

Die mercurimetrische Bestimmung des Chlor- bzw. Kochsalzgehaltes von Milch, Käse, Butter und anderen Milcherzeugnissen, sowie einigen weiteren Nahrungs- und Futtermitteln : (Honig, Fleisch, Wurst und Fischmehl)

Autor(en): **Hostettler, H. / Schilt, P. / Hänni, H.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène**

Band (Jahr): **39 (1948)**

Heft 1-3

PDF erstellt am: **09.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-982104>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Die mercurimetrische Bestimmung des Chlor- bzw. Kochsalzgehaltes von Milch, Käse, Butter und anderen Milcherzeugnissen, sowie einigen weiteren Nahrungs- und Futtermitteln

(Honig, Fleisch, Wurst, Fischmehl)

Von *H. Hostettler, P. Schilt* und *H. Hänni*

(Aus der eidg. milchwirtschaftlichen und bakteriologischen Anstalt Liebefeld;
Vorstand: *P. Kästli*)

I. Einleitung

Die Bestimmung des Chloridgehaltes in Milch und dessen Angabe als solcher oder als Chlor-Zucker-Zahl nach *G. Koestler* hat als Hilfsmittel zur Erkennung anormaler Sekrete eine gewisse Bedeutung. Sie gehört zu jeder Anspruch auf Vollständigkeit erhebenden Milchanalyse. Auch für die Beurteilung von Milcherzeugnissen besitzt sie Bedeutung, einmal um die für Käse und Butter in der Schweizerischen Lebensmittelverordnung enthaltenen Bestimmungen zu überwachen, dann aber auch, weil die neuzeitliche Ernährungslehre dem Kochsalzgehalt einiger Nahrungsmittel, vorab des Käses mit niedrigem Fettgehalt (Unterfettkäse) eine vermehrte Beachtung schenkt. Eine Nachprüfung und ein Vergleich der in einer auffallenderweise recht umfangreichen Literatur empfohlenen zahlreichen Chlor- bzw. Kochsalzbestimmungsverfahren erschien uns angebracht.

II. Untersuchungsmethodik

Literaturbesprechung

Die bestehenden, für Milch und Milcherzeugnisse angewandten Verfahren lassen sich in folgende Klassen einteilen:

1. Direkte Titration nach *Mohr* oder *Volhard* ohne vorausgehenden Aufschluss; Titration mit gewissen Indikatoren wie Dichlorfluoreszein und Diphenylcarbazon. In festem Zustande vorhandene Materialien, wie z.B. Käse, werden vorher durch Behandeln mit Alkali gelöst und in flüssige Form übergeführt.
2. Trockenveraschung mit Zusatz von Alkali in Nickelschalen auf offener Flamme oder im Muffelofen bei niedriger Rotglut, nicht über 600° C; Bestimmung im gewonnenen Aufschluss titrimetrisch nach *Volhard* oder gravimetrisch als Silberchlorid.

3. Nassaufschluss nach Zusatz eines Überschusses von Silbernitrat in salpetersaurer Lösung unter Verwendung von Kaliumpersulfat, Kaliumpermanganat, Wasserstoffperoxyd als Oxydationsmittel; hernach Rücktitration des Silbernitratüberschusses nach *Volhard*.
4. Entfernung der Eiweißsubstanzen und des Fettes durch Fällung und hernach Titration wie unter 1.

Die unter 1, 3 und 4 beschriebenen Methoden erlauben lediglich, das in ionisierbarer Form vorhandene Chlor zu bestimmen. Bei Anwesenheit organisch gebundenen Chlors müssten diese Methoden versagen. Die vorliegenden Untersuchungen gehen von der Voraussetzung aus, dass das in den eingangs erwähnten Stoffen vorhandene Chlor ionisierbar vorliegt, was nach *Kahane*²⁹⁾ tatsächlich auch zutreffen wird. Für die Bestimmung des gesamten in organischem Material in ionisierbarer oder organisch gebundener Form vorhandenen Chlors müsste eine der von *Treadwell*³⁸⁾ beschriebenen Methoden (Carius-, Kalk- oder Natriumperoxydmethode usw.) herangezogen werden.

1. Die Direkttitration

Aus der von *G. P. Sanders*¹⁾ vor einigen Jahren gegebenen sehr guten Übersicht über die Methodik der Chloridbestimmung in Milch ist zu entnehmen, dass die *Mohr*'sche Titration des Chlors mit gestellter Silbernitratlösung in Gegenwart von Kaliumchromat und Modifikationen derselben in USA eine der meist angewendeten Methoden ist. Aus den Angaben über die bei der Methode entstehenden Fehler geht hervor, dass die Anwesenheit von Kasein eine wichtige Ursache des auftretenden Positivfehlers ist²⁾. Der Endpunkt der Titration ist sehr unscharf, die bedeutend höheren Resultate gegenüber denjenigen bei der Veraschungsmethode werden zudem den Phosphaten³⁾ zugeschrieben. Dabei wurde festgestellt, dass der Positivfehler beträchtlich zurückgeht und die Erkennbarkeit des Titrationsendpunktes zunimmt bei Titration in unverdünnten gegenüber verdünnten Proben. Die Endpunkte sind aber so unbestimmt, dass keine zufriedenstellenden Resultate erhältlich waren.

Ganz allgemein wird bestätigt, dass die nach der Direkttitration nach *Mohr* gefundenen Werte stets abnormal hoch ausfallen^{4) 5) 6) 7) 8) 9) 10)}. Die bei der Direkttitration in Milch erhaltenen hohen Werte sind durch die chemische Bindung von Silberion an das Protein verursacht⁹⁾.

Von uns selbst über diese Methode angestellte Versuche bestätigten die zitierten Angaben. Die Feststellung des Titrationsendpunktes ist sehr ungewiss; die gefundenen Werte sind so abnormal hoch, dass diese Methode zum vornherein ausschied.

Von der Möglichkeit, in Milch den Chloridgehalt direkt nach *Volhard*¹¹⁾ ohne vorherigen Aufschluss zu titrieren, haben *Drost*⁶⁾ und auch *Münchberg*¹²⁾ Gebrauch gemacht. Die Gegenwart von Protein und anderen Bestandteilen der

Milch soll das Resultat nicht beeinflussen. In unaufgeschlossener Milch wurden nach dieser Methode mit anderen quantitativen Methoden übereinstimmende Werte erhalten. In der Literatur ist das Verfahren als schnell, einfach und exakt beschrieben^{5) 13) 14)}. Die Methode wurde von *H. Mohler*¹⁵⁾ dahin modifiziert, dass durch den Zusatz von Alkohol das Erkennen des Umschlagpunktes bei der Titration erleichtert wird. Eine Modifikation der Direkttitration nach *Volhard* hat auch *G. P. Sanders*¹⁶⁾ beschrieben. In den schon zitierten vergleichenden Untersuchungen des gleichen Autors¹⁾ wiesen die bei Direkttitration nach *Volhard* ohne Aufschluss erzielten Werte einen Positivfehler von +2,3 bis +6,3 % auf gegenüber denjenigen bei *Volhard*-Titration nach Veraschung mit Alkalizusatz.

Über die nach *Drost*⁶⁾ und *Mohler*¹⁵⁾ von uns erzielten Resultate wird weiter unten berichtet.

Die Direkttitration mit Silbernitrat unter Verwendung von Adsorptionsindikatoren wie Dichlorfluoreszein nach *Kolthoff*¹⁷⁾ führt in reinen Lösungen zu sehr exakten Ergebnissen. Der Titrationsendpunkt wird beeinflusst durch das pH der Lösung, das nach *Colier*¹⁸⁾ 7—7,5 betragen sollte. Bei der Titration mit Silbernitrat wird das sich bildende Silberchlorid zuerst in kolloider Verteilung ausgeschieden. Ungefähr 0,5 % vor dem Äquivalenzpunkt flockt das Silberchlorid aus, worauf man das Silbernitrat vorsichtig tropfenweise zugibt. Im Endpunkt färbt sich das Silberchlorid plötzlich rot. Nach eigenen Beobachtungen ist das Ende der Titration am besten feststellbar, wenn Koagulationspunkt und Farbumschlagpunkt möglichst beieinander liegen. Tritt die Koagulation wesentlich vor dem Endpunkt der Titration ein, ist es viel schwieriger, den Farbumschlag der AgCl-Flocken festzustellen. Der Koagulationspunkt wird stark beeinflusst durch die Anwesenheit von Elektrolyten. Bei Zusatz von 1 cm³ 5 % Na-Acetat zu 25 cm³ der mit 0,02n-AgNO₃ titrierten reinen NaCl-Lösung trat die Koagulation 0,5 % vor dem Titrationsendpunkt ein. Bei Anwesenheit von Substanzen, die die Koagulation des Silberchlorides verhindern, wie z.B. Proteine, wird der Umschlagpunkt hinausgeschoben. Die Direkttitration des Chlorids in Milch mit Silbernitrat unter Verwendung von Dichlorfluoreszein ergibt deshalb zu hohe Werte. Die schädliche Wirkung der Proteine der Milch wurde auch von *Rose*¹⁹⁾ festgestellt. *Sanders*¹⁾ ermittelte einen Positivfehler von +13,3 bis +37,3 % gegenüber den Werten der *Volhard*-Titration nach vorausgegangener Trockenveraschung mit Alkalizusatz.

Ähnliche Schwierigkeiten wie bei Dichlorfluoreszein zeigen sich bei der Direkttitration mit AgNO₃ unter Verwendung von Diphenylcarbazon als Adsorptionsindikator nach *Chirnoaga*²⁰⁾. Die Titration ist nur in neutralen Medien und in Abwesenheit irgendwie störender Substanzen durchführbar.

Die angeführten Bemerkungen und mitgeteilten Beobachtungen gelten auch für die Chlorbestimmung von festen Ingredienzien, wie z. B. Käse, der durch Behandlung mit Alkali aufgelöst wurde. Mit keiner der hier erwähnten Methoden der Direkttitration werden befriedigende Resultate erzielt.

2. Die Trockenveraschung

Bei der Trockenveraschung und anschliessenden Titration nach *Volhard* oder gravimetrischer Bestimmung des Chlors als Silberchlorid wurde von zahlreichen Autoren darauf hingewiesen^{1) 6) 22)}, dass ein beträchtlicher Verlust an Chlor eintritt, wenn nicht Alkali zugesetzt wird. An Stelle des Veraschens auf offener Flamme empfiehlt *G. P. Sanders*¹⁾ Erhitzen der bei 100° C eingedampften Milch in einem Muffelofen bei niedriger Rotglut, nicht über 600° C; als Alkalizusatz wird Natriumhydroxyd verwendet. Der Autor glaubt, dass auch bei Zusatz von Alkali geringe Chlorverluste auftreten.

Die Trockenveraschung ist für Schnellbestimmungen zu mühsam, so dass wir zum vornherein von dieser Methode abstrahierten.

3. Nassaufschluss in salpetersaurer Lösung

Für die Methode der Nassveraschung mit anschliessender Titration nach *Volhard* wurden verschiedene Arbeitsvorschriften ausgearbeitet. Bei allen diesen übereinstimmend wird die zu untersuchende Probe mit konz. Salpetersäure und Kaliumpermanganat^{23) 24) 25)}, Kaliumpersulfat^{26) 27)} oder Wasserstoffperoxyd in Gegenwart einer bekannten, im Überschuss zugefügten Menge Silbernitrat aufgeschlossen. Der Silbernitratüberschuss wird hernach mit Rhodankali und Eisenammonalaun als Indikator zurücktitriert. Die Verfahren haben bei Milch^{1) 7) 9) 12) 23) 24)} und Milchprodukten^{25) 26) 27) 28)} Anwendung gefunden, Gegenüber dem Aufschluss durch Trockenveraschung mit NaOH-Zusatz wiesen bei *G. P. Sanders*¹⁾ die beim Nassaufschluss von Milch mit Salpetersäure und Kaliumpermanganat und anschliessender *Volhard*-Titration erhaltenen Werte einen Positivfehler von +1,1 bis +5,8 % auf. *F. Kägi*²²⁾ dagegen gelangte beim Vergleich von Trockenveraschung und Nassaufschluss nach *Bornand*²⁶⁾ für die letztere Methode zu einem Fehler von +0,2 bis -11,7 %. Diese auseinanderstrebenden Angaben veranlassten uns, die auf dem Prinzip der Nassoxydation mit Salpetersäure und Kaliumpermanganat^{23) 24) 25) 26)}, Salpetersäure und Kaliumpersulfat, sowie Salpetersäure und Wasserstoffperoxyd beruhenden Arbeitsvorschriften in unsere vergleichenden Untersuchungen einzubeziehen.

4. Entfernung der Eiweissubstanzen und des Fettes durch Fällung

Unter Anwendung verschiedener Methoden wie Trocknen, Dialyse, Elektrodialyse, AgNO₃-Behandlung und Alkohol-Azeton-Extraktion der Organe wies *E. Kahane*²⁹⁾ nach, dass das gesamte Chlor in Geweben, Organen und biologischen Flüssigkeiten als Ion vorhanden ist. Es schien deshalb nicht ausgeschlossen,

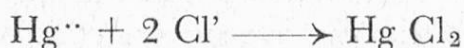
das in Milch und Milcherzeugnissen vorhandene Chlor nach Entfernung der Eiweißstoffe und des Fettes durch Fällung quantitativ bestimmen zu können. *Van Slyke* und *Doulevy*³⁰⁾ fällten die Proteine und das Chlor in biologischen Flüssigkeiten mit Pikrinsäure, Salpetersäure und Silbernitrat. Im Filtrat wurde in einem aliquoten Teil das überschüssige Silbernitrat titriert. Dieses Verfahren, leicht abgeändert, wurde von *R. Reder*³¹⁾ für die Chlorbestimmung in Milch angewendet. *D. D. van Slyke*³²⁾ wies jedoch nach, dass bei der Chlorbestimmung in Blut nach dieser Methode ausser dem Chlor noch andere Bestandteile Silber zu binden vermögen, so dass um 30—40 % zu hohe Werte erhalten werden. Sie verliessen die Proteinfällungsmethode zugunsten der Nassveraschung mit anschliessender Titration nach *Volhard*. Eine auf Fällung mit Pikrinsäure beruhende Methode wurde auch von *F. Kägi*²²⁾ angewendet. Bei völlig frischer Milch erzielte der Autor sehr zufriedenstellende Ergebnisse. Mit gesäuerter Milch wurden dagegen trotz Neutralisation sehr unzuverlässige Resultate erhalten, so dass der Autor für diesen Fall die Trockenveraschung mit Alkalizusatz vorzog.

*R. H. von Gelder*³³⁾ fällt die Eiweißstoffe der Milch mit Salpetersäure unter Zusatz eines Überschusses von 0,1n-Silbernitrat. Nach Filtration wird in einem aliquoten Teil das überschüssige Silbernitrat mit Rhodankali und Eisenalaun zurücktitriert.

Dieses Zufügen von Silbernitrat vor dem Filtrieren führt zu Silberverlusten durch Bindung an die Proteine. Wie *J. Drost*⁶⁾ zeigte, werden nach dieser Methode bedeutend höhere Werte erhalten, als wenn das Silbernitrat erst nach der Fällung der Proteine zugesetzt wird. Die Anwesenheit von Eiweissabbauprodukten stört die argentometrische Titration nach *Mohr* oder *Volhard* und ergibt ungenaue Werte. In den sauren Filtraten lassen sich Adsorptionsindikatoren nicht verwenden.

E. Geyer und *H. Rotsch*³⁴⁾ unternahmen eingehende Untersuchungen über die Chlorbestimmung. Sie stellten fest, dass von den verschiedenen zum Vergleich herangezogenen Methoden die Methode nach *Weiss*⁴⁾ völlig unbrauchbare Werte liefert, da ein genauer Endpunkt der Titration nicht zu erkennen ist und ein deutlicher Farbumschlag erst nach erheblicher Übertitration wahrzunehmen ist, eine Feststellung, die sich mit unseren eigenen Beobachtungen deckt. Bei der direkten Titration nach *Drost*⁶⁾ wurde ein Negativfehler von —1,6 % bis —21,6 % festgestellt.

Eingehend haben die genannten Autoren³⁴⁾ die in der Praxis weniger bekannte Methode von *E. Uotocek*³⁵⁾ für die Titration von Cl', Br' und Hg⁺⁺ auf ihre Verwendbarkeit für die Chlorbestimmung in Milch geprüft. Die Methode beruht auf der quantitativen Umsetzung von Quecksilbernitrat mit Chlor, Brom und Cyan zu Halogenquecksilber usw. in wässriger Lösung.



Befindet sich ein Stoff in Lösung, der bei der Titration einen Überschuss an Quecksilber anzeigt, so kann er die Rolle eines Indikators übernehmen. Als erster führte *Liebig* solche Titrationen unter Anwendung von Harnstoff als Trübungsindikator aus. *Uotocek*³⁵⁾ verwendete als Indikator Nitroprussidnatrium und titrierte in salpetersaurer Lösung. *Geyer* und *Rotsch*³⁴⁾ konnten zeigen, dass die Titration sehr gut in dem bei der Fällung nach *Weiss*⁴⁾ gewonnenen Aluminiumsulfatserum vorgenommen werden kann. Die bis zum Eintritt einer durch bläulich-weiße Opaleszenz sich anzeigenden Trübung vorgenommene Titration macht jedoch das Anbringen einer Trübungskorrektur notwendig. Nach unseren eigenen Beobachtungen ist es schwierig, den Eintritt der ersten Trübung zu erkennen, wodurch die Empfindlichkeit des Verfahrens herabgesetzt wird. Bei Anwesenheit von Eiweissabbauprodukten wird der Eintritt der Trübung stark verzögert, so dass in solchen Fällen zu hohe Werte gefunden werden. Es schien deshalb wünschenswert, an Stelle von Nitroprussidnatrium einen andern Indikator anzuwenden. Als geeigneter Indikator auf Hg^{++} -Ion erwies sich das von *J. U. Dubski* und *J. Trtílek*³⁶⁾ für die mercurimetrische Titration von Jodid, Bromid, Rhodamid empfohlene Diphenylcarbazon. Von diesem Indikator machte erstmals *K. Lang*³⁷⁾ für die Chlorbestimmung in Blut Gebrauch. Die Eiweißsubstanzen wurden von ihm mittels Wolframat in schwefelsaurer Lösung ausgeschieden.

Eigene Versuche über die mercurimetrische Titration

Titrationenversuche in reinen wässrigen Kochsalzlösungen nach den Angaben von *Lang* führten zu sehr zufriedenstellenden Ergebnissen. Kochsalzmengen von 1 mg aufwärts in 20 cm³ destilliertem Wasser konnten mit folgender Genauigkeit ermittelt werden (Mittel von 6 Titrationen):

vorgelegt:	gefunden:
1 mg NaCl in 20 cm ³ Wasser	1,02 mg = 102 ‰
2 mg NaCl in 20 cm ³ Wasser	2,03 mg = 101,5 ‰
5 mg NaCl in 20 cm ³ Wasser	5,01 mg = 100,2 ‰
10 mg NaCl in 20 cm ³ Wasser	9,98 mg = 99,8 ‰

Der Umschlagspunkt ist sehr scharf, beständig und kann auf 0,01 cm³ genau ermittelt werden. Ein Tropfen Mercurinitratlösung im Überschuss zugesetzt, erzeugt eine tief violett-blaue Färbung.

In Anlehnung an die Ergebnisse von *Geyer* und *Rotsch*³⁴⁾ und in Ermangelung des Wolframates während der Kriegsjahre wurde die Fällung nach *Weiss*⁴⁾ mit Aluminiumsulfat und Natronlauge herangezogen. Wir stellten dabei fest, dass beim Zusatz von bestimmten Kochsalzmengen bei Blindfällungen nicht die geringsten Kochsalzverluste eintraten und dass die oben mitgeteilte, mit bestimmten Kochsalzmengen in destilliertem Wasser erzielte Genauigkeit nicht verringert

wird. Mit Vollmilch, Magermilch, Molke, Buttermilch liessen sich absolut blanke Filtrate erzielen, in welchen die Titration mit grosser Sicherheit und Schärfe vorgenommen werden kann. Bei festen Materialien, wie Käse und Butter, wird so vorgegangen, dass die eingewogene Substanz zuerst mit Natronlauge und destilliertem Wasser unter gelindem Erwärmen digeriert und nach dem Erkalten durch Zusatz des Aluminiumsulfates die Fällung hervorgerufen wird.

Die mit Roh- und Schmelzkäse erzielten Ergebnisse veranlassten uns, die Anwendbarkeit der Methode auf andere Materialien, wie Honig und Bienenzucker, Fleisch und Wurst, Blut- und Fischmehl, zu prüfen. Wesentlich bei all diesen Substanzen ist, dass die Fällung vollständig ist und ein völlig blankes Filtrat erhalten wird. Die Fällung mit Aluminiumsulfat und Natronlauge geht nur in schwach saurer Lösung einwandfrei vor sich, was sich in der Weise zu erkennen gibt, dass sich der Niederschlag sofort etwas setzt und die überstehende Flüssigkeit völlig klar erscheint. In diesem Falle wird die Filtration rasch vor sich gehen und das Filtrat absolut blank vom Filter laufen. Bleibt nach der Fällung die Klärung aus, so geht die Filtration sehr schleppend vor sich, und das Filtrat wird kaum völlig klar erhalten. Die beschriebene Erscheinung tritt dann auf, wenn alkalisch reagierende Materialien, wie sehr stark gereifter Käse, zur Untersuchung gelangen. Der Fehler kann sehr leicht behoben werden in der Weise, dass man beim Ausbleiben der Klärung nach dem Zusatz des Aluminiumsulfates und erfolgtem Durchschütteln einen Tropfen konzentrierte Schwefelsäure zusetzt und neuerdings durchschüttelt; die Klärung wird nun unweigerlich eintreten.

Arbeitsvorschrift für die verschiedenen Materialien

Die für die verschiedenen Materialien ausgearbeitete und vielfach überprüfte Arbeitsvorschrift sei nachfolgend im einzelnen beschrieben.

Milch, Molke, Buttermilch, Milchpulver usw. (Chlorgehalt)

Reagenzien:

20 %ige Aluminiumsulfatlösung $[\text{Al}_2 (\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}]$.

2 n-Natronlauge

n-Salpetersäure

0,1%ige alkoholische Lösung von Diphenylcarbazon

Mercurinitratlösung: 3,084 g HgO zur Analyse werden in 3,6 cm³ konz. HNO₃ gelöst und mit destilliertem Wasser auf 1 Liter gebracht. 1 cm³ dieser Lösung entspricht 1 mg Chlor. Mit Kochsalzlösungen bestimmter Konzentration, z. B. 5 mg NaCl pro 100 cm³ Flüssigkeit wird der Endpunkt der Titration auf 0,01 cm³ genau festgestellt.

Es wird vorerst festgestellt, wieviele cm³ 2 n-Natronlauge für die Neutralisation und vollständige Fällung von 10 cm³ Aluminiumsulfatlösung unter Verwendung von Methylrot als Indikator nötig sind; in der Regel sind das 7,0 cm³.

Das bei Vornahme einer Probefällung in einem 200-cm³-Messkolben erhaltene Filtrat soll auf Zusatz von 1 Tropfen 2 n-Natronlauge nach Gelb umschlagen.

20 cm³ Milch werden in einen 200-cm³-Messkolben abpipettiert, mit 150 cm³ dest. Wasser verdünnt und mit 7,0 cm³ 2 n-Natronlauge versetzt. Nach Umschwenken setzt man 10 cm³ Aluminiumsulfatlösung zu, füllt mit Wasser zur Marke auf, schüttelt gut durch und lässt einen Moment absetzen, um die Klärung der überstehenden Flüssigkeit zu beobachten. Hierauf filtriert man klar durch ein Faltenfilter. 100 cm³ Filtrat werden mit 1 cm³ n-HNO₃ und 1 cm³ Diphenylcarbazonlösung versetzt. Unter stetem Umschwenken lässt man aus einer in 0,01 cm³ geteilten Bürette die Mercurinitratlösung zufließen, wobei sich an der Eintrittsstelle der Titrierlösung eine dunkelviolette Färbung zeigt. In der Nähe des Umschlagspunktes, der sich durch eine vorübergehende Rotviolett färbung der gesamten Flüssigkeit anzeigt, gibt man die Titrierflüssigkeit nur noch tropfenweise zu. Eine bleibende und gerade erkennbare Rosafärbung zeigt den Endpunkt der Titration an. Eine Vergleichslösung mit 100 cm³ Wasser, 1 cm³ n-HNO₃ und 1 cm³ Indikatorlösung erleichtert die Erkennung des Umschlagspunktes. Als beste Beleuchtung erwies sich diffuses Tageslicht oder das Licht der Taglichtlampe.

Bei vorsichtigem Arbeiten kommt ein Übertitrieren nicht vor. Sollte dies trotzdem eintreten, so kann durch Zufügen von Kochsalzlösung mit 1 mg Cl im cm³ zurücktitriert werden.

Berechnung des Chlorgehaltes der Milch

Beim Verbrauch von a cm³ Mercurinitratlösung beträgt der Chlorgehalt der Milch:

$$\begin{aligned} \text{mg Chlor in } 100 \text{ cm}^3 \text{ Milch} &= a \cdot 10 \\ \text{g Chlor in } 100 \text{ cm}^3 \text{ Milch} &= a / 100 \end{aligned}$$

Für die Bestimmung des Chlorgehaltes in *Milchpulver* kann so vorgegangen werden, dass 10 g Milchpulver in Wasser gelöst und in einem 100-cm³-Messkolben auf dieses Volumen gebracht werden. Von dieser Lösung werden 20 cm³ abpipettiert und untersucht, wie oben beschrieben. Soll dagegen der Kochsalzgehalt bestimmt werden, so verfährt man am besten wie unter *Käse* angegeben.

Käse, Quarg, Butter usw. (Kochsalzgehalt)

In Käse, Quarg und Butter wird in der Regel der Kochsalzgehalt bestimmt. Dieser erreicht bei manchen dieser Produkte, besonders bei stark gereiften Käsen, oft einen ansehnlichen Wert. Mit Rücksicht darauf wurde die Konzentration der Mercurinitratlösung erhöht. Zu deren Bereitung werden 9,265 g Hg O in 12,5 cm³ konz. Salpetersäure in einem kleinen Becherglas wenn nötig unter gelindem

Erwärmen gelöst. Die Lösung wird in einen 1000 cm³ fassenden Messkolben übergeführt und mit dest. Wasser zur Marke aufgefüllt. 1 cm³ von dieser Lösung entspricht 5,0 mg NaCl. Die übrigen Reagenzien sind die gleichen wie bei Milch angegeben.

Für die Fällung wird wie folgt vorgegangen: 1—2 g Käse, Quarg, Butter usw. werden in einen 100-cm³-Erlenmeyerkolben oder direkt in einen 150-cm³-Messkolben eingewogen. Man fügt 3,5 cm³ 2 n-Natronlauge und 20 cm³ Wasser zu. Durch Stehenlassen über Nacht oder gelindes Erwärmen löst sich die Käsemasse rasch auf, was durch den Zusatz von weiteren 100 cm³ warmen Wassers sehr beschleunigt wird. Bei Untersuchung von Butter ist das Schmelzen mit warmem Wasser ebenfalls vorzunehmen. Erfolgte das Einwiegen der Substanz in einen Erlenmeyerkolben, so ist sie nach Zusatz von Natronlauge und Wasser und erfolgtem Erwärmen mit ca. 100 cm³ warmem Wasser in den 150-cm³-Messkolben überzuführen. Nach dem Erkalten fügt man 5 cm³ Aluminiumsulfatlösung zu, füllt mit dest. Wasser zur 150-cm³-Marke auf und schüttelt gut durch. Hernach lässt man einen Augenblick stehen, um die Klärung der Flüssigkeit zu beobachten. Man filtriert nun klar durch einen Faltenfilter; 75 cm³ Filtrat werden in einen 200-cm³-Erlenmeyerkolben abpipettiert, mit 1 cm³ n-HNO₃ und 1 cm³ Indikatorlösung versetzt und hernach mit Mercurinitratlösung titriert, wie unter *Milch* angegeben.

Berechnung des Kochsalzgehaltes

Bei Verbrauch von a cm³ Mercurinitratlösung beträgt der Kochsalzgehalt:
mg NaCl in der eingewogenen Substanzmenge = a · 10

% NaCl in der untersuchten Substanz = $\frac{a}{\text{Einwage in Gramm}}$

Honig, Bienenzucker, Bienenfutter, Bienenwaben

Da wir bei Fällen von Bienensterben von der Abteilung für Bienenkrankheiten wiederholt mit der Untersuchung von Honig, Bienenzucker, Bienenfutter, Bienenwaben usw. auf Kochsalz betraut wurden, hatten wir Gelegenheit, die mercurimetrische Chlortitration auf diese Materialien anzuwenden. Das Einwiegen, das Auflösen, Digerieren und Fällen erfolgte analog wie bei Käse, doch ist zur Erzielung eines völlig farblosen Filtrates nach dem Aluminiumsulfatzusatz die Zugabe einer Messerspitze reiner Tierkohle nötig. Um eine starke Verfärbung der Flüssigkeit durch die Einwirkung der Natronlauge zu vermeiden, ist es zweckmässig, das eingewogene Material mit wenigstens 100 cm³ Wasser zu lösen, nötigenfalls unter gelindem Erwärmen zu digieren. Nach dem Erkalten setzt man Natronlauge und nach kurzem Mischen sofort das Aluminiumsulfat zu, worauf man nach dem Auffüllen zur Marke kräftig durch-

schüttelt. Ist nach dem Absetzen und Zusammenballen des Niederschlages die überstehende Flüssigkeit nicht völlig farblos, so setze man einen kleinen Hornlöffel (ca. 0,5 g) reine Tierkohle zu und schüttele nochmals gründlich durch. Selbst bei dunkelgefärbtem Waldhonig oder Bienenfutter gelingt es auf diese Weise, völlig klare, farblose Filtrate zu erhalten.

Fleisch, Wurst, Blut- und Fischmehl

Bei diesen Untersuchungsmaterialien erfolgt das Einwägen, das Digerieren und Fällern wie unter *Honig* angegeben. Bei Fischmehl, das vielfach ganz dunkel verfärbt ist, empfiehlt sich folgendes Vorgehen: Die in den 150-cm³-Messkolben eingewogene, ca. 1 g betragende Substanz wird mit 100 cm³ kaltem Wasser versetzt, durchgeschüttelt und über Nacht stehen gelassen. Ein Erwärmen ist zu unterlassen, weil es sonst nicht gelingt, völlig farblose Filtrate zu erhalten. Man setzt nun die doppelte Menge Fällungsreagenzien, als bei den übrigen Materialien angegeben, zu, also 7,0 cm³ 2 n-Natronlauge und 10 cm³ Aluminiumsulfatlösung, füllt zur Marke auf und schüttelt durch. Hernach setzt man noch einen kleinen Hornlöffel voll (ca. 0,5 g) reine Tierkohle zu und schüttelt nochmals durch. Das farblose Filtrat ist unmittelbar zur Titration zu bringen.

Untersuchung über die Genauigkeit der verschiedenen Chlor- bzw. Kochsalzbestimmungsmethoden

Für die Beurteilung der Zuverlässigkeit der verschiedenen Bestimmungsmethoden für Chlor und Kochsalz wurde von uns der Weg beschritten, dass wir durch Vornahme von mindestens 6 Analysen den Mittelwert im ursprünglichen Material ermittelten. Zu 6 weiteren Parallelproben von derselben Substanz wurden bestimmte Mengen Kochsalz zugesetzt; unter Bezugnahme auf den im ursprünglichen Material gefundenen Mittelwert sollte es gelingen, die zugesetzte Menge Chlor bzw. Kochsalz mit einer innerhalb der Streuung der Methode liegenden Genauigkeit wiederzufinden. Die auf diese Weise miteinander verglichenen Methoden waren folgende:

1. Direkttitration nach *Drost* ⁶⁾
2. Direkttitration nach *Mohler* ¹⁵⁾
3. Nassaufschluss *Massot* und *Lestra* ²⁴⁾
4. Nassaufschluss *Marquardt* ²⁵⁾
5. Nassaufschluss *Bornand* ²⁶⁾
6. Nassaufschluss Salpetersäure + H₂O₂
7. mercurimetrische Titration.

Die Ergebnisse sind in den Tabellen 1 bis 5 zusammengestellt.

Vergleich der mercurimetrischen Methode mit der gewichtsanalytischen Chlorbestimmungsmethode unter Anwendung des Trockenaufschlusses nach der Natriumperoxydmethode

Ausser dem Vergleich der mercurimetrischen Methode mit den verschiedenen Modifikationen der *Volhard*-Titration schien uns eine Gegenüberstellung mit der gravimetrischen Bestimmung als Silberchlorid unter Vornahme der Trockenveraschung mit Alkalizusatz angebracht. Wir wählten die von *Treadwell*³⁸⁾ beschriebene Natriumperoxydmethode. Unter Anpassung an die Verhältnisse der zu untersuchenden Materialien erwies sich folgende Arbeitsweise als zweckmässig:

20 cm³ Milch oder 2—3 g Magermilch, Käse usw. werden in eine Nickelschale von 10 cm Durchmesser gegeben; bei den festen Materialien werden noch 10 cm³ destilliertes Wasser zugesetzt. Nun werden 10 g gepulvertes, analysenreines Kaliumhydroxyd zugegeben und mit einem in der Schale verbleibenden Nickelstab mit der Substanz verrührt. Über kleiner Flamme wird langsam erhitzt, wobei sich die feste Substanz auflöst. Man fährt mit dem Erhitzen fort, so dass das Wasser allmählich, ohne zu spritzen, weggeht und der Rückstand schlussendlich verkohlt. Während dieser ersten Operation des Wegsiedens des Wassers und beginnenden Verkohlens des Rückstandes soll die Erhitzung der Schale nur eine geringe sein, so dass sie auf keinen Fall zum Glühen kommt. Auf ein richtiges Trocknen und vollständiges Verkohlen der Substanz ist besonderes Augenmerk zu richten.

Nun wird die Temperatur gesteigert, so dass der Boden der Schale dunkle Rotglut annimmt, worauf man Natriumperoxyd in kleinen Portionen in die Schale einstreut. Das Peroxyd wird von der Schmelze sofort aufgenommen und verteilt sich, wobei die verkohlten Substanzreste völlig ruhig ohne jedes Zischen, Sprühen oder Glühen verascht werden. Voraussetzung für diesen ruhigen Reaktionsablauf ist, dass das vorausgehende Trocknen und Verkohlen sorgfältig erfolgt. Im anderen Fall kommt es zur Flammenbildung, und es entstehen Chlorverluste infolge Verdampfens und feinen Sprühens. Unter der Einwirkung des Natriumperoxydes bildet sich eine gegen den rotglühenden Schalenboden völlig klar durchscheinende Schmelze. Hierzu werden ungefähr 2 g Natriumperoxyd benötigt. Beim Erkalten wird ständig umgerührt und die erstarrende Masse zur Erzielung einer möglichst grossen Oberfläche auf der Schaleninnenwand verstrichen. Die nach dem vollständigen Erkalten durch Aufnehmen mit Wasser gewonnene Lösung weist dunkle, vom Nickel der Schale her stammende Partikelchen auf, die durch Filtration durch ein weiches Filter leicht zu entfernen sind. Nach gründlichem Nachwaschen des Filters mit Wasser wird die klare Lösung mit Salpetersäure angesäuert und das Halogen als Silbersalz in der üblichen Weise bestimmt. Wie in den vorausgegangenen Untersuchungen wurde auch hier neben der Bestimmung im ursprünglichen Material eine solche nach Zusatz bekannter Mengen Kochsalz vorgenommen. Die Analysen erfolgten im Doppel, und die Ergebnisse finden sich in Tabelle 6 wiedergegeben.

III. Besprechung der Ergebnisse

Tabellen 1 und 2. Die nach den verschiedenen Methoden ermittelten Chlor- bzw. Kochsalzgehalte (Kolonne 2) lassen beträchtliche Unterschiede erkennen. Diese Unterschiede sind bei den verschiedenen Materialien ungleich. Bei Milch und Magermilchpulver sind die nach *Drost*⁶⁾ und *Mohler*¹⁵⁾ ermittelten Werte am höchsten, dann folgen diejenigen der mercurimetrischen Titration und schliesslich die der Methoden 3—6. Bei Milch liegen die erzielten Resultate nicht allzu weit auseinander. Ungünstiger sind die Ergebnisse bei Magermilchpulver. Die Werte liegen teils wesentlich höher (Methoden 1 und 2), teils wesentlich tiefer (Methoden 3—6) als diejenigen der mercurimetrischen Bestimmung. Bei der Untersuchung von Käse und Butter wurden die auf der Direkttitration beruhenden Methoden nach *Drost*⁶⁾ und *Mohler*¹⁵⁾ nicht weiter herangezogen,

Table 1

Milch, Magermilchpulver	Im ursprünglichen Material gefundene Menge Chlor bzw. NaCl (Mittel von 6 Analysen)	Zur Substanz zugesezte Menge NaCl	Wiedergefundenes NaCl (Mittel von 6 Analysen)	
			mg	%
Milch	%	mg	mg	%
g Chlor in 100 cm ³				
1. nach <i>Drost</i> ⁶⁾	0,105	20	20,22	101,1
2. nach <i>Mohler</i> ¹⁵⁾	0,103	20	20,55	102,75
3. nach <i>Massot</i> und <i>Lestra</i> ²⁴⁾	0,098	20	19,37	97,75
4. nach <i>Marquardt</i> ²⁵⁾	0,099	20	19,88	99,4
5. nach <i>Bornand</i> ²⁶⁾	0,097	20	19,15	95,75
6. HNO ₃ + H ₂ O ₂	0,097	20	19,60	98,0
7. mercurimetrisch	0,100	20	19,92	99,6
Magermilchpulver				
g NaCl in 100 g				
1. nach <i>Drost</i>	1,105	20	20,73	103,65
2. nach <i>Mohler</i>	1,100	20	20,20	101,0
3. nach <i>Massot</i> und <i>Lestra</i>	0,856	20	18,98	94,9
4. nach <i>Marquardt</i>	0,837	20	19,09	95,45
5. nach <i>Bornand</i>	0,802	20	18,76	93,8
6. HNO ₃ + H ₂ O ₂	0,860	20	19,47	97,35
7. mercurimetrisch	1,033	20	19,97	99,9

Tabelle 2

Emmentalerkäse, Roquefort, Tilsiterkäse, Schmelzkäse, Butter	Im ursprüng- lichen Material gefundene Menge NaCl (Mittel von 6 Analysen)	Zur Substanz zugesezte Menge NaCl	Wiedergefundenes NaCl (Mittel von 6 Analysen)	
			mg	% des Zusatzes
Emmentalerkäse	%	mg	mg	
3. nach Massot und Lestra	1,36	20	18,80	94,0
4. nach Marquardt	1,32	20	19,08	95,4
5. nach Bornand	1,34	20	18,67	93,35
6. HNO ₃ +H ₂ O ₂	1,27	20	18,89	94,45
7. mercurimetrisch	1,51	20	19,96	99,8
Roquefort				
3. nach Massot und Lestra	3,89	20	14,92	74,6
4. nach Marquardt	3,89	20	17,97	89,85
5. nach Bornand	3,77	20	17,67	88,35
6. HNO ₃ +H ₂ O ₂	3,78	20	19,91	99,55
7. mercurimetrisch	4,21	20	19,80	99,0
Tilsiterkäse				
3. nach Massot und Lestra	1,52	20	19,58	97,9
4. nach Marquardt	1,49	20	19,46	97,3
5. nach Bornand	1,51	20	19,73	98,65
6. HNO ₃ +H ₂ O ₂	1,40	20	19,53	97,65
7. mercurimetrisch	1,64	20	19,95	99,75
Schmelzkäse				
3. nach Massot und Lestra	1,69	20	18,74	93,7
4. nach Marquardt	1,73	20	18,83	94,15
5. nach Bornand	1,66	20	21,23	106,15
6. HNO ₃ +H ₂ O ₂	1,75	20	18,71	93,55
7. mercurimetrisch	1,80	20	19,89	99,45
Gesalzene Butter				
3. nach Massot und Lestra	1,69	20	18,74	93,7
4. nach Marquardt	1,73	20	18,83	94,15
5. nach Bornand	1,66	20	21,23	106,15
6. HNO ₃ +H ₂ O ₂	1,75	20	18,71	93,55
7. mercurimetrisch	1,80	20	19,89	99,45

Tabelle 3

Bienenfutter, Wurst, Fleisch, Fischmehl	In der ursprünglichen Substanz gefundene Menge NaCl (Mittel von 6 Analysen)	Zugesetzte Menge NaCl	Wiedergefundenes NaCl (Mittel von 6 Analysen)	
			mg	%
Bienenfutter Nr. 297a mercurimetrisch	0,37	10,0	9,91	99,10
Wurst mercurimetrisch	2,32	20,0	19,82	99,1
Fleisch mercurimetrisch	0,32	20,0	19,69	98,45
Fischmehl mercurimetrisch	2,62	20,0	19,62	98,1

da diese bei den genannten Materialien bei einigen Kontrollanalysen völlig abwegige Werte ergaben. Die nach den Methoden 3—6 erzielten Kochsalzgehalte liegen bedeutend niedriger als diejenigen der mercurimetrischen Bestimmung.

Die in den Kolonnen 3, 4 und 5 wiedergegebenen Werte geben Aufschluss, welche der zum Vergleich herangezogenen Methoden im Untersuchungsmaterial ursprünglich vorhandenes und zudem in reiner Substanz zugefügtes Chlorid am besten erfasst. Nach Zusatz bestimmter Kochsalzmengen zum Untersuchungsmaterial sollte es bei der nachfolgenden Bestimmung und Einrechnung des für die betreffende Methode festgestellten Mittelwertes des ursprünglichen Materials möglich sein, die zugesetzte Menge Kochsalz wieder zu erfassen. Die als Mittel von 6 Analysen auf diese Weise ermittelten Kochsalzmengen lassen bei den Methoden 3—6 beträchtliche Abweichungen von der wirklich zugesetzten Kochsalzmenge erkennen. Die nach den Methoden 3—6 erzielten Werte sind vorwiegend niedriger als diejenigen der mercurimetrischen Bestimmung. Dieses Ergebnis stimmt weitgehend mit der bei der Analyse des ursprünglichen Materials gemachten Feststellung überein. Es kann daraus der Schluss gezogen werden, dass die bei der argentometrischen Titration nach *Volhard* bei den verschiedenen Nassaufschlussverfahren erzielten Werte für den Chlor- bzw. Kochsalzgehalt zu niedrig ausfallen. In einigen Fällen haben wir allerdings auch Abweichungen nach oben festgestellt. Solche Positivgrenzen sind wahrscheinlich durch ein ungenügendes Zerstören der vorhandenen Eiweißstoffe und Eiweißabbauprodukte und dadurch bedingte Bindung von Silber an diese Substanzen verursacht.

Tabelle 3. Die wiedergegebenen Resultate lassen erkennen, dass die mercurimetrische Methode mit befriedigendem Ergebnis für die Kochsalzbestimmung in Bienenfutter, Wurst, Fleisch und Fischmehl herangezogen werden kann. Zahlreiche Honigproben wurden in gleicher Weise untersucht. Da die Ergebnisse in anderem Zusammenhang bekanntgegeben werden sollen, wurde auf die Wiedergabe der Resultate an dieser Stelle verzichtet.

Tabelle 4. Wird der nach der mercurimetrischen Methode im ursprünglichen Material ermittelte Chlor- bzw. Kochsalzgehalt gleich 100 gesetzt, so ergeben sich gegenüber den nach den Methoden 1—6 ermittelten Werten die in der Kolonne 4 eingesetzten Positiv- und Negativfehler. Wird in gleicher Weise der beim Untersuchungsmaterial gemachte Kochsalzzusatz gleich 100 gesetzt, so ergeben sich gegenüber den bei der Analyse wiedergefundenen Kochsalzmengen die in der Kolonne 6 eingesetzten prozentualen Positiv- und Negativabweichungen. Die bei der Analyse des ursprünglichen Materials und bei der Ermittlung der zugesetzten Kochsalzmengen festgestellten Abweichungen treten gleichsinnig auf. Die mercurimetrische Methode weist in der Kolonne 6 regelmässig die kleinsten Abweichungen auf. Sie erweist sich somit als den anderen Methoden überlegen und kann neben dem Vorteil der Billigkeit und Raschheit in der Ausführung den Vorzug grösserer Genauigkeit und Zuverlässigkeit für sich buchen.

Tabelle 5. Der aus der Streuung der 6 Parallelanalysen des ursprünglichen Untersuchungsmaterials für die mercurimetrische Methode in üblicher Weise berechnete mittlere Fehler ist als Mass für die *relative Genauigkeit* der Methode zu werten.

Der mittlere Fehler des Mittelwertes (m_6) bewegt sich bei Milch und Milcherzeugnissen zwischen $\pm 0,08$ und $\pm 0,35$ Prozent des gefundenen Chlor- bzw. Kochsalzgehaltes. Für die zur Vermeidung grober Fehler unerlässliche Doppelanalyse wurde der mittlere Fehler des Mittelwertes (m_2) zu $\pm 0,14$ bis $\pm 0,59$ Prozent des gefundenen Gehaltes berechnet. Bei Materialien mit relativ niedrigem Kochsalzgehalt wie Bienenfutter und frisches Fleisch ist der Relativfehler grösser als bei Wurst und Fischmehl mit ziemlich hohem Kochsalzgehalt.

Die nach erfolgtem Kochsalzzusatz durch die Analyse wiedergefundene Menge Kochsalz kann als Mass für die *absolute Genauigkeit* der Methode dienen. Die bei Milch und Milcherzeugnissen bei 42 Einzelanalysen aufgetretene maximale Abweichung nach oben und nach unten beträgt $+0,2$ bzw. $-1,9$ Prozent des Zusatzes. Die Abweichung der Mittelwerte bewegt sich zwischen $-0,15$ und $-0,55$ Prozent des Zusatzes. Bei Bienenfutter, Wurst, Fleisch und Fischmehl sind die maximalen Abweichungen bei 24 Einzelanalysen $+1,6$ und $-2,55$ Prozent des Zusatzes; diejenigen der Mittelwerte bewegen sich zwischen $-0,9$ und $-1,9$ Prozent des Zusatzes. Die bei allen Mittelwerten zu verzeichnende Minusdifferenz lässt schliessen, dass die nach der mercurimetrischen Methode erzielten Werte etwas niedriger ausfallen, als dem wirklichen Gehalt entspricht. Die

Tabelle 4

Vergleich der Ergebnisse der verschiedenen Methoden
mit denjenigen der mercurimetrischen Methode

1	2 Untersuchungsmethode	Chlor-bzw. NaCl-Gehalt im ursprünglichen Material, der nach der mercurimetrischen Methode gefundene Wert = 100 gesetzt (Mittel von 6 Analysen)		Nach erfolgtem Koch- salzzusatz wieder- gefundene Menge NaCl, den Zusatz = 100 gesetzt (Mittel von 6 Analysen)	
		3	4 Differenz v. 100	5	6 Differenz v. 100
<i>Milch</i>	1. Drost ⁶⁾	105,0	+ 5,0	101,1	+ 1,1
	2. Mohler ¹⁵⁾	103,0	+ 3,0	102,75	+ 2,75
	3. Massot und Lestra ²⁴⁾	98,0	- 2,0	96,75	- 3,25
	4. Marquardt ²⁵⁾	99,0	- 1,0	99,4	- 0,6
	5. Bornand ²⁶⁾	97,0	- 3,0	95,75	- 4,25
	6. HNO ₃ + H ₂ O ₂	97,0	- 3,0	98,0	- 2,0
	7. Mercurimetrische Methode	100,0	-	99,6	- 0,4
<i>Mager- milch- pulver</i>	1. Drost	107,0	+ 7,0	103,65	+ 3,65
	2. Mohler	106,5	+ 6,5	101,0	+ 1,0
	3. Massot und Lestra	82,0	-18,0	94,0	- 6,0
	4. Marquardt	81,0	-19,0	95,45	- 4,55
	5. Bornand	77,6	-22,4	93,8	- 6,2
	6. HNO ₃ + H ₂ O ₂	83,2	-16,8	97,35	- 2,65
	7. Mercurimetrische Methode	100,0	-	99,85	- 0,15
<i>Emmen- talerkäse</i>	3. Massot und Lestra	90,0	-10,0	94,0	- 6,0
	4. Marquardt	87,4	-12,6	95,4	- 4,6
	5. Bornand	88,8	-11,2	93,35	- 6,65
	6. HNO ₃ + H ₂ O ₂	84,3	-15,7	94,45	- 5,55
	7. Mercurimetrische Methode	100,0	-	99,8	- 0,2
<i>Roquefort</i>	3. Massot und Lestra	92,4	- 7,6	74,6	-25,4
	4. Marquardt	92,4	- 7,6	89,85	-10,15
	5. Bornand	95,55	-10,45	88,35	-11,65
	6. HNO ₃ + H ₂ O ₂	89,8	-10,2	99,55	- 0,45
	7. Mercurimetrische Methode	100,0	-	99,0	- 1,0
<i>Tilsiter- käse</i>	3. Massot und Lestra	92,5	- 7,5	97,9	- 2,1
	4. Marquardt	90,6	- 9,4	97,3	- 2,7
	5. Bornand	91,9	- 8,1	98,65	- 1,35
	6. HNO ₃ + H ₂ O ₂	84,9	-15,1	97,65	- 2,35
	7. Mercurimetrische Methode	100,0	-	99,75	- 0,25
<i>Schmelz- käse</i>	3. Massot und Lestra	98,8	- 3,2	95,7	- 4,3
	4. Marquardt	93,2	- 6,8	102,9	+ 2,9
	5. Bornand	91,1	- 8,9	93,95	- 6,05
	6. HNO ₃ + H ₂ O ₂	89,4	-10,6	110,65	+10,65
	7. Mercurimetrische Methode	100,0	-	99,75	- 0,25
<i>Gesalzene Butter</i>	3. Massot und Lestra	93,9	- 6,1	93,7	- 6,3
	4. Marquardt	96,0	- 4,0	94,15	- 5,85
	5. Bornand	92,2	- 7,8	106,15	+ 6,15
	6. HNO ₃ + H ₂ O ₂	97,2	- 2,8	93,55	- 6,45
	7. Mercurimetrische Methode	100,0	-	99,45	- 0,55

Tabelle 5
Relativ- und Absolutgenauigkeit der mercurimetrischen Methode

Untersuchungsmaterial	a) Relativgenauigkeit								
	Cl- bzw. NaCl-Bestimmung im ursprünglichen Material Anzahl Analysen = 6								
	Cl- bzw. NaCl-Gehalt			Mittlerer Fehler			Mittlerer Fehler in % des ermittelten Gehaltes		
	Höchster Wert ‰	Niedrigster Wert ‰	Mittel- Wert ‰	m 6	m 2	σ	m 6	m 2	σ
Milch (Cl)	0,101	0,100	0,100	$\pm 0,0003$	$\pm 0,0006$	$\pm 0,0008$	$\pm 0,3$	$\pm 0,6$	$\pm 0,8$
Magermilchpulver (NaCl)	1,040	1,030	1,033	0,0017	0,0029	0,0041	0,16	0,28	0,40
Emmentalerkäse (NaCl)	1,516	1,509	1,512	0,0012	0,0021	0,0029	0,08	0,14	0,19
Roquefortkäse (NaCl)	4,240	4,191	4,212	0,0079	0,014	0,019	0,19	0,33	0,45
Tilsiterkäse (NaCl)	1,664	1,620	1,644	0,005	0,0087	0,012	0,30	0,53	0,73
Schmelzkäse (NaCl)	2,049	2,008	2,024	0,007	0,012	0,017	0,35	0,59	0,84
Gesalzene Butter (NaCl)	1,811	1,789	1,800	0,003	0,0055	0,0077	0,17	0,31	0,43
Bienenfutter (NaCl)	0,377	0,368	0,370	0,0022	0,0039	0,0056	0,59	1,05	0,51
Wurst (Cervelat) (NaCl)	2,337	2,314	2,321	0,0035	0,0061	0,0067	0,15	0,26	0,37
Fleisch (NaCl)	0,327	0,315	0,324	0,0025	0,0043	0,0061	0,77	1,33	1,88
Fischniehl (NaCl)	2,631	2,618	2,624	0,0018	0,0032	0,0045	0,07	0,12	0,17

Legende: m 6 = mittlerer Fehler des Mittelwertes von 6 Analysen
m 2 = mittlerer Fehler des Mittelwertes von Doppelanalysen
 σ = mittlerer Fehler der Einzelbestimmung

Tabelle 5 (Fortsetzung)

Untersuchungsmaterial	b) Absolutgenauigkeit									
	Nach erfolgtem Kochsalzzusatz wieder gefundene Menge NaCl Anzahl Analysen = 6									
	Wieder gefundene Menge NaCl							Differenz zu 100 (Zusatz = 100 gesetzt) des		
	NaCl- Zusatz mg	Höchster Wert mg	% des Zusatzes	Niedrigster Wert mg	% des Zusatzes	Mittelwert		Höchst- wertes	Niedrigst- wertes	Mittel- wertes
Milch	20,0	20,0	100,0	19,8	99,0	19,92	99,6	+0	-1,0	-0,4
Magermilchpulver	20,0	20,04	100,2	19,94	99,7	19,97	99,85	+0,2	-0,3	-0,15
Emmentalerkäse	20,0	20,0	100,0	19,91	99,55	19,96	99,8	+0	-0,45	-0,2
Roquefortkäse	20,0	19,98	99,9	19,62	98,1	19,80	99,0	-0,1	-1,9	-1,0
Tilsiterkäse	20,0	20,0	100,0	19,90	99,5	19,95	99,75	+0	-0,5	-0,25
Schmelzkäse	20,0	20,0	100,0	19,87	99,35	19,95	99,75	+0	-0,65	-0,25
Gesalzene Butter	20,0	19,94	99,7	19,81	99,05	19,89	99,45	-0,3	-0,95	-0,55
Bienenfutter	10,0	10,16	101,6	9,8	98,0	9,91	99,1	+1,6	-2,0	-0,9
Wurst (Cervelat)	20,0	19,90	99,5	19,68	98,4	19,82	99,1	-0,5	-1,6	-0,9
Fleisch	20,0	19,88	99,4	19,49	97,45	19,69	98,45	-0,6	-2,55	-1,55
Fischmehl	20,0	19,65	98,25	19,53	97,65	19,62	99,1	-1,75	-2,35	-1,9

Tabelle 6

Vergleich der mercurimetrischen mit der gewichtsanalytischen Methode

Untersuchungsmaterial	Im ursprünglichen Material gefundene Menge Chlor bzw. NaCl (Mittel von 2 Analysen) %	Zur Substanz zugesetzte Menge NaCl mg	Wiedergefundenes NaCl (Mittel von 2 Analysen)	
			mg	% des Zusatzes
1. <i>Milch</i> (Cl)				
mercurimetrisch	0,115	20	19,79	98,95
gravimetrisch	0,118	50	49,31	98,6
		100	98,94	98,9
2. <i>Magermilchpulver</i> (NaCl)				
mercurimetrisch	1,650	20	19,89	99,45
gravimetrisch	1,658	20	19,94	99,7
3. <i>Greizerkäse</i> (NaCl)				
mercurimetrisch	2,715	20	19,86	99,3
gravimetrisch	2,759	20	19,70	98,5
4. <i>Tilsiterkäse</i> (NaCl)				
mercurimetrisch	2,232	20	19,97	99,85
gravimetrisch	2,238	20	19,95	99,7
5. <i>Roquefort</i> (NaCl)				
mercurimetrisch	4,334	20	19,83	99,15
gravimetrisch	4,379	20	19,03	95,15
6. <i>Schmelzkäse</i> (NaCl)				
mercurimetrisch	0,877	20	19,80	99,0
gravimetrisch	0,843	20	19,99	99,9
7. <i>Gesalzene Butter</i> (NaCl)				
mercurimetrisch	2,108	20	19,61	98,0
gravimetrisch	2,099	20	20,20	101,0
8. <i>Bienenfutter</i> (NaCl)				
mercurimetrisch	0,352	20	19,84	99,2
gravimetrisch	0,382	20	19,67	98,3
9. <i>Wurst</i> (NaCl)				
mercurimetrisch	2,760	20	19,64	98,2
gravimetrisch	2,707	20	21,13	105,6
10. <i>Fleisch</i> (NaCl)				
mercurimetrisch	0,196	20	19,86	99,3
gravimetrisch	0,182	20	19,74	98,7
11. <i>Fischmehl</i> (NaCl)				
mercurimetrisch	2,714	20	19,58	97,9
gravimetrisch	2,784	20	19,98	99,5

Abweichungen vom theoretischen Wert bewegen sich jedoch innerhalb des durch die Streuung der Methode bedingten mittleren Fehlers.

Von einer der Tabelle 5 analogen Berechnung für die übrigen hier zum Vergleich herangezogenen Chlor- bzw. Kochsalzbestimmungsmethoden wurde raumeshalber abgesehen. Die bei diesen Methoden festgestellte geringere Absolutgenauigkeit erübrigte eine weitere rechnerische Auswertung der Ergebnisse.

Tabelle 6. Die Zahlen in Tabelle 6 zeigen, dass die nach der mercurimetrischen Methode erzielten Chlor- bzw. Kochsalzgehalte weitgehend mit denjenigen der gravimetrischen Methode übereinstimmen. Die nach der mercurimetrischen Methode erzielten Werte sind somit keineswegs zu hoch. Bei der Vornahme von Doppelanalysen wiesen die nach der mercurimetrischen Methode ermittelten Einzelwerte weit bessere Übereinstimmung auf als die nach der gravimetrischen Methode erhaltenen. Bei der Ermittlung zugesetzter bestimmter Kochsalzmengen weist die mercurimetrische Methode geringere Abweichungen vom theoretischen Wert auf als die gravimetrische. Daraus geht die Genauigkeit und Zuverlässigkeit der mercurimetrischen Chlor- bzw. Kochsalzbestimmungsmethode hervor. Im Gegensatz zu *W. S. Arbruckle*³⁹⁾, dessen Versuche zur Anwendung der mercurimetrischen Titration des Chlors in Milch und Milcherzeugnissen nur bei Butter und ganz frischem Käse (Quarg) zu befriedigenden Ergebnissen führten, haben die vorliegenden Untersuchungen eine vielseitige Anwendungsmöglichkeit der Methode ergeben.

Zusammenfassung

Die Methodik der Chlor- bzw. Kochsalzbestimmung in Milch und Milcherzeugnissen sowie einigen weiteren Nahrungs- und Futtermitteln wurde eingehend besprochen. Für die Untersuchung genannter Materialien wurde einem Arbeitsverfahren der Vorzug gegeben, das darauf beruht, vorhandenes Eiweiss und Fett durch Fällung zu entfernen und im gewonnenen farblosen Filtrat das als Ion vorhandene Chlor mercurimetrisch zu titrieren. Für die verschiedenen Materialien werden vielfach überprüfte Arbeitsvorschriften mitgeteilt. Die Methode wurde mit anderen, auf der argentometrischen Titration nach *Volhard* beruhenden Analysenmethoden verglichen und gezeigt, dass die hier empfohlene Arbeitsweise der Chlor- bzw. Kochsalzbestimmung neben dem Vorteil der Billigkeit und Raschheit in der Ausführung den Vorzug grosser Genauigkeit und Zuverlässigkeit besitzt. Die nach der mercurimetrischen Titrationmethode ermittelten Werte stimmen weitgehend mit den Ergebnissen der gewichtsanalytischen Silberchloridbestimmung überein.

Résumé

Les méthodes de détermination du chlore, respectivement du chlorure de sodium dans le lait et les produits laitiers ainsi que dans quelques autres aliments et fourrages font l'objet d'une étude approfondie. Pour l'analyse des produits sus-nommés nous avons préféré à tout autre procédé celui qui consiste à éliminer les albumines présentes et la graisse par précipitation et à titrer, par la méthode mercurique, dans le filtrat incolore le chlore présent à l'état de ion. Pour chaque produit nous avons indiqué la manière de procéder plusieurs fois contrôlée; la méthode a été comparée avec d'autres basées sur le principe de la titration au nitrate d'argent selon *Volhard*; nous la recommandons pour la détermination du chlore et du chlorure de sodium, car non seulement elle est économique et rapide, mais encore exacte et sûre. Les valeurs obtenues par la méthode mercurique concordent dans une large mesure avec les résultats de la détermination gravimétrique par le chlorure d'argent.

Summary

Methodics for the determination of chlorine and sodium chloride in milk and dairy products, as well as in other articles of food, have been thoroughly examined. For the analysis of the aforesaid products the authors prefer a procedure which consists in eliminating albumin and fat by precipitation and titrating — by the mercuric method — in the resulting colourless filtrate the chlorine present in the state of ion. For each product the way of proceeding is described in detail and has been repeatedly controlled. The method recommended by the authors has also been compared with other methods of analysis based on the argentometric titration according to *Volhard*; it has not only proved speedy and economical, but also accurate and reliable. Results obtained by the mercuric method are in good keeping with those of the gravimetric determination by silver chloride.

Literatur

- 1) G. P. Sanders: J. Dairy Sci. **22**, 841 (1939).
- 2) B. W. Hammer und D. Bailey: Iowa Agr. Exp. Stat. Res. Bull. Nr. 41, 1917.
- 3) P. Poelschke: Indust. Engin. Chem. Analyst Ed. **2**, 210 (1910); **4**, 38 (1912).
- 4) H. Weiss: Diese Ztschr. **12**, 133 (1921).
- 5) A. Meyer: Molkerei-Ztg. Hildesh. **46**, 2275 (1932).
- 6) J. Drost: Ztschr. Unters. Lebensm. **45**, 246 (1923); **49**, 332 (1925).
- 7) J. W. Blood und A. Rowland: J. Dairy Res. **7**, 47 (1936).
- 8) F. P. Sharp und E. B. Struble: J. Dairy Sci. **18**, 527, 1935.
- 9) W. L. Davies: J. Dairy Res. **9**, 327, 1938; The Analyst **57**, 79 (1932).
- 10) G. P. Sanders: J. Dairy Sci. **22**, 3418 (1940).
- 11) J. Volhard: Z. prakt. Chem. **9**, 217 (1874); Ann. d. Chem. **190**, 1 (1878).
- 12) F. Munchberg: Milchw. Zentralbl. **59**, 161 (1930).
- 13) G. Schulze: Milchw. Zentralbl. **56**, 157 (1927).
- 14) M. Seelemann: Molk. Ztg. Hildesh. **42**, 2809 und 2825 (1928).
- 15) H. Mohler: Diese Ztschr. **24**, 111 (1933).
- 16) G. P. Sanders: J. Dairy Sci. **21**, 153 (1938).
- 17) I. M. Kolthoff, Lauer und Sunde: J. Amer. Chem. Soc. **51**, 3273 (1929).
I. M. Kolthoff: Die Massanalyse Bd. II, 1931, S. 227.
- 18) U. Jr. Colier: J. Biol. Chem. **115**, 239 (1936).
- 19) C. F. M. Rose: Biochem. J. **30**, 1140 (1936).
- 20) E. Chirnoaga: Z. analyt. Chem. **101**, 31 (1935).
- 21) Methodenbuch VI, S. 52.
- 22) F. Kägi: Landwirtschaftl. Jahrbuch der Schweiz 201 (1939).
- 23) F. Zarabnicki: Milchw. Zentralbl. **53**, 13 (1924).
- 24) A. Massot und H. Lestra: Le Lait **16**, 723 (1936).
- 25) J. C. Marquardt: N. Y. State Agric. Exper. Stat. Geneva, Techn. Bull. 249 (1938).
- 26) M. Bornand: Diese Ztschr. **13**, 67 (1922).
- 27) Schweiz. Lebensmittelbuch, 4. Aufl. S. 64.
- 28) C. B. Stone: J. Assoc. off. Agric. Chem. **17**, 347 (1934).
- 29) E. Kahane: Bull. Soc. Chim. biol. **19**, 720 (1937).
- 30) D. D. van Slyke und J. J. Douleavy: J. Biol. Chem. **37**, 551 (1919).
- 31) R. Reder: J. Dairy Sci. **21**, 199 (1938).
- 32) D. D. van Slyke: J. Biol. Chem. **58**, 523 (1923).
- 33) R. H. von Gelder: Ztschr. f. Fleisch- und Milchhygiene **33**, 73 (1923).
- 34) E. Geyer und A. Rotsch: Z. Unters. d. Lebensmittel **65**, 66 (1933).
- 35) E. Uotocek: Chem. Ztg. **42**, 257 (1918).
- 36) J. Trtílek: Coll. Trav. chim. Tschécoslovaquie **10**, 242, 1938, cit. nach Chem. Centralbl. 1939 I, 191.
J. Trtílek: Chem. Obzor **12**, 184 (1937), cit. nach Chem. Centralbl. 1938 I, 1409.
J. U. Dubsy und J. Trtílek: Mikrochemie **15**, 95 (1934), Chem. Centralbl. 1934 II, 3539.
- 37) K. Lang: Biochem. Ztschr. **290**, 289 (1937).
- 38) W. D. Treadwell: Quantitative Analyse, 11. Auflage 1946, S. 277.
- 39) W. S. Arbruckle: J. Dairy Sci. **29**, 431 (1946).