

# Zur Wasserbestimmung durch Destillation

Autor(en): **Gisiger, F.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **18 (1927)**

Heft 5

PDF erstellt am: **10.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-984149>

## **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.

## Zur Wasserbestimmung durch Destillation.

Von Dr. F. GISIGER,

Eidg. Lebensmittelexperte am Hauptzollamt Basel S. B. B. (Frachtgut).

In einer früheren Mitteilung<sup>1)</sup> wurde die Brauchbarkeit des Wasserbestimmungsapparates nach Kreis für Wasserbestimmungen mit spezifisch leichten Uebertreibmitteln wie Benzol, Toluol und Xylol untersucht. Meinen damaligen Ausführungen fügte Herr Prof. Dr. Kreis eine kurze Nachschrift bei, worin er darauf hinwies, dass er bereits längere Zeit vor der Veröffentlichung der Arbeit von J. Pausz und H. Rumm<sup>2)</sup> über ein Verfahren zur Bestimmung des Wassergehalts durch Destillation mit Flüssigkeiten, die schwerer sind als Wasser, in gleicher Richtung Versuche angestellt habe. Dabei gelangte derselbe Apparat zur Verwendung, der auch zur Wasserbestimmung mit Benzol, Toluol oder Xylol diene, nur die Messröhre erhielt ein anderes Aussehen (Fig. 3). Die Versuche nach dieser Richtung wurden erst kürzlich von mir wieder aufgenommen.

Die Wahl des Uebertreibmittels bereitete bei diesen Versuchen gewisse Schwierigkeiten. So waren z. B. die mit Perchloräthylen<sup>3)</sup> ermittelten Wassermengen stets zu niedrig, auch wenn eine gemessene Menge Wasser zur Destillation gelangte an Stelle von Lebensmitteln u. dergl. Der Grund dieser Erscheinung dürfte darin zu suchen sein, dass das verwendete Perchloräthylen gegen Wasser und andere Agentien zu wenig indifferent ist. So gab das übertriebene Wasser mit Silbernitrat meist geringe Niederschläge von Chlorsilber. Ferner zeigten allgemein die Halogenkohlenwasserstoff-Wasser-Dämpfe die für die Arbeitsweise des Kreis'schen Apparates nachteilige Eigenschaft, an den kühleren Glaswänden, besonders im Messröhrenraum, ausserordentlich hartnäckig haftende Wassertropfen anzusetzen, die viel langsamer entfernt werden, als bei den analogen Versuchen mit Toluol und Xylol. Das von J. Pausz und H. Rumm vorgeschlagene Tetrachloräthan (Acetylentetrachlorid) bereitete wegen seines hohen Siedepunktes Schwierigkeiten. Die zwischen Messrohr und Aussenwandung des Apparates<sup>4)</sup> sich im Verlaufe der Destillation absetzenden Wassertropfen waren sozusagen nicht mehr zu entfernen, weil das darüberweg in den Kolben zurückfliessende, am Kühler kondensierte Acetylentetrachlorid bei der relativ tiefen Temperatur dieses Teiles des Apparates eine zu niedrige Dampfspannung aufweist und infolgedessen an diesen Stellen sich fast kein Acetylentetrachlorid-Wasser-Dampfgemisch bilden kann.

<sup>1)</sup> Mitt. Lm. U. H., 1926, I, 4.

<sup>2)</sup> Ztschr. f. angew. Chemie, 1926, V, 155/56.

<sup>3)</sup> Mitt. Lm. U. H., 1926, I, 8.

<sup>4)</sup> Mitt. Lm. U. H., 1926, I, 8.

Um diesen Schwierigkeiten aus dem Wege zu gehen, versuchte ich dem Kreis'schen Apparat<sup>4)</sup> eine etwas andere Form zu geben.

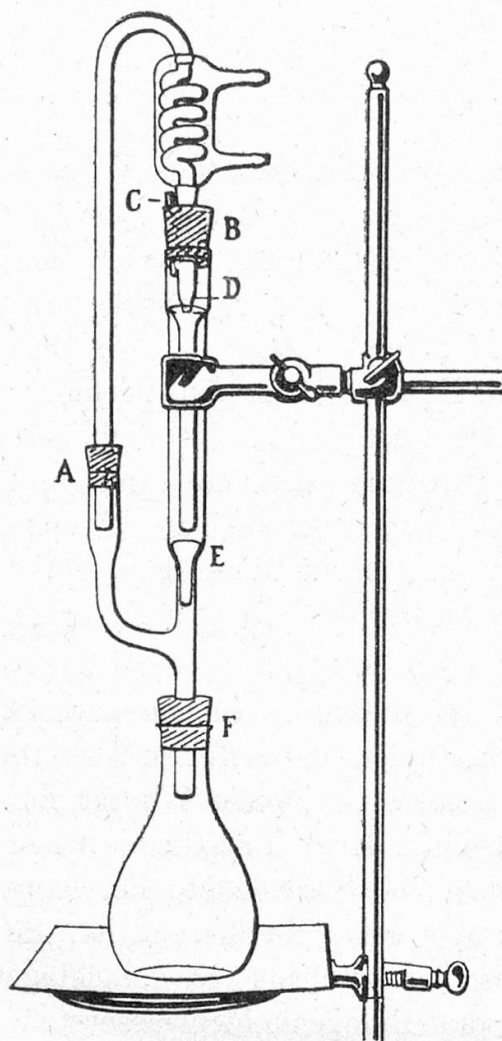


Fig. 1

A und F sind gutschitzende Korkstopfen.

B Gummistopfen, der bei C mit einem sehr engen Röhrchen versehen ist, das den Ausgleich des äusseren Luftdruckes und des Druckes im Innern des Apparates während der Destillation besorgt und zugleich verhindert, dass event. vom Kühler herabfliessendes Kondenzwasser in das Innere des Apparates gelangt.

Um zu erreichen, dass das übergetriebene Wasser sofort und endgültig in die Messröhre gelangt, sollten die Dämpfe nicht mehr an,<sup>4)</sup> sondern durch den Kühler geleitet werden. Damit nimmt das zu bestimmende Wasser am Kreislauf des Uebertreibmittels nicht mehr teil und die Versuchsdauer ist auf ein Minimum abgekürzt. Um die Messröhren herausnehmen bzw. wechseln zu können, musste das seitliche Steigrohr bei A unterbrochen werden. Eine weitere Aenderung gegenüber dem alten Apparat ist das Rücklaufventil E. Der Abschluss des Messröhrenraumes gegen die heissen Dämpfe durch das rückfliessende Uebertreibmittel darf bei der neuen Konstruktion des Apparates keinen Moment

unterbrochen werden, denn das dadurch von unten in den genannten Raum gelangende Wasser ist für die Bestimmung verloren. Ein trichterförmiger Abschluss genügt dieser Forderung nicht. Das neue Ventil besteht aus einem einerseits zugeschmolzenen, anderseits zu einer Kugel oder besser Halbkugel aufgeblasenen Stück Glasrohr, das gut, aber nicht zu enge in den untersten engen Teil des Apparates hineinpasst (Fig. 1 E). Diese einfache Vorrichtung bildet einen absolut sicheren Abschluss gegen das Eindringen der heissen Dämpfe von unten in den Messröhrenraum und vermittelt dennoch glatt den Rückfluss des aus der Messröhre ausfliessenden überschüssigen Uebertreibmittels in den Kolben. Durch diesen Abschluss wird ferner erreicht, dass der Messröhrenraum vollständig kalt bleibt, weshalb nach Beendigung der Destillation die Messröhre sofort herausgenommen und abgelesen werden kann.

Damit glaube ich dem Kreis'schen Apparat diejenige Form gegeben zu haben, die einerseits dessen grosse Vorteile gegenüber allen anderen mir

bekanntem Wasserbestimmungs-Apparaten unvermindert beibehält, nämlich dessen Handlichkeit, geringe Zerbrechlichkeit, Auskommen mit geringen Mengen des Uebertreibmittels und vor allem die Verwendbarkeit ein und desselben Apparates für Flüssigkeiten, die spezifisch leichter und schwerer sind als Wasser. Andererseits wurde der schon lange empfundene Nachteil der längeren Versuchsdauer gegenüber z. B. den Apparaten von Normann<sup>5)</sup> für spezifisch leichte Flüssigkeiten und von Pausz und Rumm<sup>6)</sup> für spezifisch schwere Flüssigkeiten vollständig beseitigt.

Die Kochdauer mit Acetylentetrachlorid («Merk») beträgt  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{3}{4}$  Stunden und kann durch heftiges Kochen noch weiter heruntergedrückt werden. So wurden z. B. folgende Zeiten gefunden:

Acetylentetrachlorid + 4,0 cm<sup>3</sup> Wasser: gefunden 4,0 cm<sup>3</sup> nach 10 Minuten Kochdauer (sehr starkes Kochen);

Acetylentetrachlorid + 4,0 cm<sup>3</sup> Wasser: gefunden 4,0 cm<sup>3</sup> nach 20 Minuten Kochdauer (schwächeres Kochen);

Toluol + 4,0 cm<sup>3</sup> Wasser: gefunden 4,0 cm<sup>3</sup> nach 30 Minuten Kochdauer (schwächeres Kochen).

Folgende nach anderen Methoden zeitraubende Wasserbestimmungen wurden wie folgt ausgeführt:

Honig:	gefunden 16,4 %	Wasser	nach 25 Minuten	Kochdauer <sup>7)</sup>
Malzextrakt:	» 29,9 %	»	» 45	» <sup>8)</sup>
Rahmkäse:	» 42,0 %	»	» 15	»
Rahmkäse:	» 41,7 %	»	» 15	»
Schmierseife:	» 50,0 %	»	» 13	»

### Ausführung der Wasserbestimmung.

In den kurzhalsigen Kolben aus Jenaerglas (Fig. 1) wägt man zunächst die Substanz ein und gibt ca. 50 cm<sup>3</sup> Uebertreibmittel hinzu. Dann giesst man zweckmässig einige Tropfen Uebertreibmittel in den Messröhrenraum, um beim Rücklaufventil (Fig. 1E) zum vornherein den nötigen Abschluss zu erreichen. Hierauf hängt man die Messröhre ein und steckt den Kühler auf. Der Apparat bedarf während der Destillation absolut keiner Aufsicht. Das Ende der Destillation erkennt man daran, dass an den Glaswänden unmittelbar unter den Stopfen im Kolben und im seitlichen Steigrohr keine Wassertropfen mehr sichtbar sind. Die Trennung der Schichten in den Messröhren ist eine vollkommene und sofortige, weshalb die Zunahme der Wassermenge in der Messröhre während des Versuchs jederzeit beobachtet werden kann.

<sup>5)</sup> Ztschr. f. angew. Chemie, 1925, S. 671.

<sup>6)</sup> Ztschr. f. angew. Chemie, 1926, V, 155/56.

<sup>7)</sup> Derselbe Honig im Trockenschrank bei 105° nach 8 Stunden 16,5 % Wasser.

<sup>8)</sup> Derselbe Extrakt im Trockenschrank bei 105° nach 8 Stunden 29,9 % Wasser.

*A. Wasserbestimmungen mit Benzol, Toluol, Xylol.*

Zu diesem Zwecke verwendet man Messröhren von der Form der Fig. 2. Vor Beginn des Versuchs gibt man etwas Wasser in die Messröhre und füllt darauf mit dem Uebertreibmittel auf, worauf der Stand der Trennungs-

fläche der beiden Flüssigkeiten abgelesen wird.

Auf diese Weise wird vor und nach der Destillation an ein und demselben Meniskus abgelesen und die Ablesung ist eine genaue.

*B. Wasserbestimmungen mit Acetylen-tetrachlorid (Merk).*

Hierbei verwendet man eine Messröhre von der Form der Fig. 3. Man gibt vor der Destillation in die Messröhre kein Wasser, sondern nur Acetylentetrachlorid und zwar vorteilhaft bis nahe zur Höhe des seitlichen Ausflusses. Nach der Destillation liest man beim unteren Meniskus den Stand der Kuppe ab, beim oberen den höchsten, feinen Rand der Wasseroberfläche und bildet die Differenz

Fig. 2 (siehe Fig. 4).

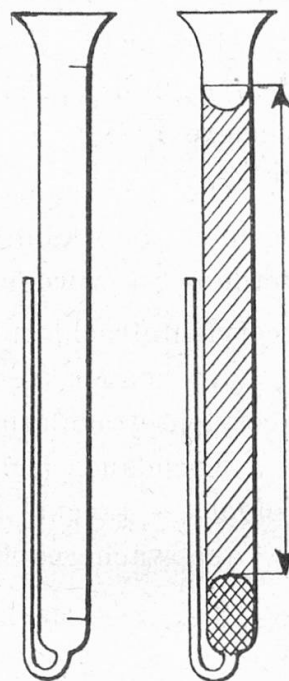


Fig. 3

Fig. 4

**Allgemeine Bemerkungen.**

1. Die Verwendung von schweren Halogenkohlenwasserstoffen zur Wasserbestimmung durch Destillation besitzt verschiedene Vorteile gegenüber den leichten Kohlenwasserstoffen. So ist vor allem die Feuergefährlichkeit der letzteren vermieden. Ferner können Wasserbestimmungen von Substanzen, die sich im Uebertreibmittel nicht lösen, mit Acetylentetrachlorid meist ohne weitere Vorsichtsmassregeln und ohne jede Gefahr des Anbrennens ausgeführt werden. Honig, Käse, Weichkäse u. a., auch Seifen schwimmen an der Oberfläche des Acetylentetrachlorids und können sehr leicht und rasch auf ihren Wassergehalt untersucht werden. Man hat dabei nur zu beachten, dass beim Einwägen derartiger klebriger Substanzen diese nicht den Boden des Kolbens berühren, weil sie sonst nicht mehr ganz durch das schwere Uebertreibmittel von dort abgehoben werden könnten und ein Anbrennen verursachen würden. Zusatz von viel Bimsteinstückchen als Siedesteine ist zu empfehlen, ebenso stellt man den Kolben vorteilhaft auf ein mit einem Loch versehenes Asbeststück (Fig. 1), wodurch die heissen Gase des Brenners vom Apparat abgehalten werden und zugleich die Erwärmung nur an dessen Boden erfolgt. Alkalihaltige Substanzen müssen mit Benzol, Toluol oder Xylol behandelt werden. Ueber Wasserbestimmungen in Weichkäse, Honig, Seife u. dergl. mit Toluol oder Xylol siehe meine frühere Arbeit.<sup>9)</sup>

<sup>9)</sup> Mitt. Lm. U. H., 1926, I, 7.

2. Um eine sichere und glatte Trennung der Flüssigkeiten in den Messröhren zu erzielen (besonders bei engen Messröhren), ist es nötig, dass letztere vor Gebrauch sorgfältig gereinigt werden, was am besten dadurch zu erreichen ist, dass man sie mit einem Gemisch von konzentrierter Schwefelsäure und konzentrierter Salpetersäure (2:1) füllt und einige Zeit stehen lässt. Ausspülen mit Alkohol und Aether ist zu vermeiden. Auch kann das Schlangrohr des Kühlers, wenn einmal verunreinigt, mit dem genannten Säuregemisch ausgespült werden, worauf ein vollständiges Ausfliessen aller Wassertropfen wieder gewährleistet wird.

Die Ausflussöffnung aus dem Kühler kann höher oder tiefer gestellt werden durch Verschiebung der Stopfen A und B (Fig. 1). Beim Arbeiten mit leichten Kohlenwasserstoffen ist es vorteilhafter, den genannten Ausfluss (Fig. 1 D) höher zu stellen, um den fallenden Tropfen (Wasser + Toluol etc.) die Möglichkeit zu nehmen, einfach über die Flüssigkeitsoberfläche und den Rand der gefüllten Messröhre hinwegzurollen.

3. Für ganz spezielle Fälle könnten auch andere Halogenkohlenwasserstoffe zu Wasserbestimmungen versucht werden, wie z. B. Bromoform, das bei dem nicht allzu hohen Siedepunkt von  $151^{\circ}$  das sehr hohe spezifische Gewicht von 2,89 aufweist. Doch habe ich in dieser Richtung keine Versuche angestellt.

4. Es können Messröhren verschiedener Formen benützt werden, weite mit grossem Fassungsvermögen (5—20 cm<sup>3</sup>) oder enge mit genauerer Ablesbarkeit. Der Apparat ist zu beziehen durch die glastechnische Werkstätte E. Keller, Türkheimerstrasse 13, Basel.

## Ueber das Verhalten saurer und alkalischer Böden im Joddüngungsversuch.

Von Dr. Th. von FELLENERG.

(Aus dem Laboratorium des Eidgenössischen Gesundheitsamtes,  
Vorstand: Dr. J. Werder.)

Vor einiger Zeit<sup>1)</sup> wurde über einen Joddüngungsversuch mit Runkelrüben berichtet, bei welchem es sich gezeigt hatte, dass diese Pflanzen auf Joddüngung zwar nicht durch einen Mehrertrag an Kraut und Wurzeln reagierten, wohl aber durch eine, allerdings nur recht geringe Mehraufnahme an Jod. Einen Erntemehrertrag wollte *J. Stoklasa*<sup>2)</sup> bei der Zuckerrübe festgestellt haben. *M. von Wrangell*<sup>3)</sup> unternahm an der landwirtschaftlichen Hochschule in Hohenheim in den Jahren 1924—26 eine Reihe von Kultur-

<sup>1)</sup> Diese Mitt., 16, 100, 1925.

<sup>2)</sup> Compt. rend., 128, 120, 1924.

<sup>3)</sup> Das Jod als Pflanzennährstoff. Die Naturwissenschaften, 15, 70.