

Verbesserte Apparatur zur quantitativen Destillation wasserdampfflüchtiger Stoffe

Von

NICOLAUS ANTONACOPOULOS

Mitteilung aus dem Institut für Fischverarbeitung der Bundesforschungsanstalt für Fischerei, Hamburg

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 7. April 1960)

Die Wasserdampfdestillation zur Abtrennung wasserdampfflüchtiger Stoffe wird auf den verschiedensten Gebieten der analytischen und präparativen Chemie eingesetzt.

Als Anwendungsbeispiele in der Lebensmittelanalytik sind u. a. zu nennen die Bestimmung flüchtiger Säuren im Wein und die Abtrennung wasserdampfflüchtiger Konservierungsstoffe aus Lebensmittel-Zubereitungen.

Die bisher übliche Form einer Wasserdampfdestillations-Apparatur besteht aus drei hintereinandergeschalteten Teilen:

1. Wasserdampfentwickler,
2. Destillierkolben mit Destillieraufsatz,
3. Kühler mit Auffanggefäß.

Eine solche apparative Anordnung wurde bis Mitte 1958 auch am hiesigen Institut, speziell zur Abtrennung von Konservierungsstoffen benutzt, insbesondere bei der Bestimmung des bislang in der Fischindustrie in erster Linie Anwendung findenden Hexamethylentetramins. Die konservierende Wirkung dieses Konservierungsstoffes beruht bekanntlich auf der langsamen Abspaltung von Formaldehyd in schwachsaurem Milieu, weshalb es auch nur in sauren Lebensmitteln, z. B. Marinaden, verwendet werden kann.

Überprüfung der gebräuchlichen Methoden

Bei der Bestimmung des Hexamethylentetramins bzw. des Formaldehyds, der bei der Bestimmung erfaßt wird, zeigte sich, daß wohl weitgehend auf Formaldehyd spezifische Reagentien vorhanden sind, daß aber die eigentlichen Schwierigkeiten und Ursachen von Fehlern bei der quantitativen Abtrennung mittels Wasserdampf aus der homogenisierten und angesäuerten Untersuchungssubstanz zu suchen sind. Das liegt daran, daß der Formaldehyd ein sehr reaktionsfähiger Stoff ist und sich, namentlich bei höheren Temperaturen, leicht durch Umsetzung mit dem Protein und seinen Spaltprodukten der Bestimmung entzieht.

Um bei der Wasserdampfdestillation Verluste an Formaldehyd zu vermeiden, müssen nach unseren Untersuchungen folgende Voraussetzungen erfüllt werden:

1. Die Destillationszeit ist möglichst kurz zu halten, um Reaktionen zwischen Formaldehyd und Aminosäuren usw., die gleichzeitig durch Hydrolyse aus dem Protein entstehen, weitgehend auszuschließen.

2. Aus dem gleichen Grunde ist eine Verdünnung des Untersuchungsmaterials durch kondensierenden Wasserdampf zu vermeiden, weil dadurch die Abtrennung des Formaldehyds verzögert wird.

3. Um zu vergleichbaren Ergebnissen zu gelangen, sollte die Destillation immer unter gleichbleibenden Reaktionsbedingungen durchgeführt werden.

Die am Beispiel der Formaldehyd-Bestimmung aufgezeigten Bedingungen gelten sinngemäß auch bei der Abtrennung anderer wasserdampfflüchtiger Stoffe.

Bei der *bisher gebräuchlichen* Art der Wasserdampfdestillation sind die geforderten Voraussetzungen nicht gegeben. Der Wasserdampf wird dabei aus dem Wasserdampfentwickler in den dahintergeschalteten, sog. Reaktionskolben geleitet, wobei der einströmende Wasserdampf das im Kolben befindliche Untersuchungsmaterial erst auf die für die Austreibung flüchtiger Stoffe

nötige Temperatur bringen muß. Dazu kommt, daß der Reaktionskolben von kühlender Luft umgeben ist. Das alles sind Faktoren, die sowohl einer Kondensation von Wasserdampf wie auch einer Verzögerung der Abtrennung Vorschub leisten. Durch Befächeln des Kolbens mit einer Flamme läßt sich die Destillation wohl etwas beschleunigen, jedoch ist dadurch während der gesamten Destillationszeit eine Arbeitskraft gebunden, insbesondere bei der Destillation breiartiger protein- und kohlenhydrathaltiger Substanzen wegen der Gefahr des Ansetzens. Vor allem ist aber auch durch diese und ähnliche Maßnahmen die Forderung nach immer gleichen Reaktionsbedingungen nicht zu erfüllen.

Bei dieser Arbeitsweise sind besonders beim Vorliegen breiartiger Substanzen, je nach Destillationsführung, sehr lange Destillationszeiten erforderlich, wobei zum Teil erhebliche Mengen an Destillat anfallen. Die quantitativen Ausbeuten in Vergleichsproben waren dabei meistens gewissen Schwankungen unterworfen, die teilweise Größenordnungen von $\pm 20\%$ erreichen.

Neue Apparatur

Um die geschilderten Schwierigkeiten weitgehend auszuschalten, wurde ein Weg gesucht, der eine rasche Destillation unter möglichst konstanten Bedingungen gewährleistet.

Als einfachste Lösung bot sich an, das Reaktionsgefäß mit dem Untersuchungsmaterial in den Wasserdampfentwickler einzusetzen. Dabei sollte durch eine entsprechende Vorrichtung der Wasserdampf möglichst erst dann in das Reaktionsgefäß einzuleiten sein, wenn das Wasser im umgebenden Wasserdampfentwickler kräftig siedet. Gleichzeitig würde dadurch das Untersuchungsmaterial auf die nötige Reaktions-temperatur gebracht werden.

Das Reaktionsgefäß mußte bei dieser Anordnung groß genug gestaltet werden, um auch größere Mengen an breiartiger Substanz aufnehmen zu können, außerdem sollte es bequem zu beschicken und zu reinigen sein.

In der Literatur werden sowohl von BOHM¹ als auch von WOLDICH² Apparaturen beschrieben, die das angestrebte Destillationsprinzip aufweisen und schon seit einiger Zeit in der Praxis Eingang zur Bestimmung flüchtiger Säuren in kleinen Flüssigkeitsmengen gefunden haben. Diese Geräte sind aber speziell auf die Weinanalytik zugeschnitten und zur Aufnahme breiartiger Substanzen nicht geeignet. Außerdem läßt sich bei diesen Geräten die Wasserdampfzufuhr nicht regulieren.

Nach entsprechenden Vorversuchen wurde nun die in Abb. 1 gezeigte — verbesserte — Apparatur³ entwickelt, die die geforderten Voraussetzungen weitgehend erfüllt.

Vorteile gegenüber bekannten Geräten:

1. Das Reaktionsgefäß ist nicht nur für kleine Flüssigkeitsmengen, sondern auch zur Aufnahme

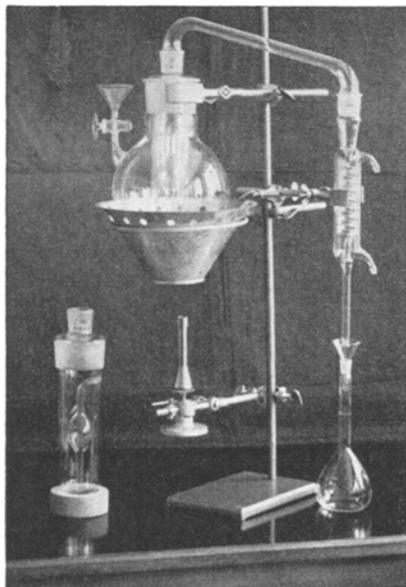


Abb. 1. Wasserdampfdestillations-Apparatur (DBGM). a) Einzusetzendes Reaktionsgefäß, b) Komplette Apparatur

¹ BOHM, E.: Dtsch. Lebensmitt.-Rdsch. **51**, 286 (1955).

² WOLDICH, K.: Dtsch. Lebensmitt.-Rdsch. **52**, 267 (1956).

³ ANTONACOPOULOS, N.: Eine verbesserte Apparatur zur Abtrennung wasserdampfflüchtiger Stoffe und ihre Anwendung auf die Bestimmung und das Verhalten von Hexamethylentetramin. Vortrag auf dem XVII. Internationalen Kongreß für reine und angewandte Chemie. München, August/September 1959. — Die „Apparatur zur quantitativen Destillation wasserdampfflüchtiger Stoffe“ — DBGM — und die Zusatzteile sind zu beziehen durch den Lizenznehmer, die Firma Heinrich A. Kroll, Hamburg 11, Mattentwiete 1.

größerer Mengen (10—50 g und mehr) breiartiger Substanzen geeignet. Das durch Schliffverbindung einzusetzende Gefäß wird außerhalb des Kolbens mit Hilfe eines Pulvertrichters mit der Untersuchungssubstanz usw. beschickt, in den vorgewärmten Wasserdampfentwickler eingesetzt und sofort mit der Kühlung verbunden.

2. Mit Hilfe des am Rundkolben seitlich angebrachten, durch einen Schliffhahn verschließbaren Trichteransatzes ist es nunmehr möglich, den Kolben erst einmal bei geöffnetem Hahn bis zum kräftigen Sieden anzuheizen. Der schon entstehende Wasserdampf wählt dabei den Weg des geringsten Widerstandes und entweicht durch den Trichteransatz. Erst nach dem Schließen des Hahnes wird der Wasserdampf in das nunmehr heiße Untersuchungsmaterial eingeleitet. Durch diese Arbeitsweise ist eine Kondensation von Wasserdampf im Reaktionsgefäß weitgehend ausgeschaltet. Damit ist die Forderung nach immer gleichen Reaktionsbedingungen ebenfalls erfüllt.

3. Nach beendeter Destillation wird durch sofortiges Öffnen des Hahnes ein Übertreten von Untersuchungsmaterial vom Reaktionsgefäß in den Wassermantel vermieden.

4. Der Reaktionskolben ist mit einer Bürste mühelos zu reinigen, was besonders bei der Destillation von eiweiß- und fettreichem Material wünschenswert ist.

Als Wärmequelle hat sich ein laborüblicher Gasbrenner mit regulierbarer Gaszufuhr (*Heintz*, *Teclu*, *Landmann* usw.) bewährt. Die Apparatur ist dabei zweckmäßig in einen Babetrichter einzusetzen, der eine bessere Wärmeleitung gewährleistet. Die Destillation läßt sich aber auch mit einer elektrischen Pilzheizhaube durchführen, diese ist jedoch nach beendeter Destillation vom Kolben zu entfernen, indem sie am Stativ ein wenig tiefer gesetzt wird. Für die Durchführung größerer Untersuchungsreihen ist es empfehlenswert, pro Gerät zwei Reaktionsgefäße zu verwenden, dadurch ist ein kontinuierliches Arbeiten möglich.

Bei der früheren Arbeitsweise waren z. B. zur Abtrennung des Formaldehyds — bei in der Fischindustrie üblichen Konzentrationen an Hexamethylentetramin von 25 bis 50 mg/100 g — etwa $1\frac{1}{2}$ Std und mehr, zur annähernd quantitativen Abtrennung der Essigsäure aus Fischmaterial — die vorkommenden Konzentrationen liegen hauptsächlich zwischen 1 und 8% — bis zu 8 Std Destillationszeit erforderlich. Mit Hilfe der hier beschriebenen Apparatur konnte dagegen die Abtrennung wasserdampfflüchtiger Stoffe auf etwa 20—40 min reduziert werden. Im allgemeinen reichen dabei zur quantitativen Abtrennung 250 bis höchstens 500 ml Destillat aus, vor allem aber konnten die quantitativen Ausbeuten z. T. erheblich verbessert werden.

Mit einem 2 l-Weithals-Rundkolben als Wasserdampfentwickler läßt sich die vorgestellte Apparatur universell zur Destillation wasserdampfflüchtiger Stoffe anwenden. Sie wurde an unserem Institut für Substanz-Einwaagen von 1 bis 50 g eingesetzt. Für spezielle Aufgaben wird das Gerät aber auch mit einem 1 l-Kolben bzw. zur Destillation mit extrem großen Einwaagen auf Wunsch mit einem 4 l-Kolben als Wasserdampfentwickler, mit einem entsprechend großen Reaktionsgefäß, angefertigt. Im allgemeinen reicht jedoch die von uns als Standardausführung gewählte Form mit einem 2 l-Kolben aus.

Für die Destillation besonders stark schäumender Substanzen, z. B. in alkalischem Milieu, wird anstelle der normalen Brücke eine solche mit Reitmeier-Aufsatz verwendet. Mit einem entsprechenden Einsatz kann das Gerät weiterhin auch für Stickstoff-Bestimmung¹ benutzt werden.

Die beschriebene Apparatur wurde an unserem Institut u. a. für folgende Zwecke mit bestem Erfolg eingesetzt:

Bestimmung wasserdampfflüchtiger Konservierungsstoffe, Bestimmung flüchtiger Säuren, insbesondere der Essigsäure,

Bestimmung flüchtiger Basen, die einen Maßstab für den Frischegrad von Frischfischen bilden,

¹ Vgl. diese Z., S. 117, Abb. 1.

ferner für die Bestimmung des Ammoniaks (Stickstoff- bzw. Rohprotein-Bestimmung).

Über die Anwendung der hier beschriebenen Apparatur für die Bestimmung wasserdampf-flüchtiger Stoffe und ihren Einsatz bei Untersuchungen über das Verhalten von Zusatzstoffen u. a. erscheinen in Kürze in dieser Zeitschrift weitere Publikationen.

Zusammenfassung

Es wird eine verbesserte Apparatur zur quantitativen Abtrennung wasserdampf-flüchtiger Stoffe beschrieben, bei der im Gegensatz zur bisher üblichen Arbeitsweise das Reaktionsgefäß in den Wasserdampfentwickler eingesetzt wird. Der Wasserdampf läßt sich dabei durch entsprechende Anordnung erst nach beginnendem Sieden in das Untersuchungsmaterial einleiten. Auf diese Weise lassen sich gleichmäßige Reaktionsbedingungen einhalten, die Destillationszeiten wesentlich verkürzen und die Ausbeuten quantitativer gestalten.

Bestimmung des Stickstoffs bzw. des Rohproteins mit Hilfe einer „verbesserten Apparatur zur quantitativen Destillation wasserdampf-flüchtiger Stoffe“

Von

NICOLAUS ANTONACOPOULOS

Mitteilung aus dem Institut für Fischverarbeitung der Bundesforschungsanstalt für Fischerei, Hamburg

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 7. April 1960)

Die Bestimmung des Stickstoffs bzw. des Rohproteins nach KJELDAHL ist eine der verbreitetsten Labormethoden, die u. a. für die Nährwertkontrolle eingesetzt wird. In der fischverarbeitenden Industrie dient z. B. die Bestimmung des Rohprotein-gehaltes als Bewertungsmaßstab für die Qualität von Fischmehlen. Im allgemeinen wird diese Methode jedoch in diesem Sektor der Lebensmittelindustrie relativ wenig eingesetzt.

In den Laboratorien der Fischindustrie, in denen nur gelegentlich Stickstoffbestimmungen vorkommen, lohnt oft nicht der Einsatz einer eigenen Apparatur, wie der nach PARNAS-WAGNER, für diesen Zweck. Die im Rahmen der Lebensmittel-gesetz-Novelle erlassenen Konservierungsstoff- und Fremdstoff-Verordnungen führten hingegen dazu, daß die mittleren und größeren Betriebe der Fischindustrie in immer stärkerem Maße dazu übergehen, eine Selbstkontrolle der Konservierungsstoff-Zusätze in ihren Erzeugnissen durchzuführen. Die Abtrennung der meisten der zugelassenen Konservierungsstoffe geschieht mit Hilfe der Wasserdampfdestillation, und zwar wird in der Fischindustrie für diesen Zweck vielfach die vom Verfasser in einer vorangegangenen Veröffentlichung¹ beschriebene verbesserte Wasserdampfdestillations-Apparatur verwendet.

Durch Einsetzen eines Trichterrohres — vgl. Abb. 1 — und Verwendung eines absteigenden Liebig-Kühlers anstelle des in der Normalausführung eingesetzten Schlangenkühlers läßt sich die in der Veröffentlichung beschriebene Apparatur auch

¹ ANTONACOPOULOS, N.: Diese Z. **113**, 113 (1960).