

stungen quantitativ ungenügend zu werden beginnen, muß er rückgespült werden. Zu dem Zwecke wird der Behälter zunächst entleert, worauf man durch das Glasrohr unter Druck stehendes Wasser, z. B. aus der Wasserleitung, so lange einfließen läßt, bis dieses vollkommen klar von dem Filtersteine abläuft.

Da bei stark gedrosseltem Filter die Hohlräume sich fast vollständig mit Wasser füllen, so tritt naturgemäß hierdurch eine starke Druckverminderung ein, bzw. es wird nur ein geringer Teil der Filterfläche des Steines ausgenutzt. Ich habe nun beobachtet, daß die qualitative Leistung des Filtersteines besser und die quantitative nicht oder nicht wesentlich geringer ist, wenn die fünf senkrechten Hohlräume im Steine garnicht vorhanden sind, und verwende jetzt Filtersteine, die nur eine seitliche wagerechte, 4 cm starke

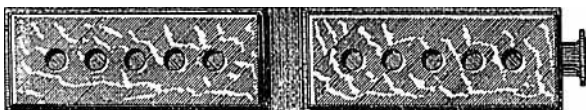


Fig. 4.

Bohrung besitzen. Bei diesen Filtern tritt die Capillarkraft des Filtersteines ganz besonders in Erscheinung. Es findet nämlich auch dann noch eine Filtration statt, wenn das Niveau der Flüssigkeit im Behälter unterhalb des Abflußrohres steht, d. h. solange der Filterstein noch in die Flüssigkeit eintaucht.

Zur Filtration kleiner Flüssigkeitsmengen benutze ich Filtersteine, deren Ausmessungen 10, 10, 10 cm betragen. Diese Steine besitzen ebenfalls nur eine einzige Bohrung, die bis zur Mitte des Steines geht. In das Bohrloch wird ein Glasrohr eingekittet und der Stein in eine tubulierte, umgekehrte Glasglocke oder Flasche ohne Boden so eingesetzt, daß das Glasrohr aus dem Tubus der Glocke resp. dem Halse der Flasche herausragt. Mittels eines durchbohrten Gummistopfens wird nun das Glasrohr abgedichtet. Die Art der Benutzung dieser Filter bedarf der Beschreibung nicht.

Bemerken möchte ich noch, daß die beschriebenen Filtersteine zurzeit kein Handelsartikel sind. Es hat sich jedoch die Firma Buchheim & Heister in Frankfurt a. M., welche Großwasserfilter nach dem System Lanz baut, bereit erklärt, auf Wunsch Filtersteine für chemische Zwecke abzugeben.

### **Schnell auszuführende direkte Bestimmung des Wassergehalts in Nahrungs- und Genußmitteln und vielen anderen Stoffen<sup>1)</sup>.**

Mitteilung aus dem städt. Untersuchungsamt zu Osnabrück  
von Dr. WILH. THÖRNER.

Mit 1 Abbildung.  
(Eingeg. d. 9./11. 1907.)

In Nr. 78 des Jahrganges 1906 der Chemiker-Zeitung beschreiben Prof. Dr. C. Aschmann und J. P. Arend eine Methode zur direkten Bestim-

<sup>1)</sup> Diese Arbeit war bereits im April v. J. abgeschlossen; die Veröffentlichung derselben mußte

mung des Wassergehaltes der Butter und anderer Fette durch Destillation unter Zusatz von Xylol und Auffangen des übergehenden Wassers in einem mit einer Kubikzentimeterteilung versehenen Glasrohr. Beim Erscheinen dieser Abhandlung war ich bereits mit ähnlichen Versuchen beschäftigt, die inzwischen weiter fortgesetzt und nicht nur auf Butter und andere Fette beschränkt, sondern noch auf viele andere Produkte ausgedehnt wurden. Ich benutze zu diesen Bestimmungen den in der auf S. 149 stehenden Fig. 1 abgebildeten, handlichen und leicht selbst zusammenzustellenden Apparat und verwende zum vollständigen Übertreiben des Wassers mit gutem Erfolge das sehr billige Petroleum, und zwar die Marke Kaiseröl.

Abgewogene Mengen der zu untersuchenden Substanzen werden in den 150 ccm fassenden, aus Jenaer Glas hergestellten und mit einem 20 mm weiten Halse versehenen Fraktionskolben DD gebracht und mit 50 ccm Petroleum der Destillation unterworfen. Das zunächst schräg nach oben gerichtete — um ein Überspritzen der siedenden Flüssigkeit zu vermeiden — Destillationsrohr AA von 5 mm

lichter Weite ist 25—30 mm unterhalb der Kolbenhalsöffnung angesetzt und hat im übrigen die aus der Zeichnung leicht ersichtliche Form und die daneben eingeschriebenen Größen erhalten. Der mit einem bis 250° reichenden Thermometer versehene weiche Korkstopfen wird so tief in den Kolbenhals luftdicht eingeführt, daß der Raum über dem seitlichen Abflußrohr AA nur etwa 10 mm Höhe beträgt. Es gelingt so leicht, das sich bei der Destillation anfänglich hier verdichtende Wasser durch die Petroleumdämpfe fort und in das 25 ccm fassende und mit einer Einteilung in  $\frac{1}{20}$  ccm versehene Meßrohr BB zu treiben. Dieses Meßrohr ist mittels eines durchbohrten Korkstopfens seiner ganzen Länge nach in einen geräumigen, mit kaltem Wasser gefüllten Glaszylinder CC von etwa 420 mm Länge und 50 mm innerem Durchmesser eingehängt, und der senkrecht nach unten gerichtete Schenkel des Destillationsrohres AA ist bis zu etwa zwei Drittel Tiefe in dieses gekühlte Meßrohr eingeführt. Durch das Auffangen des ganzen Destillates direkt im Meßrohr selbst wird auch ein Fehler ganz ausgeschlossen, der durch die Adhäsion von Wassertropfen an den Wandungen eines zwischen geschalteten Wasserkühlers leicht entstehen kann.

Der Fraktionskolben DD ist an einem gewöhnlichen Bunsen'schen Stativ mittels einer Klemmschraube K und Eisenring mit Drahtnetz E in einer solchen Höhe angebracht, daß unter den Kühlzylinder CC noch einige Holzklötzchen HH von im ganzen 100—120 mm Höhe geschoben werden können. Diese Holzklötzchen werden während der Destillation je nach dem Steigen des Destillates im

aber aus besonderen Gründen bis jetzt unterbleiben. Lange nach Abschluß meiner Untersuchungen wurden mir die Arbeiten von Dr. Graefe und Marcusson bekannt, die sich mehr oder weniger mit demselben Gegenstande beschäftigen. Die vorliegende Abhandlung bringt somit, abgesehen von der Apparatur, wohl im wesentlichen nichts Neues mehr, sie kann aber immerhin zur Bestätigung der vorgenannten Arbeiten dienen.

Meßrohr nach Bedarf entfernt und so ein Eintauchen des Destillationsrohres in das Destillat vermieden.

Einige Vorversuche zeigten mir, daß eine geringe Menge des Wassers bei der Destillation zurückgehalten wird bzw. verloren geht. Es wird sich daher empfehlen, beim Ablesen des Wassergehaltes im Meßrohr eine kleine Korrektur von + 0,10 ccm eintreten zu lassen.

Um ferner zu erfahren, ob bei dieser Destillation bzw. durch das dabei notwendige Erhitzen auf 160—180° vielleicht eine Zersetzung der in vielen Fällen vorliegenden verschiedenartigen organischen Stoffe eintreten würde, wurden noch einige orientierende Versuche ausgeführt.

Diese Vorversuche ergaben, daß bei den meisten organischen Stoffen durch die Destillation eine Zersetzung von irgend welcher Bedeutung nicht eintreten scheint, daß aber der Zucker eine Zersetzung unter Wasserabspaltung erleidet, da die hierbei gefundenen Wasserwerte stets etwas zu hoch ausfallen. Das gleiche zu hohe Ergebnis fand ich auch bei der Untersuchung einer Honigprobe und eines Himbeersirups.

Zur Ausführung einer Wasserbestimmung nach dieser Methode verfährt man wie folgt. Von den zu untersuchenden Substanzen werden je nach der vermutlichen Größe des Wassergehaltes 10—25 g verwendet. Die Abwägung geschieht bei trockenen oder pulverförmigen Körpern, wie Brot, Mehl, Salzen usw. in einem gebräuchlichen Wägeschiffchen. Bei klebenden oder flüssigen Substanzen, wie Butter, Margarine, Rahm, Milch usw. wird die Abwägung zweckmäßig im Kolben selbst vorgenommen, wobei durch ein schwaches Erwärmen des Kolbenhalses ein leichtes Herabgleiten der Fettmassen bewirkt werden kann. Hierauf werden durch langsames Zuließenlassen von 50 ccm Petroleum die noch etwa im Kolbenhalse haften gebliebenen Substanzteilchen möglichst vollständig herabgespült, einige Bimssteinstückchen hinzugefügt und durch Umschwenken eine innige Vermischung mit dem Petroleum bewirkt. Dann wird der Apparat in der beschriebenen Weise zusammengestellt und durch langsames Erwärmen zunächst mit einer sehr kleinen Gasflamme der größte Teil des vorhandenen Wassers mit den leicht flüchtigen Kohlenwasserstoffen überdestilliert. Hierauf erhitzt man nach und nach stärker, wobei durch die jetzt übergehenden höher siedenden Petroleumdämpfe die letzten Teile des Wassers in das Meßrohr übergetrieben werden und das Thermometer schnell auf 150—180° steigt. Sind in dem Kolbenhalse und in dem angeschmolzenen Destillierrohr keine Wassertröpfchen mehr vorhanden, was leicht zu erkennen ist, so wird die Destillation unterbrochen. Die Gesamtmenge des Destillates beträgt meistens nicht mehr als 15—18 ccm. Im unteren Teile des Meßrohres hat sich jetzt das vorhandene Wasser als klare von den Petroleumkohlenwasserstoffen scharf getrennte und leicht ablesbare Flüssigkeit abgeschieden. Einige zuweilen noch an den Wandungen des Meßrohres haftende kleine Wassertröpfchen werden, wie auch schon A s c h m a n und A r e n d vorgeschlagen haben, mit Hilfe einer Federfahne, die in einem längeren Glasrohre befestigt ist, entfernt und durch sanftes Aufstoßen und Drehen des

Meßrohres zwischen den beiden Handflächen mit der Hauptmenge vereinigt. Das überstehende Petroleum ist häufig durch Spuren von Feuchtigkeit noch schwach getrübt. Dasselbe klärt sich aber nach einigem Stehen in der Röhre vollständig, wobei die Menge des gefundenen Wassers noch um  $\frac{1}{20}$ — $\frac{1}{10}$  ccm zuzunehmen pflegt. Die Gesamtmenge des so gefundenen Wassers auf  $\frac{1}{20}$  ccm genau abgelesen, ergibt, mit dem aus der abgewogenen Substanzmenge berechneten Faktor multipliziert, direkt den Wassergehalt in Prozenten.

Die Destillation verläuft in den meisten Fällen sehr ruhig, ohne zu schäumen oder zu stoßen. Tritt aber, wie z. B. bei der Untersuchung von Milch, Rahm oder Butter usw. ein Aufschäumen ein, so kann dieser Übelstand durch einen kleinen

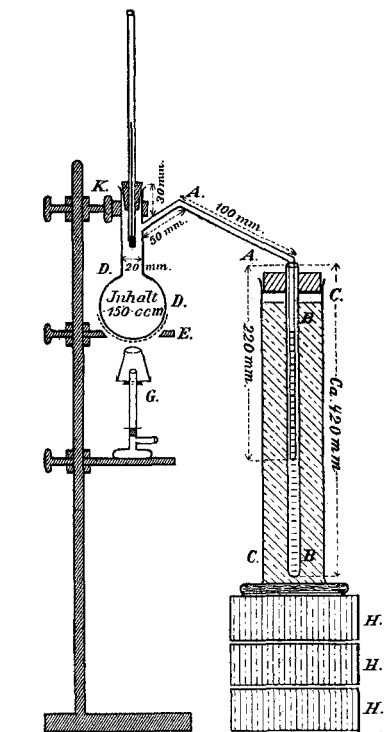


Fig. 1.

Zusatz von trockenem Gerbstoff leicht vollständig gehoben werden. Die Destillation ist in 15—20 Min. zu beenden, so daß also eine Wasserbestimmung nach dieser Methode inkl. Abwägung der Substanz in 30 Min. bequem ausgeführt werden kann.

In der nachfolgenden Zusammenstellung mögen nun die Ergebnisse einer Reihe von Wasserbestimmungen, welche nach dieser Methode bei der Untersuchung sehr verschiedener Substanzen erzielt wurden, im Vergleich mit den gewichtsanalytisch gefundenen Werten Platz finden. In der ersten Spalte dieser Tabelle sind die Arten der verwendeten Stoffe, in der zweiten die abgewogenen Mengen derselben, in der dritten die etwa notwendigen Zusätze, um eine ruhige und nicht schäumende Destillation zu erzielen und in der vierten und fünften die gefundenen Wasserwerte aufgeführt.

Während diese Wasserbestimmungen bei den Butter- und Fettproben meistens eine gute Über-

einstimmung nach beiden Methoden zeigen, so können in einzelnen Fällen dabei auch etwas größere Differenzen beobachtet werden. Diese Differenzen können vielleicht dadurch erklärt werden, daß in manchen Buttersorten, so vornehmlich auch in den sog. Bauernbutter, welche nicht mit Knetmaschinen gründlich durchgearbeitet sind, das Wasser

mehr oder weniger ungleichmäßig durch die Masse verteilt ist, so daß es oft recht schwer fällt, gleichwertige Proben davon abzuwägen. Immerhin dürften hier aber die nach der neuen Destilliermethode erzielten Resultate mehr Berechtigung auf Richtigkeit verdienen, als die nach der alten gewichtsanalytischen Methode gefundenen Wasserwerte, da bei

Art der untersuchten Substanzen	Abgewogene Menge	Destilliert unter Zusatz von	Gefund. Wassergehalt nach der	
			Destillations-Methode	Gewichts-analyt.
	g		%	%
1. Butter . . . . .	25	Bimssteinstückchen u. Gerbstoff	10,5 u. 10,6	10,6
2. do. . . . .	25	do. do.	13,2	13,9
3. do. . . . .	25	do. do.	9,3 u. 9,6	10,0
4. do. . . . .	25	do. do.	13,4 u. 13,6	14,3
5. do. . . . .	25	do. do.	10,6 u. 10,4	11,0
6. do. . . . .	25	do. do.	15,2	15,4
7. do. . . . .	25	do. do.	16,5 u. 16,8	16,8
8. do. . . . .	25	do. do.	23,6	23,1
9. Margarine . . . . .	25	do. do.	11,6 u. 11,6	11,2
10. do. . . . .	25	do. do.	13,2 u. 13,2	13,5
11. Zervelatwurst . . . . .	10	Bimssteinstückchen	33,0 u. 32,2	32,2
12. Leberwurst . . . . .	10	do.	38,0	38,1
13. Blutwurst . . . . .	10	do.	47,5	49,0
14. Fleischwurst . . . . .	10	do.	20,5	21,2
15. Leberwurst . . . . .	10	do.	42,5	41,7
16. do. . . . .	10	do.	36,0	37,1
17. Mettwurst . . . . .	10	do.	44,2	43,7
18. Milch . . . . .	10	do. u. Gerbstoff	88,3	88,4
19. do. . . . .	10	do. do.	87,5	87,3
20. Rahm . . . . .	10	do. do.	68,5	68,2
21. Weizenbrot . . . . .	10	do.	43,0	42,3
22. Pumpernickel . . . . .	10	do.	48,5	48,3
23. Hefe I . . . . .	10	do.	67,8	67,96
24. Hefe II . . . . .	10	do.	69,5	68,9
25. Weizenmehl . . . . .	10	do.	14,1	13,9
26. do. . . . .	10	do.	13,0	12,6
27. Roggenmehl . . . . .	10	do.	14,5	12,7
28. Weizenmehl . . . . .	10	do.	15,5	12,8
29. Reisfuttermehl . . . . .	10	do.	11,5	9,8
30. Baumwollsaatmehl . . . . .	10	do.	15,5	11,6
31. Erdnußmehl . . . . .	10	do.	13,0	10,5
32. Baumwollsaatmehl . . . . .	10	do.	13,0	11,4
33. Kakao . . . . .	10	do.	9,5	6,4
34. Zimt, gepulvert . . . . .	10	do.	14,5	12,0
35. Schwarzer Pfeffer, gepulvert . . . . .	10	do.	12,0	11,6
36. Schwarzer Pfeffer, heil . . . . .	10		13,0 u. 12,8	12,1
37. Weißer Pfeffer, heil . . . . .	10		14,5 u. 14,2	12,8
38. Gewürznelken, heil . . . . .	10		14,0 u. 13,9	12,7
39. Piment, heil . . . . .	10		14,5 u. 14,4	13,3
40. Knochenfett . . . . .	10	Bimssteinstückchen	5,5	5,8
41. Natronseife . . . . .	10	do. u. Gerbstoff	6,6	6,8
42. Schmierseife . . . . .	10	do. do.	48,5	48,6
43. Cellulose für Papierfabriken . . . . .	10		60,8	61,1
44. Knochenkohle . . . . .	10		48,6	48,4
45. Steinkohle . . . . .	10		25,3	25,4
46. Superphosphat . . . . .	10		14,8	15,0
47. Soda, krystallisiert . . . . .	10		62,1	62,3
48. Schwefelsaures Natrium . . . . .	10		48,5	48,6
49. Schwefelsaures Ammonium . . . . .	20		3,0	3,1
50. Kupfervitriol . . . . .	10		28,7	28,8
51. Phosphorsaures Natrium . . . . .	10		59,8	60,1
52. Benzoesaures Natrium . . . . .	10		11,0	10,8

der ersteren ganz wesentlich größere Gewichtsmengen der Butter — nämlich 25 g statt höchstens 5 g bei der Gewichtsmethode — in Arbeit genommen werden.

Eine ähnliche Erscheinung tritt bei der Wasserbestimmung in den Wurstproben auf, und zwar vornehmlich bei den Wurst- und Fleischwaren, die aus großen Stücken bestehen, oder in welchen große Speckflocken enthalten sind, denn auch bei diesen hält es naturgemäß oft recht schwer, gleichwertige Proben für die Bestimmung des Wassergehaltes abzuwägen.

Bei der Untersuchung von Mehlproben und Futtermitteln, wie auch von Gewürz- und Kakao-proben wurden nach der neuen Methode vielfach etwas höhere Wasserwerte, als nach dem gewichtsanalytischen Verfahren erhalten. Vielleicht tritt hierbei in ähnlicher Weise, wie bei den zuckerhaltigen Produkten eine weitergehende Zersetzung unter Abspaltung von Wasser ein. Ausgeschlossen ist es aber auch nicht, daß diese Stoffe die letzten Wasserreste sehr energisch festzuhalten vermögen und beim Erhitzen auf 100° noch nicht entweichen lassen. Denn unter sich geben die Wasserbestimmungen nach der Destillationsmethode z. B. bei den Gewürzen, wie die Zusammenstellung zeigt, gut übereinstimmende Resultate.

Die anderen in der Zusammenstellung aufgeführten Stoffe und Produkte ergeben, nach beiden Methoden untersucht, gut übereinstimmende Wasserwerte.

Es liegt mir nun durchaus fern, diese Methode der Wasserbestimmung als eine solche hinstellen zu wollen, die in allen Fällen absolut genaue Resultate ergibt. Es kann dies auch umso weniger mein Wille sein, da bekanntlich die genaue Bestimmung des Wassergehaltes in vielen Nahrungs- und Genußmitteln, z. B. in den Gewürzen, noch sehr im Argen liegt.

Die neue Methode soll nur dem Chemiker und besonders dem Nahrungsmittelchemiker ein Mittel an die Hand geben, sich schnell über den Wassergehalt der zu untersuchenden Ware zu orientieren. Findet er hierbei einen so hohen Wassergehalt, daß der Handelswert des Produktes dadurch beeinflusst wird, oder eine Fälschung durch absichtlichen Wasserzusatz vorzuliegen scheint, so wird er schon zu seiner eigenen Sicherheit das Ergebnis ganz selbstverständlich noch durch eine gewichtsanalytische Methode zu bestätigen suchen. Zum Zweck der orientierenden Vorprüfung kann ich aber schon jetzt diese sehr schnell und bequem auszuführende Methode der Wasserbestimmung meinen Kollegen zur Nachprüfung nur sehr empfehlen, zumal dieselbe in vielen Fällen, wie die Zusammenstellung zeigt, für die Praxis vollständig genügende Resultate zu ergeben scheint<sup>2)</sup>.

<sup>2)</sup> Ich verweise bei dieser Gelegenheit auch noch auf meine sehr schnell auszuführende und bereits in der Chemiker-Zeitung 1892 Nr. 62 kurz beschriebene Centrifugiermethode, welche ich seit dieser Zeit zur Vorprüfung bei der Bestimmung des Wassergehaltes besonders in Butter und Margarine mit Vorteil in Anwendung bringe! Nur vermische ich jetzt zur besseren und vollständigeren Abscheidung des Wassers das schmelzende Fett mit 10 ccm Petroleum.

Vorläufige Mitteilung.

## Eine verbesserte Methode zur Bestimmung der Acidität von Böden.

Von Dr. H. SÜCHTING.

Mitteilung aus dem Laboratorium der Moorversuchstation in Bremen.

(Eingeg. d. 28./11. 1907.)

Die von Tacke<sup>1)</sup> vor einer Reihe von Jahren ausgearbeitete Methode zur Bestimmung von Säuren in sauren Moorböden mittels kohlensauren Kalkes hat in den beteiligten Kreisen lebhaft Aufnahme gefunden. Während sie von vielen Seiten als brauchbare Methode angenommen worden ist, sind von anderer Seite Bedenken dagegen erhoben worden, daß sie nicht in allen Fällen, namentlich nicht bei anderen Bodenarten, für die sie zunächst allerdings auch nicht empfohlen worden ist, anwendbar sei. Einige Forscher haben sich damit begnügt, die Methode nachzuprüfen und zu kritisieren, ohne etwas Besseres an ihre Stelle setzen zu können. Andere haben versucht, neue Methoden auszuarbeiten. In der letzten Zeit haben sich besonders H. I. Wheeler und dessen Mitarbeiter, ferner F. P. Veitch, dann Hopkins, Pettit und Knox, sowie auch van Daalen, van Schermbeck, ebenso Berthelot und andere Forscher mit diesem Gegenstand befaßt.

Die Wichtigkeit dieser Methode als Grundlage zur Bearbeitung einer ganzen Reihe der bedeutsamsten Probleme in der Agrikulturchemie und besonders der Moorkultur ist nun die Veranlassung gewesen, erneut in eine Behandlung dieses Gegenstandes einzutreten. Herr Professor Tacke hat mir die Bearbeitung und die Mitteilung dieser Versuche übertragen, und ich verfehle nicht, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Chef hierfür sowie für weitgehende Unterstützung mit Rat und Tat meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Es ist mir nun gelungen, nach mehrfachen Versuchen die Methode zur Bestimmung der Bodenacidität so zu verbessern, daß die mit der alten Methode verbundene Fehlerquelle, die allerdings je nach Art und Beschaffenheit des Bodens in ihrem Betrage schwankte, vermieden ist, und gleichzeitig die Methode für alle Bodenarten anwendbar wird. Ich will mich indessen heute mit der inzwischen recht umfangreich gewordenen Literatur, die mir vielfach zu schwerwiegenden Bedenken Anlaß gegeben hat, nicht näher beschäftigen. In kürzester Frist werde ich in einer ausführlichen Abhandlung den Gegenstand unter kritischer Würdigung der vorhandenen Literatur erörtern. Meine heutige Absicht ist nur, die neue Methode kurz anzugeben, um Gelegenheit zur Nachprüfung und weiteren Benutzung zu geben.

Ich habe, wie bei der alten Methode, das kohlensaure Calcium als Bestimmungsmittel beibehalten und den Säuregehalt des Bodens durch die aus der Zersetzung des Calciumcarbonats freiwerdende

<sup>1)</sup> Tacke, Über die Bestimmung der freien Humussäuren im Moorboden, Chem.-Ztg 21, 174 (1897).