium	178,6	Ti	Titan	47,90
Hg	Quecksilber	200,61	Tl	Thallium	204,39
Ho	Holmium	163,5	Tu	Thulium	169,4
In	Indium	114,8	U	Uran	238,14
Ir	Iridium	193,1	V	Vanadium	50,95
J	Jod	126,93	W	Wolfram	184,0
K	Kalium	39,104	X	Xenon	130,2
Kr	Krypton	82,9	Y	Yttrium	88,93
La	Lanthan	138,90	Yb	Ytterbium	173,5
Li	Lithium	6,940	Zn	Zink	65,38
Mg	Magnesium	24,32	Zr	Zirkonium	91,22
Mn	Mangan	54,93			

III.

Indikatoren zur Maßanalyse und für p_H -Bestimmungen

Indikatoren	Farbenumschlag saure — alkalische Färbung	p_H -Bereich des Umschlaggebietes
Thymolblau	rot — gelb	1,2 — 2,8
Bromphenolblau	gelb — blau	3,0 — 4,6
Kongo	blauviolett — rot	3,0 — 5,2
Methylorange	rot — orangegelb	3,1 — 4,4
Methylrot	rot — gelb	4,4 — 6,0
Lackmus	rot — blau	5,0 — 8,0
Bromkresolpurpur	gelb — purpur	5,2 — 6,8
Bromthymolblau	gelb — blau	6,0 — 7,6
Phenolrot	gelb — rot	6,8 — 8,4
Kresolrot	gelb — rot	7,2 — 8,8
Thymolblau	gelb — blau	8,0 — 9,6
Phenolphthalein	farblos — rot	8,2 — 10,0
Thymolphthalein	weiß — blau	9,3 — 10,5
Alizarin gelb	gelb — lila	10,1 — 12,1

IV.

Tabelle 44. Faktorentafel

zur Berechnung gesuchter Stoffe aus den gefundenen

534 Faktorentafel zur Berechnung gesuchter Stoffe aus den gefundenen

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) Ca O	Kohlensaures Calcium Ca CO_3	1,7847	3,5694
Chlor Cl	Chlorkalium K Cl	2,1026	4,2052
Chlor Cl	Chlornatrium Na Cl	1,6486	3,3004
Chlorkalium 2 K Cl	Kaliumoxyd K_2O	0,6318	1,2634
Chlorkalium 2 K Cl	Kohlensaures Kalium K_2CO_3	0,9268	1,8536
Chlornatrium 2 Na Cl	Kohlensaures Natrium Na_2CO_3	0,9066	1,8132
Chlorsilber Ag Cl	Chlor Cl	0,2474	0,4948
Kalium 2 K	Kaliumoxyd K_2O	1,2046	2,4092
Kaliumoxyd K_2O	Kohlensaures Kalium K_2CO_3	1,4671	2,9342
Kaliumoxyd K_2O	Salpetersaures Kalium 2 KNO_3	2,1467	4,2934
Kaliumperchlorat 2 KClO_4	Kaliumoxyd K_2O	0,3400	0,6800
Kaliumplatinchlorid 2 K Cl, Pt Cl_4	Chlorkalium 2 K Cl	0,3056	0,6134
Kaliumplatinchlorid 2 K Cl, Pt Cl_4	Kaliumoxyd K_2O	0,1931	0,3876
Kaliumplatinchlorid 2 K Cl, Pt Cl_4	Kohlensaures Kalium K_2CO_3	0,2843	0,5686
Kieselsäure SiO_2	Kieselsaures Kalium K_2SiO_3	2,5622	5,1244
Kieselsaures Kalium K_2SiO_3	Kohlensaures Kalium K_2CO_3	0,8945	1,7890
Kohlensäure CO_2	Kohlensaures Calcium Ca CO_3	2,2743	4,5486
Kohlensäure CO_2	Kohlensaures Natrium Na_2CO_3	2,4091	4,8182
Kohlensaures Calcium Ca CO_3	Kalk (Calciumoxyd) Ca O	0,5603	1,1206
Kohlensaures Calcium Ca CO_3	Kohlensäure CO_2	0,4397	0,8792
Kohlensaures Kalium K_2CO_3	Kaliumoxyd K_2O	0,6816	1,3632
Kohlensaures Kalium K_2CO_3	Kohlensäure CO_2	0,3184	0,6368
Kohlensaures Magnesium Mg CO_3	Magnesiumoxyd Mg O	0,4782	0,9564
Kohlensaures Magnesium Mg CO_3	Kohlensäure CO_2	0,5218	-1,0436
Kohlensaures Natrium Na_2CO_3	Kohlensäure CO_2	0,4151	0,8302
Kupferoxyd Cu O	Kupfer Cu	0,7989	1,5978
Magnesiumoxyd Mg O	Kohlensaures Magnesium Mg CO_3	2,0913	4,1826
Natriumhydrat 2 Na OH	Kohlensaures Natrium Na_2CO_3	1,3244	2,6494

Faktorentafel zur Berechnung gesuchter Stoffe aus den gefundenen 535

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
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

536 Faktorentafel zur Berechnung gesuchter Stoffe aus den gefundenen

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 $2(\text{K}_3\text{PO}_4)$	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 $2(\text{K}_3\text{PO}_4)$	Kohlensaures Kalium $3(\text{K}_2\text{CO}_3)$	0,9763	1,9526
Pyrophosphors. Magnesium $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	Kohlensaures Magnesium 2MgCO_3	0,7573	1,5144
Pyrophosphors. Magnesium $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	Magnesiumoxyd 2MgO	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 $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$	1,3933	2,7864
Pyrophosphors. Magnesium $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	Phosphorsaures Kalium $2(\text{K}_3\text{PO}_4)$	1,9068	3,8136
Salpetersäure N_2O_5	Stickstoff 2N	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	1,7003	3,4004
Schwefelsäure SO_3	Schwefelsaures Kalium K_2SO_4	2,1765	4,3530
Schwefelsaures Barium BaSO_4	Schwefel S	0,1374	0,2748
Schwefelsaures Barium BaSO_4	Schwefelcalcium CaS	0,3090	0,6180
Schwefelsaures Barium BaSO_4	Schwefelsäure SO_3	0,3430	0,6860
Schwefelsaures Barium BaSO_4	Schwefelsaures Calcium CaSO_4	0,5832	1,1664
Schwefelsaures Barium BaSO_4	Schwefelkalium K_2S	0,4724	0,9448
Schwefelsaures Barium BaSO_4	Schwefelsaures Kalium K_2SO_4	0,7466	1,4930
Schwefelsaures Barium 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_4	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 NaNO_3	6,0678	12,1356
Stickstoff 2N	Salpetersäureanhydrid N_2O_5	3,8551	7,7102
Stickstoff 2N	Schwefelsaures Ammon $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	4,7164	9,4328

Faktorentafel zur Berechnung gesuchter Stoffe aus den gefundenen 537

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
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

Alphabetisches Sachregister

	Seite		Seite
Abläufe	283	Aspirator	345
Ablaufwässer, s. Absüßwässer.		Atomgewichte, Tafel	531
Absorptionspipette, einfache	349	Aufbewahrung von Saftproben	232
—, zusammengesetzte	358	Aufschließen der Rohphosphate	475
Absüßspindel	235	Azotometer	394
Absüßwässer	233	Bakerguano	486
— Aschegehalt	235	Balling	99
— Wasser und Nichtzucker	235	— Spindel	104
— Zuckergehalt	233	Barfoëdsches Reagens	29
Adjustiertisch	101	Bariumsaccharat	26
Ados (Gasanalysator)	363	Baumwollzucker	32
Ätzkalk, s. Scheidekalk.		Beaumé-Spindel	105
Affinierbarkeit von Rohzucker	280	Beleuchtungslampen	66
Aktivkohlen	425	Benzinbrenner	263
— Allgemeines	425	Benzoylchlorid	14
— Prüfung	427	Beobachtungsröhren	67
Aldohexosen	1	— Durchflußröhre	71
Aldosen	1	— mit Wassermantel	71
Alkalität von Säften	219	Bergkieserit	499
— natürliche	225	Bergkristall	49
— optimale	227	Betriebsrefraktometer	44
Alkalitätsbestimmung für Roh-		Bleiacetatlösung, neutrale	521
zucker	276	Bleiessig	521
Alkohol	13, 521	Bleiglätte	521
Alkoholische Digestion-Extraktion	183	Bleipapier	522
Alkoholische Gärung	13	Blutmehl	483
Allihsches Rohr	127	Bockstativ für Polarimeter	58
Alphanaphthol	14, 233	Bodenbenzersche Stoffe	162
Ameisensäure	11	Bodenuntersuchung	503
Ammoniak-Salpeter-Superphosphate	493	— Analyse	504
Ammoniaksuperphosphate	492	— Probenahme	503
Ammoniummolybdatlösung	523	Bohrmaschine von Keil	177
Analysator	49, 51	Bombe, kalorimetrische	457
— Diaphragma	65	Braunkohlen, s. Brennstoffe.	
Apatit	475, 486	Brennstoffe	449
Aräometer	99	— Aschegehalt	453
Asbestfilter	126	— Heizwertbestimmung	456
Aschenanalyse von Zuckern, Füll-		— Schwefelgehalt	453
massen, Säften und Abläufen	307	— Wassergehalt	450
Aschenschälchen	267		

	Seite		Seite
Brix	99	Diphenylamin	14
Buttersäure	14	Disaccharide	6, 20
Buttersäuregärung	14	Domkesche Tabelle	114
Calciumcarbid	484	Doppelkeilapparat	60
Calciumcyanamid	484	Doppelspat, isländischer	47
Calciumsaccharate	27	Doppelsuperphosphate	491
Carnallit	499	Drehung, spezifische	4
Cellobiose	30	Drehungsvermögen, optisches	49
Chilesalpeter	494	Drehungswinkel	49
— Chlornatrium	496	Düngemittel, künstliche	460
— Feuchtigkeit	495	— Allgemeines	460
— organische Stoffe	495	— Phosphorsäure, s. Phosphorsäure.	
— Perchlorat	496	— Stickstoff, s. Stickstoff.	
— Sand und Ton	495	Dünnsäfte	201
— schwefelsaures Calcium	496	— Alkalität	219
— Stickstoff	495	— Asche	215
Chlorbariumlösung	525	— Aufbewahrung von Proben	232
Citratverfahren	477	— Farbe	218
Clergetsche Formel	121	— Invertzucker	217
Deckgläser	69	— Kalkgehalt	229
Devardas Verfahren zur Stickstoffbestimmung	473	— natürliche Alkalität	225
Dextrangärung (schleimige Gärung)	14	— Nichtzucker	205
Dextrin	8	— optimale Alkalität	227
— Bestimmung	320, 324	— Polarisation	203
Dextrose	8	— Probenahme	201
Dichte	78	— Reinheitsquotient	214
— Bestimmung	88	— Reinigungseffekt	231
— der Luft	78	— spezifisches Gewicht	202
— des Wassers	80	— Trockensubstanz, scheinbare	202
— scheinbare	79	— Wasser	205
— wahre	79	— Wasserstoffionenkonzentration	219
Dicksäfte	241	Dulcit	17, 31
— Alkalität	242	Duplex-Mono	363
— Asche	241	Durchflußröhre	71
— Farbe	242	Eisenchloridlösung	468
— Invertzucker	242	Elemente, Tafel	531
— Kalkgehalt	242	Entfärbungskohlen, s. a. Knochenkohle, Aktivkohle	409
— Nichtzucker	241	Entlüften von Melasse	285
— Polarisation	241	Enzyme	26
— Probenahme	241	Essigsäure	13, 14
— schweflige Säure	242	Exsikkator	127, 270, 413, 452
— Wasser, Trockensubstanz	241	Extraktionsapparat nach Müller	183
Digestion-Extraktion (alkoholische)	183	— nach Soxhlet	340
Digestion, kalte, wässrige, nach Sachs-Le Docte	188	Fallwasser	233
— — nach Krüger	186	Farbbestimmung 218, 242, 247, 271, 281, 305	
— heiße, wässrige, Instituts- methode	189	Farbenmaß von Stammer	272
— — Methode Pellet	190	Farbtypen	281
		Federfahne	128
		Fehlingsche Lösung	2, 16, 123

	Seite		Seite
Fehlingsche Lösung.	123	Galaktane	17
— Selbstreduktion	148	Galaktose	1, 17
Fermente, s. Enzyme.		Gasbürette	348
Ferriammonsulfat	522	Gasglühlichtlampe	66
Ferrocyankalium	141	Geisslerscher Kohlensäureappa- rat	433, 487
Fettextraktionsapparat	340	Gesamthärte	380
Fiehesche Probe	327	Gluconsäure	11
Filter, getrocknete	192	Glucosate	12
Filtertrockenglas	192	Glucose	1, 2, 3, 8
Filzfilter nach Frühling	192	— Bestimmung nach Willstätter und Schudel	16
Fischguano	483	— Nachweis	14, 16
Fleischmehl	483	Glucosefabrikate	315
Fondants	333	Glucose-phenyl-osazon	15
Formalin	232	Glucoside	5
Fruchtsirupe	333	Glucoson	16
Fructosate	19	Glutose	12, 19
Fructosazon	19	Glykolsäure	19
Fructose	2, 7, 12, 18	Goochtiiegel	161
— Bestimmung	19	Gossypose	32
Fructose-methylphenyl-osazon	19	Härte, Carbonat-	380
Frühlings Kugelmesspipette 186, 239		— Gesamt-	380
Füllmasse	242	— Sulfat-	380
— Alkalität	247	Härtegrade, deutsche	383
— Asche	245	— französische	381
— Farbe	247	Halbschattenapparat	54, 58
— Invertzucker	246	Halbschattenpolarisator nach Lippich	53
— Kalkgehalt	248	Halbschattenprisma nach Cornu 52	
— Nichtzucker	243	Handzuckerrefraktometer	43
— Polarisation	242	Hartsalz	499
— Probenahme	242	Hefe	13
— Reinheit	245	Heizstoffe, s. Brennstoffe.	
— schweflige Säure	248	Heizwert	456
— Trockensubstanz	243	Hempels Bürette und Pipetten . 348	
— Verdünnungsverfahren	248	Herlespresse	180
— Wasser	243	Hexosen	1
Furfuran	11	Honig	326
Furfurol	11, 12	Hornmehl	483
Futtermittel, zuckerhaltige	337	Hydrolyse	7
— Fettgehalt	340	Indikatoren	532
— Feuchtigkeit	338	Indikatorpapiere	223
— Melassegehalt	341	Inulin	7, 18
— Reinprotein	341	Inversion	7, 119
— stickstoffhaltige Stoffe	340	— in stärkerer Verdünnung	130
— Zuckergehalt	339	— nach Bruhns	132
Gärung	13	— — Clerget	119
— alkoholische	13	— — Soxhlet	131
— Buttersäure-	14	Inversionsgeschwindigkeit	25
— Milchsäure-	14		
— schleimige	14		
Gärungsgleichungen	14		

	Seite		Seite
Inversionskonstanten	25	Keilkompensation	54ff.
Inversionsverfahren zur Bestimmung des Rohrzuckers auf optischem Wege	120	— doppelte	56
— — auf chemischem Wege	123	Keimfähigkeit von Rübensamen	518
Inversionsvorschrift, s. Inversion.		Keimschrank für Rübensamen	519
Invertzucker	27, 119	Kesselwasserreinigung	387
— Bestimmung	119ff.	Ketohexosen	1
— — neben viel Saccharose	151	Ketosen	1, 2
— Drehung	28	Kieselsäure, schädliche	439
Isomerie	3	Kieserit	499
Jodkalium	372	Kippscher Apparat für Kohlen- säure	451
Jodsäure	522	Kjeldahlsche Stickstoffbestimmung	463
Jodsäurestärkepapier	522	Kjeldahl-Jodlbauersche Stickstoffbestimmung	467
Kainit	499	Knochenasche	486
Kali, Bestimmung	480	Knochenkohle	409, 486
Kalidüngesalze	498	— Allgemeines	409
Kalilauge (Orsatapparat)	522	— extrahierte	522
Kalimischdünger	499	— kohlen-saures Calcium	414
Kalinatronlauge	372	— Kohlenstoff	412
Kaliseife	531	— organische Stoffe	423
Kaliumchromat, gelbes	390	— Phosphorsäure	423
Kaliumdichromatlösung, normale	525	— Sand und Ton	412
Kaliumperchlorat	480	— Schwefelcalcium	421
Kaliumpermanganat	525	— schwefelsaures Calcium	419
Kaliumplatinchlorid	480	— Wasser	411
Kalk, s. auch Scheidekalk.		Knochenkohlenabfall	486
— gebrannter	441	Knochenmehl	485
— gelöschter	441	Koagulierbarkeit (Rohsaft)	219
— ungebrannter, s. Kalkstein.		Kohlenhydrate, Allgemeines	1ff.
Kalkgehalt in Dünnsäften	229	Kohlensäure, s. Sauerstoffgas.	
— in Füllmassen	248	Koks, s. Brennstoffe.	
Kalkmilch	441	Kondenswasser	233
— Gehalt an Ätzkalk	445	Konfitüren	333
Kalksaccharat	27	Kongorot	522
Kalksalpeter	497	Koprolithe	486
Kalkspatprismen	47	Korrektionsspindel von Volquartz	103
Kalkstein	429	Krügersche Digestion	186
— Alkalien	437	Krugit	499
— Eisenoxyd	431	Kubikzentimeter, Mohrscher	73, 83
— Feuchtigkeit	430	— wahrer	73, 83
— Kieselsäure, schädliche	439	Kugelmeßpipette von Früh- ling	186, 239
— kohlen-saures Calcium	431	Kunsthonig	326
— Magnesia	436	Kupfer, Bestimmung m. Meßflüssigkeiten	132
— schwefelsaures Calcium	430	— Gewichtsbestimmung	149
— Tonerde	431	— Reduktion	124
— unlöslicher Rückstand	430	Kupferchlorür	358, 522
Kalkstickstoff	484	Kupferoxyd, essigsäures, s. Barfoëdsche Reagens.	
Kalkwasser	442		
Kapillärsirup	8, 315		
Karamel	11, 24		

	Seite		Seite
Lackmus	522	Melasse, Saccharosegehalt bei An-	
Lackmustinktur	522	wesenheit von Raffinose und	
Lactose	31	Invertzucker	289
Lactose-phenyl-osazon	31	— spezifisches Gewicht	285
Lävulinsäure	12	— — Steuermethode	286
Lävulosan	24	— Trockensubstanz, scheinbare	284
Lävulose	18	— Verdünnungsverfahren	286
Lävulosesirup	326	— Wasser	299
Lävulosin	24	Melassebildung	22
Landolt'scher Röhrenverschluß 69, 253		Melassefutter	337
— Längenmesser	69	— Fettgehalt	340
Langensche Absüßspindel	236	— Feuchtigkeit	338
Laurent'scherPolarisationsapparat 54		— Melassegehalt	341
Ledermehl	483	— Protein	341
Lichtquellen	62, 65	— Stickstoffgehalt	340
Liköre	333	— Zuckergehalt	339
Lippich'sches Halbprisma	53	Melasseschlempekohle	498
Lösungswasser	276	Melassetorf, s. Torfmelasse.	
Magnesia, gebrannte	468	Melasseträger	337
Magnesiämischung	523	Melezitose	34
Magnesiumdraht	274	Melibiose	31
Maltobiose, s. Maltose.		Melibiose-phenyl-osazon	31
Maltose	6, 29	Melitose	32
Maltose-phenyl-osazon	30	Melitriose	32
Malz	29	Methylenblauprobe	375
Malzzucker, s. Maltose.		Methylglucosid	5
Manane	16	Methylglyoxal	13
Mangansulfat	372	Methylorange	523, 532
Mannit	16, 19	Milchsäure	13, 14
Mannose	1, 12, 16	Milchsäuregärung	14
Mannose-phenyl-hydrazon	16	Milchzucker, s. Lactose.	
Markgehalt, Bestimmung	191	Mineralphosphate	486
Marmelade	333	— Feuchtigkeit	487
Mastéscher Brenner	308	— kohlensaures Calcium	487
Mejillonesguano	486	— Phosphorsäure	487
Melasse	283	Mohrscher Kubikzentimeter	73, 83
— Alkalität	305	Mohrsches Salz	398
— Asche	299	Mohr- Westphalsche Waage	95
— Entlüftung	285	Molybdänlösung, Bereitung	523
— Farbe	305	Molybdänverfahren	478
— Invertzucker	300	Monosaccharide	1ff.
— Kalkgehalt	306	Müllersche Lösung	523
— Nichtzucker	299	Muffel	269
— Polarisation	286	Muffelofen	268, 269
— Probenahme	283	Muffelzange	270
— Raffinose	305	Mutarotation	5
— Reinheitsquotient	299	Muttersirupe	283
— Saccharosegehalt bei Anwesen-		Naphthol, alpha-	14, 233
heit von Raffinose	287	Natriumthiosulfat	133, 526
—, — von Invertzucker oder		Natronlauge, für Stickstoffbestim-	
Stärkezucker	288	mung	523

	Seite		Seite
Natronlauge, normale	527	Polarisationsebene	47, 49
Natronsalpeter	494	Polarisationskölbchen	252, 287
Nesslersches Reagens	395, 524, 525	Polarisationsprisma	48
Neubauer methode zur Bodenunter- suchung	503	Polarisationsröhren	67
Neusilberschale	200, 243	— Längenmesser nach Landolt	69
Nickelschalen zur Wasserbestim- mung	259	Polarisator	49
Nicolsche Prismen	47, 52	Polyhalit	499
Nitrophoska	498	Polysaccharide	7
Nonius	55	Presse von Herles	180
Norgesalpeter	497	— „Ohne Gleichen“	179
Normalgewicht	10, 73, 75, 252	Preßlinge	196
Normallösungen	525	Preßschlamm, s. Scheideschlamm.	
— Kaliumpermanganat	525	Probelaugung	277
— Natriumthiosulfat	526	Probesäure	219, 276
— Natronlauge	527	Probeteicher für Scheideschlamm	238
— Salzsäure	529	Ptyalose	29
— Schwefelsäure	530	Pyknometer	89, 90
Normalquarzplatte	59, 60	Pyrogallussäure zur Rauchgasana- lyse	357, 524
Normaltemperatur	73, 99	Quarz	49, 54
Nullpunkt der Polarisationsappa- rate	54, 55, 59	Quarzkeile	54
Orsatapparat	360	Quarzkeilkompensation	54
Osazone	15	Quarzmuffel	269
Ozone	16	Quarzplatte	54
Oxalsäure	11	— Normal-	59
Oxymethylfurfurol	327	Quarzsand	243
Pektinstoffe	32	Quarzschalchen	268
Pentosen	7	Quecksilberchlorid	232
Permanganatlösung	135, 400, 525	Quecksilberkaliumjodid	524
Pernersche Reibe	176	Quotient, Reinheits-	214
Petroleumglühlichtlampe	66	Raffinade, flüssige, s. Speisesirup.	
Phenolphthalein	276, 523	Raffinationswert	278
Phenolschwefelsäure	467, 524	Raffinose	32
Phenylhydrazin	15	Raffinoseformel	123, 257, 288
Phosphate	486	Rauch- und Ofengase	356
Phosphorite	486	— — Probenahme	357
Phosphorsäure	475	— — Untersuchung	358
— Citratverfahren	477	Rauchgasprüfer, selbsttätige	363
— Molybdänverfahren	478	Reagenzien, Prüfung und Bereitung	521
Phosphorsäureanhydrid	463	Reduktion von Kupferlösung	123ff.
Pikraminsäure	14	Reduktionsapparat	129
Pikrinsäure	14	Refraktometer, allgemeiner Aufbau	37
Platinchlorid	481	— Betriebs-	44
Platinmuffel	269	— Handzucker-	43
Platinschalchen	267	— Zeissches	40
Polarimeter	51ff.	Reinheitsquotient	214
Polarisationsapparate	51ff.	Reinigungskohle	254, 288, 522
— Beleuchtungsvorrichtung	62, 65	Reischauerscher Stern	131
		Rendement, s. Raffinationswert.	
		Restalkalität	225

	Seite		Seite
Restkupfer	132, 137, 163	Saturationsgas, Schwefelsäure . . .	354
Rhodanjdkaliumverfahren	137	Saturationspapier	221
— Lösungen für	528	Sauerstoffverbrauch von Wasser . .	375
Richtersche Bürette	189	Scheiblerscher Apparat für Be-	
Rohphosphate	486	stimmung des kohlensauren	
Rohrzucker (Saccharose)	20	Calciums in der Knochen-	
— chemisch reiner	524	kohle	414
— enzymatische Spaltung	26	Scheidekalk	441
— Inversion	25	— Alkalien	447
— Löslichkeit	21	— Calciumoxyd	444
Rohsaft	201	— Eisenoxyd	444
— Koagulierbarkeit	219	— Hydratwasser	442
Rohrzucker, s. Zucker.		— Kieselsäure und Sand	442
Rosolsäure	524	— Kohlensäure	447
Rotationsdispersion	50	— Magnesia	446
Rüben (s. a. Zuckerrüben), Probe-		— schwefelsaures Calcium	444
nahme	174	— Tonerde	444
— Zerkleinerung	175	Scheidesaft	201
Rübenapparat	62	Scheideschlamm	237, 500
Rübenbohrmaschine	177	— Alkalität	240
Rübenbrei	175	— Kali	501
— geschliffener	175	— kohlensaures Calcium	500
Rübenfräse	176	— Phosphorsäure	500
Rübenpresse	179	— Stickstoff	501
Rübenschmitzel	173	— Wasser	241, 500
Rübensirup	326	— Zucker, freier	238
Rührvorrichtung, mechanische . . .	478	— — Gesamt-	239
Saccharan	24	Schleimsäure	17, 31, 33
Saccharate	26	Schlösing-Grandeau-Stickstoff-	
Saccharimetrie	35	bestimmung	468
Saccharin	11	Schnitzel, ausgelaugte	197
Saccharinsäure	11	— frische	175
Saccharometer	99, 104	— Trocken-	198
Saccharomyceten	13	— Zucker-	200, 342
Saccharose, s. a. Rohrzucker . . .	7, 20	— —, vollwertige	342
— Reduktionsvermögen	146	Schönit	499
Säuregrad	219	Schüttelflasche zur Härtebestim-	
Saftgehalt der Rübe	191	mung	381
Salpeter	494	Schwefelgehalt in Brennstoffen . .	453
Salpetersuperphosphat	492	Schwefelsäure, konzentrierte . . .	530
Salzsäure	529	— normale	530
— normale	529, 530	— im Saturationsgas	354
Samenrüben, s. Zuckerrübensamen.		Schwefelsaures Ammonium	498
Saturationsgas (Kohlensäure) . . .	344	— Kali	499
— Kohlenoxyd	355	Schwefelsaure Kali-Magnesia . . .	499
— Kohlensäure	346	Schwefelwasserstoff im Saturations-	
— Probenahme	345	gas	352
— Sauerstoff	355	Schweflige Säure	274, 353
— schweflige Säure	352	— Nachweis im Zucker	274
— Schwefelwasserstoff	352	— — im Saturationsgas	353
Saturationsgas (schweflige Säure) .	353	Segmentreibe	176
		Seifenlösung, Bereitung	530

	Seite
Seifenlösung nach Boutron und Boudet (Härtebestimmung) . . .	380
— für Kalk	230
— nach Pellet (Härtebestimmung) . . .	384
Seignettesalz	123
Senkkörper	95
Siemens Rauchgasprüfer	364
Silbernitratlösung	390
Skala der Polarisationsapparate 55,	
57, 61—64, 72,	73
— — Einteilung	71
— Ventzke	73
Sorbit	11, 19, 31
Soxhlets Asbestfilter	126
— Extraktionsapparat	340
Speisesirup	313
— Invertzucker	314
Spezifisches Gewichtsverfahren . . .	75
Spindel	99
— mit Korrektionsskala	103
Spindelzylinder	101
Spritzflasche	128
Stärke, Aufschließen mit Säuren . . .	325
— Verzuckerung mit Diastase	326
Stärkelösung	524
Stärkesirup	315
Stärkezucker	315
— Dextrin	320
— Dextrose	315
— Saccharose	322
Stammers Farbenmaß	272
— Röhre	347
Standzylinder	253
Steffenschnitzel	342
Steinkohlen, s. Brennstoffe.	
Sterilisieren von Saftproben	232
Stickstoffbestimmung in künstlichen Düngemitteln	461
— nach Arnd	473
— — Devarda	473
— — Jodlbauer	467
— — Kjeldahl	463
— — Schlösing-Grandeau	468
— — Ulsch	474
Stickstoffkalk	484
Stöpselmaschine	179
Strahlenfilter	61
Strontiumsaccharat	26
Sublimat	232
Superphosphate	490, 493
Sylvin	499
Sylvinit	499

	Seite
Tarierglas	490
Teclubrenner	269
Thomasschlacke, Thomasmehl	488
— gesamte Phosphorsäure	488
— zitronensäurelösliche	488
Titriervorrichtung	220, 278
Tonerdehydrat	524
Torfmelasse	338
Traubenzucker	8
Trisaccharide	32
Trockenschnitzel	198
Trockenschrank	261ff.
— mit elektrischer Heizung	265
Trockensubstanz	214
Trockner, s. Exsikkator.	
Tüpfelmethode nach Tödt.	224
Überchlorsäure	482
Vakuumtrockenschrank	263
Ventzkegrade	51, 63, 72, 73, 74
Verdünnungsverfahren	248, 286, 306
— für Steuerstellen	286
Vergrößerungsskala	63
Volquartzspindel	103
Wärmeregulator	262
Wasser	365
— Abdampfdruckstand	400
— Alkalien	405
— Allgemeines	365
— Ammoniak	395
— Analyse, Berechnung und Zusammenstellung derselben	404, 406, 407
— Berechnung der für Kesselspeisewasser erforderlichen Enthärtungsmittel	406
— Bestimmung der Zusätze für die Weichmachung des Kesselspeisewassers	387
— Chloride	390
— destilliertes	525
— Dichte	81
— Eisen	398
— Fäulnisprobe	375
— gelöster Sauerstoff	370
— Gesamtdruckstand	400
— Glühverlust	400
— Härte	380
— Kalkhärte	385
— Kieselsäure	397
— Kohlensäure	376

	Seite		Seite
Wasser, Magnesiahärtigkeit	386	Zucker bei Gegenwart linksdrehen-	
— Mangan	399	der Stoffe	257
— organische Stoffe	399	— Probenahme	249
— organischer Stickstoff	396	— Raffinationswert oder Rende-	
— Oxydierbarkeit	400	ment	278
— Probenahme	366, 367	— Raffinose	271
— Salpetersäure	392	— schweflige Säure	274
— salpetrige Säure	392	— Wasser und Nichtzucker	259
— Sauerstoffzehrung	375	Zuckercouleur	24
— Schwefelsäure	389	Zuckerhirse	20
— Vorprüfung	368	Zuckerlösungen, Siedepunkt	22
Wasserstoffentwicklungsapparat	129	Zuckerrohr	20
Wasserstoffionenkonzentration	222	Zuckerrüben	173
— Indikatoren zur Bestimmung der	532	— Invertzucker	195
— Rohrzuckerspaltung in Ab-		— Markgehalt	192
hängigkeit von der	26	— Polarisation	182
Wasserstrahlpumpe	127, 128	— Probenahme	173
Wasserturbine	478	— Raffinosegehalt	195
Weine	333	— Saftgehalt	191
Weinsäure	12	— Wasser	164
Weinsaures Natrium-Kalium	123	— Zerkleinerung	175
Wollstaub	483	Zuckerrübensamen	509
Zinkstaub	467, 525	— Feuchtigkeit	517
Zucker (Rohzucker)	249	— Handelsnormen	511
— Affinierbarkeit	280	— Keimfähigkeit	518
— Alkalität	275	— Probenahme	510
— Asche und Salze	266	— Reinheit und Knäuelgewicht	517
— Ausbeutegrad	278	— Wertzahl	515
— Farbe	271	Zuckersäure	12, 25, 31
— Invertzucker	271	Zuckerschnitzel	200, 342
— Polarisation	250ff.	— Gesamtzucker	342
—, — bei Abwesenheit anderer opt-		— Wassergehalt	200, 342
isch wirksamer Stoffe	252	Zuckerschnitzel, vollwertige	342
— bei Gegenwart rechtsdrehender		Zuckersteuergesetz	304
Stoffe	256	Zuckerstoffe, Allgemeines	1ff.
		Zymase	13