

## Über die neueren Wasserbestimmungsverfahren mit Hilfe der Destillation.

Von J. F. HOFFMANN, Berlin.

(Eingeg. d. 28./7. 1908.)

1. Unter dem 22. Juni 1901 wurden dem Verein der Spiritusfabrikanten in Deutschland in bezug auf das von mir am Institut für Gärungsgewerbe ausgearbeitete „Verfahren zur Bestimmung des Wassergehalts in festen Körpern und Flüssigkeiten“ folgende Patentansprüche genehmigt:

1. Verfahren zur Bestimmung des Wassergehalts in festen Körpern und Flüssigkeiten, darin bestehend, daß der zu untersuchende Stoff in einer mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeit, die einen höheren Siedepunkt als Wasser hat, der Destillation unterworfen wird, und daß das übergegangene Destillat gemessen wird.

2. Verfahren wie 1. mit der Abänderung, daß der zu untersuchende Stoff mit einer Flüssigkeit, welche einen hohen Siedepunkt hat, zunächst erhitzt, und daß dann der Wasserrest mittels einer anderen Flüssigkeit, welche mit Wasser ebenfalls nicht mischbar ist, aber einen niedrigen Siedepunkt hat, übergetrieben wird.

Das Verfahren war zunächst für die Wasserbestimmung im Getreide ausersehen; bis es die endgültige Form annahm, haben viele vergebliche Versuche stattgefunden. Der Grundgedanke war, durch Zusatz einer hochsiedenden Flüssigkeit das Anbrennen des Getreides beim Destillieren des Wassers zu verhindern. Ich richtete mein Augenmerk zunächst auf möglichst schwere Flüssigkeiten.

Das Ergebnis der Versuche war jedoch sehr entmutigend, weil die Flüssigkeiten im Meßrohr eine völlig ungenügende Trennung ergaben, so daß ich auf schwere Flüssigkeiten verzichtete. Ich griff nun zu den Kohlenwasserstoffen, von welchen als erstes Petroleum Verwendung fand. Aber auch dieses versagte gänzlich, weil das Getreide mit seiner wie Leder undurchdringlichen Schale das Wasser zurückhielt. Der größte Teil des Petroleums ging bei den Versuchen über, das Wasser wurde aber trotz der verhältnismäßig hohen Destillationstemperatur durchaus nicht quantitativ gewonnen. Bezüglich des Getreides mußte ich also auf Petroleum verzichten, während es sich für andere Stoffe, z. B. Malz, Mehl, Stärke usw. gut verwenden läßt. Für Getreide wählte ich endlich Schmieröl als Arbeitsflüssigkeit und ein Gemisch von Terpentin und Toluol zum Übertreiben der im Kochkolben befindlichen Wasserdämpfe. In dem Meßrohr, welches das Destillat aufnimmt, trennt sich die Terpentin-Toluolmischung<sup>1)</sup> vom Wasser, und das letztere kann direkt in Prozenten abgelesen werden, falls 100 g Getreide zur Verwendung gelangen. Das Verfahren hat in der Praxis rasch Anklang gefunden, da bisher vom Institut für Gärungsgewerbe allein verschiedene Hunderte von Apparaten verkauft worden sind.

<sup>1)</sup> Nach neueren Versuchen, die noch nicht abgeschlossen sind, scheint Toluol allein auszureichen.

Auch in den Kreisen der den technischen Gewerben und den Nahrungsmitteluntersuchungen nahestehenden Chemiker hat das Verfahren eine günstige Aufnahme gefunden, was sich daraus ergibt, daß eine ganze Reihe von Vorschriften für die Wasserbestimmung in verschiedenen Körpern aufgestellt worden ist, während auch der Apparat selbst Änderungen erfahren hat, welche zum Teil, wie es scheint, zweckmäßig sind, worauf ich noch zurückkommen werde.

Die zu untersuchenden festen und flüssigen Stoffe erfordern je nach ihren Eigenschaften eine verschiedene Behandlung. Während aber die festen Körper vielfach Schwierigkeiten verursachen, indem sie entweder eine schwer durchlässige Schale besitzen oder, wie Mehl, die Neigung haben, zusammenzubacken und anzubrennen, oder außerordentlich voluminös sind wie Hopfen und aus diesem Grunde zu einer ungleichmäßigen Wärmeaufnahme neigen, liefern Flüssigkeiten und leicht schmelzbare Körper, welche erst bei ziemlich hohen Temperaturen wasserabspaltende Zersetzungen zeigen, selten Schwierigkeiten. Daraus erklärt sich die gegenwärtig recht häufige Anwendung der Methode auf diesem Gebiete.

2. Der erste, welcher nach dieser Methode gearbeitet hat, scheint Dr. Mark usson am Königlichen Materialprüfungsamt gewesen zu sein, welcher in den Mitteilungen dieser Anstalt 1904, S. 48, die Wasserbestimmung in Fetten mit Hilfe von Xyloldestillation beschreibt. Die Methode erwies sich als allgemein anwendbar bei der Untersuchung von Ölen, Seifen usw. In dem Berichte über die Tätigkeit des Amtes im Betriebsjahre 1905, S. 35 erwähnt Mark usson noch folgendes:

„Das Verfahren ist besonders dann am Platze, wenn in einer Probe außer Wasser noch flüchtige oder beim Erhitzen veränderliche Stoffe zugegen sind, ferner bei Gemischen von Ölen mit Seifen, die das Wasser bei dem üblichen Verfahren (mehrmaliges Abdampfen mit absolutem Alkohol) hartnäckig zurückhalten.“

Ein auf Destillation des Stoffs mit hochsiedenden Flüssigkeiten beruhendes Verfahren zur Wasserbestimmung ist übrigens, was hier entgangen war, schon früher von Hoffmeister für Untersuchung von Getreidearten angegeben worden. Das Hoffmeister'sche Verfahren ist indessen umständlich und erfordert eine kostspielige Apparatur, während das hier ausgearbeitete Verfahren mit den einfachsten Mitteln eines jeden Laboratoriums in kurzer Zeit auszuführen ist.“

Unter Hoffmeister ist der Verf. der vorliegenden Abhandlung gemeint. Was die Bemerkung der Umständlichkeit des ursprünglichen Verfahrens anbetrifft, so ist bereits bemerkt worden, daß Getreide und Fette sich ganz verschieden verhalten. Die lederartige Schale des Getreides setzt dem Austritt des Wassers einen außerordentlichen Widerstand entgegen, wodurch recht hohe Temperaturen erforderlich sind, wenn die Wasserbestimmung in kurzer Zeit erledigt sein soll<sup>2)</sup>, was für die Praxis von besonderem Werte ist. Aus diesem Grunde darf das Mittel, welches zum Übertreiben des Wassers

<sup>2)</sup> Über die hierdurch verursachte Fehlerquelle vergleiche man weiter unten.

dient, nicht sogleich zugesetzt werden, sondern erst dann, wenn das Wasser aus dem Korne durch die Arbeitsflüssigkeit in Freiheit gesetzt worden ist. Daher sind Trichter und Thermometer erforderlich. Ferner sollen die Wasserbestimmungen in der Praxis nicht von Chemikern ausgeführt werden, sondern von Laien, welchen man nicht zumuten kann, einen Glasapparat zusammenzustellen, was allerdings „mit den einfachsten Mitteln eines jeden Laboratoriums“ geschehen kann. Der Apparat mußte also den Anforderungen gemäß gut und solide aus Metall gebaut werden, wodurch er natürlich teurer wird als ein Laboratoriumsapparat aus Glas. Wie wichtig die Verwendung von Metall ist, geht z. B. aus einer Abhandlung von Carl G. Schwalbe hervor, welche ich später noch zu erwähnen habe, und in welcher er einen heftigen Laboratoriumsbrand erwähnt, der ihn veranlaßte, bei der Wasserbestimmung an Stelle der Glasgefäße solche von Metall anzuwenden.

Die Kritik von Markussön ist also nach den vorstehenden Erörterungen nicht gerechtfertigt.

3. Sjöllerna hat gleichfalls mit Xylol gearbeitet, um den Wassergehalt in Butter zu bestimmen. Er berichtete hierüber in einer Sitzung der internationalen Versammlung von Agrikulturchemikern in Luxemburg. Da Sjöllerna seine Methode nicht beschreibt, so haben sich Prof. C. Aschmann und J. P. Arendt mit dieser Angelegenheit befaßt und in der Chemiker-Zeitung 1906, Nr. 78, unter dem Titel: „Direkte Bestimmung des Wassers in Butter und anderen Fetten“, ihre Methode veröffentlicht. Sie ist sorgfältig durchgearbeitet und liefert allem Anschein nach zuverlässige Ergebnisse. Von Einzelheiten sei folgendes erwähnt: 20–25 g Butter werden in ein Kölbchen von etwa 300 ccm getan und mit 75 g Xylol versetzt. Man erhitzt langsam, um eine Emulsion zu verhindern. Das Meßrohr ist in  $\frac{1}{20}$  ccm geteilt. Nach 20–25 Minuten ist die Bestimmung fertig. Als recht zweckmäßig ist die Verwendung von Federposen zum Abstreichen der Wassertropfen von der Wandung des Meßgefäßes zu betrachten. Über weitere Einzelheiten, z. B. über die Korrektur, ist im Original nachzulesen. Da es sich um kleine Mengen und Laboratoriumsuntersuchungen handelt, so ist diese Methode nur für den Chemiker geeignet, welcher Glasgefäße verwenden wird.

4. C. A. Gray: veröffentlicht „Eine schnelle Methode zur Wasserbestimmung in Butter“, worüber in dieser Zeitschrift 1908, S. 890, berichtet ist. An Stelle des Xylols verwendet er Amylacetat, was kaum vorteilhaft sein dürfte. Dagegen ist sein Apparat in einer eigenartigen und bemerkenswerten Weise zusammengesetzt. Gray destilliert nämlich in einem Erlenmeyerkolben, dem ein Rückflußkühler senkrecht aufgesetzt ist, dessen Innenrohr mit einer Einteilung versehen und nach beendeter Destillation oben geschlossen, umgekehrt und als Meßrohr verwendet wird. Durch eine bekannte Anordnung sorgt er dafür, daß die Destillationsflüssigkeit nicht in den Kolben zurücklaufen kann, sondern sich in einer birnenförmigen Erweiterung dicht über dem Pfropfen des Kochkolbens ansammelt. Gray arbeitet offenbar mit sehr kleinen Mengen, denn der Kochkolben enthält nur etwa 70 ccm. Die Bestimmung geht dabei allerdings

rasch von statten (in 5–8 Minuten), aber die Fehler sind dafür desto größer.

Natürlich ist dieses Verfahren nicht für den Praktiker, sondern nur für den Chemiker geeignet.

Ich habe ernstlich in Erwägung gezogen, ob ich nicht Grays Verfahren übernehmen soll für die Bestimmung des Wassers in den für mich wichtigen Körpern. Aber abgesehen davon, daß man den Verlauf der Wasserdestillation nicht so gut verfolgen kann, wie bei dem bisherigen Verfahren, scheint mir der Apparat für den Praktiker auch bei der Verwendung eines metallenen Kochgefäßes zu empfindlich, besonders wenn bei der Vorrichtung darauf Rücksicht genommen wird, daß 100 g eines wasserreichen Materials zur Verwendung kommen. Auch die Flüssigkeitsansammlung dicht über dem heißen Kolben scheint mir nicht unbedenklich; desgl. die beständige Berührung des heißen Destillationsstutzens mit Wasser und Öl, denn heiße Öle lösen reichlich Wasser auf. Dieser Fehler wird zwar zum Teil kompensiert durch die Temperatur des Wassers im Meßrohr, welche um so höher sein wird, je höher die Öle erhitzt werden. Aber ist denn diese Kompensation immer die gleiche? Sie wird schon von der Temperatur des Kühlwassers beeinflusst. Jedenfalls liegen mehr Fehlerquellen vor als bei der gewöhnlichen Methode.

5. Brown und Duvel haben sich mit der Wasserbestimmung im Getreide<sup>3)</sup> beschäftigt. Sie arbeiten mit Glasflaschen von 1 l Inhalt und erhitzen das Getreide im Schmieröl bis zu 200°. Hierauf lassen sie einfach abkühlen, bis kein Wasser mehr abtropft, und lesen dann ab. Zur Verhinderung des Überschaümens verwenden sie Paraffin, während nach meiner Erfahrung der Zusatz von einigen ccm Petroleum, Terpentinöl oder Toluol das Überschaümen wirksam verhindert, weil die Flüssigkeit leichter in Bewegung kommt. Das Neue bei ihrem Verfahren ist, daß sie nachträglich keine übertriebende Flüssigkeit verwenden. Die Übereinstimmung der von ihnen erhaltenen Zahlenwerte mit der analytischen Bestimmung ist tadellos.

Die Verff. haben das ursprüngliche Verfahren gleichfalls als umständlich bezeichnet, und in der Tat ist das ihrige einfacher und würde einen erheblichen Fortschritt bedeuten, wenn sich die Vorschrift auch bei weiteren Versuchen als zuverlässig erweisen würde. Hier sollen nur zwei Punkte hervorgehoben werden: Zunächst ist die Verwendung von Glas gemäß den oben auseinandergesetzten Gründen unzweckmäßig. Ferner habe ich mich nicht entschließen können auf die Vereinfachung einzugehen, weil zu befürchten stand, daß die Fehler größer werden würden als bisher. Es ist anzunehmen, daß bei jeder Bestimmung während des Abkühlens Tropfen verschiedener Größe und Anzahl im Kühlrohr sitzen bleiben und das Ergebnis verschieden beeinflussen. Um diesen Fehler zu beseitigen habe ich eben nachträglich eine leichter siedende Flüssigkeit angewendet, welche die im Kochkolben befindlichen Wasserdämpfe mit Gewalt übertreibt und eine Verdichtung an den Kühlerwänden möglichst verhindert. Man vergl. weiter unten.

<sup>3)</sup> Man vergleiche die kritische Besprechung dieses Verfahrens, Wochenschrift für Brauerei Nr. 37 1907: Eine schnelle Methode für die Bestimmung der Feuchtigkeit im Getreide.

6. Hier ist wohl der Ort, mit einigen Worten auf einen Vorwurf einzugehen, den man meinem Verfahren der Wasserbestimmung im Getreide und im Mehl gemacht hat, daß nämlich bei den angewendeten Temperaturen bereits eine Zersetzung von Eiweißstoffen erfolgt. Die Tatsache an sich ist richtig; aber es ergibt sich bei der Verwendung einer niedrigen Temperatur, daß die Wasserbestimmung entweder überhaupt nicht auszuführen ist oder so viel Zeit in Anspruch nimmt, daß die Methode jeden Wert für die Praxis verliert. Getreide mit 12,37% Wassergehalt gab, bei 150° in Petroleum erhitzt, in mehreren Fällen

nach 1 Stunde	7,3%
„ 2 Stunden	8,8%
„ 3 „	9,2%

Also selbst nach 3 Stunden sind bei einer Temperatur, welche bereits Zersetzungen der Eiweißstoffe verursacht, noch ca. 3% Wasser zu wenig übergegangen. Die Schnelligkeit der Bestimmung bei ausreichender Richtigkeit war aber gerade die Aufgabe, welche sich mir immer wieder bei meiner Tätigkeit als Vorsteher des Versuchs-Kornhauses aufdrängte, und diese Aufgabe läßt sich nur durch Anwendung hoher Temperaturen und zuverlässige Festlegung geeigneter Vorschriften durchführen. Die letzteren mußten so ausgearbeitet werden, daß die erhaltenen Wassermengen genau den analytischen Bestimmungen entsprechen; ebensoviel Wasser wie durch Zersetzung entsteht, bleibt nach Beendigung des Versuches im Kochkolben und im Kühler zurück.

Dieser Standpunkt ist allerdings, rein analytisch betrachtet, nicht zufriedenstellend; für den Praktiker, und auch in vielen Fällen im Laboratorium, ist man jedoch zufrieden, wenn auf irgend eine Weise schnell ein genügend richtiges Ergebnis erhalten wird. Diesen Standpunkt haben auch Brown und Duvel vertreten und unbekümmert um die etwaige Zersetzung des Materials die Temperaturen so hoch gesteigert, daß auch ohne nachfolgendes Übertreiben der Wasserreste durch eine leichtsiedende Flüssigkeit ein richtiges Ergebnis erhalten wird. Besser wäre es natürlich, wenn man eine Flüssigkeit fände, welche bei 180—190° siedet, billig ist und keine chemische Einwirkung auf das Getreide ausübt.

7. Dr. Wilh. Thörner hat in seiner Abhandlung: „Schnell auszuführende Bestimmungen des Wassergehaltes in Nahrungs- und Genußmitteln und vielen anderen Stoffen“ (diese Z. 21, 148 [1908]) eine ganze Reihe von Versuchen angestellt mit sehr verschiedenen Materialien, und zum größten Teile eine gute Übereinstimmung mit der analytischen Methode erhalten. Er erhitzt in Petroleum bei 160—180°. Wenn abweichende Werte gefunden wurden, handelte es sich meistens um eine Zersetzung des Materials, wobei neues Wasser gebildet wird. In diesen Fällen bleibt natürlich nichts anderes übrig, als die geeigneten Temperaturen und die Zeitdauer ihrer Einwirkung genau zu bestimmen und in Vorschriften festzulegen. In der von Thörner gegebenen Abbildung steht übrigens das Quecksilbergefaß des Thermometers dicht unter der Einmündung in das Übergangsrohr. Die oben angegebenen Temperaturen werden sich aber doch wohl auf die Temperatur in der Flüssigkeit beziehen!

Eine wichtige Neuerung hat Thörner insofern eingeführt, daß er den Kühler fortläßt und das Meßgefäß selbst kühlt. Die Abkühlung ist nicht so wirkungsvoll wie beim gewöhnlichen Verfahren, infolgedessen muß fließendes Wasser verwendet werden. Dadurch verliert der Apparat aber eine besonders für Versuche in Fabrikbetrieben sehr schätzbare Eigenschaft, nämlich seine Beweglichkeit!

Bei diesem Verfahren, welches später auch von Gray auf die in § 4 erwähnte eigenartige Weise verwendet worden ist, fallen die Fehler wenigstens zum Teil fort, welche durch das Anhaften von Wassertropfen im Kühler auftreten.

Diese Neuerung war für mich deshalb von Wichtigkeit, weil die Bedenken, welche ich oben bezüglich der Methode von Brown und Duvel äußerte, weniger schwer ins Gewicht fallen mußten. Infolgedessen habe ich die Methode für Gerste und Malz probiert. Zu meinem großen Bedauern habe ich bisher keine zufriedenstellenden Zahlen erhalten. Außerdem setzte sich in den oberen Teilen des Kochkolbens und im Übergangsrohr ziemlich reichlich Wasser ab, wodurch einerseits die Ergebnisse beeinflusst werden, andererseits eine gute Reinigung, besonders der inneren Deckelseite erforderlich wird, was beim alten Verfahren nicht nötig ist. Aber das Verfahren soll noch weiter geprüft werden.

8. Carl G. Schwalbe hat in dieser Zeitschrift (21, 1321 [1908]) eine „Bestimmung des Wassergehalts von Cellulosematerialien“ beschrieben. Infolge ungünstiger Erfahrungen mit Glasgefäßen verwendete er, wie oben erwähnt, Metall, und zwar eine kupferne Retorte mit Helm und Übergangsrohr, welches wie bei Thörner ohne Verwendung eines Kühlers in das Meßgefäß reicht; dieses wird gekühlt. Schwalbe macht in seiner Abhandlung u. a. folgende Bemerkung: „Versuche zur Wasserbestimmung durch Destillation mit Kohlenwasserstoffen sind schon öfters beschrieben worden. So habe ich zufällig in Dresden das Hoffman-Schultze'sche\*) Verfahren der Wasserbestimmung in Getreide in Anwendung gesehen. Die für diesen Zweck erforderliche komplizierte Apparatur konnte mich zu einer Änderung der unten beschriebenen einfachen Versuchsanordnung nicht veranlassen.“ Insofern die Thörner'sche Kühlmethode verwendet wird, hat Schwalbe recht, wenn er sein Verfahren als einfacher erklärt. Aber der Apparat wird unbeweglich, wie bereits erwähnt, wodurch er für die Praxis an Wert erheblich einbüßt. Im übrigen gelten die Bemerkungen bezüglich Markusson.

Als Arbeitsflüssigkeit wird Petroleum verwendet; die Mengen desselben sind sehr groß, weil die Cellulose sehr voluminös ist.

9. Welche Unannehmlichkeiten voluminöse und leicht zersetzliche Materialien verursachen, habe ich beim Hopfen erfahren, welcher der Wasserbestimmung überhaupt große Schwierigkeiten entgegengesetzt. Infolge seiner leichten Zersetzlichkeit mußte der wirkliche Wassergehalt durch Trocknung im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur festge-

\*) Hiermit ist der Verfasser und einer seiner früheren Assistenten gemeint.

stellt werden, was übrigens auch nicht ganz einwandfrei ist, aber doch brauchbare Ergebnisse liefert. Diese Bestimmung dauerte bei Verwendung von Schwefelsäure fast drei Wochen, bei Verwendung von Phosphorpentoxyd länger als zwei Wochen. Natürlich mußten die Trockenmittel während des Versuchs mehrmals erneuert werden. Dann wurde festgestellt, daß diese Bestimmung mit derjenigen im Trockenschrank übereinstimmt, wenn 10 g Hopfen 4 Stunden bei 80° erwärmt werden.

Nun war man in der Lage, die Ermittlung des Wassergehalts mit dem neuen Wasserbestimmer durch diejenige im Trockenschrank zu kontrollieren. Der Hopfen ist so voluminös, daß mit den bisher verwendeten Gefäßen, deren Inhalt 1 $\frac{1}{4}$  l beträgt, nur 25 g angewendet werden können. Die hierbei auftretenden Fehlerprozent vervierfachen sich also, und damit erlangt man keine genügende Genauigkeit. Verwendet man zerrissenen Hopfen, der mit einer Art Fleischhackmaschine zerkleinert worden ist, dann lassen sich bequem 50 g verwenden. Herr Dr. H i n r i c h s hat hier folgende Methode ausgearbeitet: 50 g zerrissener Hopfen werden mit 400 ccm Terpentinöl und 100 ccm Toluol versetzt und mit mäßiger Flamme eines Bunsenbrenners auf 145—148° erhitzt, wobei die Birne des Meßgefäßes sich ungefähr zu  $\frac{3}{4}$  füllt. Dabei erhielt man mit einem bestimmten Hopfen folgende Zahlen:

	Wasser %
im Vakuum über Phosphorpentoxyd	8,95; 8,80
im Trockenschrank bei 80° . . . .	8,82; 8,76
die neue Methode gab	8,8; 8,8; 8,6; 8,8

In einem angefeuchteten Hopfen wurden gefunden: Nach der neuen Methode 24,6; 24,4; 24,8; 24,8; 24,6; 24,4; 24,6% Wasser.

Im Trockenschrank 24,33; 24,40; 24,33; 24,50% Wasser.

Die Übereinstimmung der nach den verschiedenen Methoden erhaltenen Werte ist also völlig ausreichend.

Es dürfte nicht viel Substanzen geben, welche den Wert der Destillationsmethode in ein so außerordentlich günstiges Licht stellen. Vergewärtigt man sich, daß die Erhitzung des Hopfens im Trockenschrank bei 80° in 4 Stunden auch nur eine empirische Methode ist, daß die eigentliche analytische Methode 2—3 Wochen erfordert, vergewärtigt man sich ferner, daß der Hopfen ein ziemlich teures Material ist (1 kg davon kostet bei guter Beschaffenheit 1 M und mehr), so wird man leicht einsehen, daß die neue Wasserbestimmungsmethode, welche von Laien in knapp 15 Minuten ausgeführt werden kann, für den Praktiker von einem erheblichen Werte ist.

10. Von anderen Stoffen, welche nach der Destillationsmethode unter Zusatz einer indifferenten Flüssigkeit auf ihren Wassergehalt untersucht wurden, ist als einer der wichtigsten, die es überhaupt gibt, die Braunkohle zu nennen. Das Verfahren ist von E. G r ä f e unter Zusatz von Petroleum oder Solaröl ausgearbeitet und in der Zeitschrift „Braunkohle“ 1906, 581, veröffentlicht worden.

11. Es liegt nahe, Getreide und andere Körper in Flüssigkeiten zu erhitzen, welche bei den angewendeten Temperaturen keine Zersetzung zeigen,

und das Wasser durch den Gewichtsverlust zu bestimmen. Auch hier wird der Grundgedanke verwertet, das Material nicht direkt in gut leitenden Gefäßen zu erhitzen, sondern es vor dem Anbrennen durch geeignete Flüssigkeiten zu schützen; die angewendeten Öle dienen eben als Schutzmittel. Eine solche Methode hat P. P e t i t ausgearbeitet und darüber in einer Sitzung auf dem zweiten internationalen Kongreß für Zucker- und Gärungsindustrie berichtet<sup>5)</sup>. Die Einzelheiten der Methode sind aus den Auszugsberichten nicht zu erkennen, so z. B. nicht ob das angewendete Paraffin fest oder flüssig ist. Zunächst ist gegen diese Methode einzuwenden, daß Paraffin bei den angewendeten Temperaturen keineswegs ein unveränderliches Mittel ist. Viel eher würde ich empfehlen, Körper wie Phenanthren u. dgl., vielleicht auch leicht schmelzbare Legierungen zu verwenden, welche eine unveränderliche Zusammensetzung haben. Abgesehen von dieser in ihrer Größe jedenfalls sehr abwechselnden Fehlerquelle fehlt der vorliegenden Methode eine Annehmlichkeit, welche die Destillationsmethode für den Praktiker besonders wertvoll macht. Diese Annehmlichkeit besteht darin, daß man ganz einfache Hand- oder Küchenwagen benutzen kann. Sobald Wägungsmethoden angewendet werden, ist selbst bei einer Substanzmenge von 100 g eine Präzisionswaage erforderlich.

Durch eine einfache Rechnung läßt sich zeigen, daß die Wägungen bei der Methode von P e t i t 30mal genauer ausgeführt werden müssen als bei der Destillationsmethode, wenn der Maximalfehler in beiden Fällen gleich groß sein soll.

Zwei weitere Übelstände bestehen darin, daß dem die Temperatur des Öls messenden Thermometer Öl anhaftet, welches in Rechnung gezogen werden muß, und daß zum Zwecke der Wägung die Abkühlung der heißen Masse abzuwarten ist. Die erwähnten 4 Fehlerquellen bilden keine Empfehlung für die vorgeschlagene Methode, und man wird also wohl vorläufig bei der Destillationsmethode bleiben.

Zum Schlusse gestatte ich mir noch folgende Bemerkung. Die zahlreichen Stoffe, deren Wassergehalt mit Hilfe der Destillationsmethode bestimmt wird, sind von sehr verschiedener Beschaffenheit, wie wir gesehen haben. Es ist daher durchaus nötig, daß jeder Körper nach einer ganz bestimmten Methode behandelt wird.

Da nun aber ganze Reihen von Stoffen sich ähnlich verhalten, so läßt sich glücklicherweise durchführen, daß man den Wassergehalt einer solchen Reihe von Stoffen nach ein und derselben Methode bestimmt. Ich stehe augenblicklich auf dem Standpunkte, daß man unter etwa 10 verschiedenen Vorschriften immer eine finden wird, welche für irgend einen beliebigen Körper geeignet ist.

## Chinas Eisenhütten.

Von FR. KRULL.

(Eingeg. d. 11./4. 1908.)

Das einzige bemerkenswerte Hüttenwerk Chinas, die 1891 vom Gouverneur der Provinz Hupeh

<sup>5)</sup> Man vgl. Wochenschrift für Brauerei 19, 92 (1908).