

## Schnellmethode zur Bestimmung des Wassergehaltes.

Von J. TAUSZ und H. RUMM, Karlsruhe.<sup>1)</sup>

(Eingeg. 9./9. 1925.)

Ein heute in der Praxis allgemein gebräuchliches Verfahren zur Bestimmung des Wassergehaltes ist die Destillationsmethode. Sie geht zurück auf J. F. Hoffmann<sup>2)</sup>. Am 22. 6. 1901 wurden dem Verein der Spiritusfabrikanten in Deutschland auf das von J. F. Hoffmann am Institut für Gärungsgewerbe ausgearbeitete „Verfahren zur Bestimmung des Wassergehaltes in festen Körpern und Flüssigkeiten“ folgende Patentansprüche (D. R. P. 130 295) genehmigt:

1. Verfahren zur Bestimmung des Wassergehaltes 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 Wasser 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, das zunächst nur für die Wasserbestimmung in Getreide ausersehen war, wurde bald auf alle Gebiete der Chemie übertragen. So hat z. B. Marcuss<sup>3)</sup> es als erster für Öle und Fette mit Erfolg angewendet. Die in Gebrauch befindlichen Apparaturen sind von verschiedenster Konstruktion und allmählich unter Verwertung aller Erfahrungstatsachen in einfache Form gekleidet worden. So wird bei den neueren Apparaturen von Aufhäuser<sup>4)</sup>, Liese<sup>5)</sup> oder Normann<sup>6)</sup> nicht nur eine gewöhnliche Destillation ausgeführt, sondern man arbeitet gleichzeitig mit Rückfluß, so daß die Destillationsflüssigkeit sich stets in einem Kreislauf befindet, während das Wasser sich im unteren Teil der Meßröhre sammelt. Als Destillationsflüssigkeiten dienen Petroleum, Xylol, Toluol und Benzol oder auch Mischungen derselben, also spezifisch leichtere Medien als Wasser. Sie lassen sich für viele Stoffe zur Wasserbestimmung gut verwenden, bei anderen gerade z. B. bei Getreide oder Mahlprodukten fällt die Verschiedenheit der spezifischen Gewichte zwischen dem zu untersuchenden Stoff und der Destillationsflüssigkeit zum Nachteil der Methode selbst aus. Der zu untersuchende Stoff sinkt infolge seines größeren spezifischen Gewichtes auf den Kolbenboden und kann bei direktem Erhitzen leicht an der Kolbenwand anbrennen. Es tritt dann eine Zersetzung ein, was sich in dem zu hoch gefundenen Wassergehalt bemerkbar macht. Noch unangenehmer ist Springen des Glaskolbens durch dieses Anbrennen, wodurch bei der leichten Brennbarkeit mancher Destillationsmittel leicht ein Laboratoriumsbrand entsteht. Als Schutz dagegen wurden Metallgefäße als Kochkolben vorgeschlagen, doch haben diese den Nachteil der Unübersicht-

lichkeit. J. F. Hoffmann<sup>7)</sup> hatte versucht, durch Zusatz hochsiedender und spezifisch schwererer Flüssigkeiten das Anbrennen des Getreides beim Destillieren des Wassers zu verhindern. Das Ergebnis der Versuche war jedoch nicht befriedigend, denn die Flüssigkeiten im Meßrohr zeigten eine völlig ungenügende Trennung. Er wählte infolgedessen einen Umweg, indem er das Wasser aus dem es schwer abgebenden Getreide durch eine „Arbeitsflüssigkeit“, Schmieröl, austrieb, und es mittels Terpentintoluolmischung überdestillierte. Hiermit ist jedoch, wie überhaupt bei Verwendung eines feuergefährlichen Destillationsmittels die Aufgabe nicht vollständig gelöst.

Wir versuchten daher die Destillationsmethode so auszubauen, daß die spezifisch leichten und feuergefährlichen Destillationsmittel durch ein spezifisch schwereres und nicht brennbares ersetzt werden. Wir führten die Bestimmung zunächst nach der üblichen Art der Destillation aus, konnten jedoch keine befriedigenden Ergebnisse erhalten. Erst nach der Wahl eines geeigneten Stoffes, den wir in Tetrachloräthan fanden, und unter besonderer Anordnung der Apparatur gelangten wir zum Ziel. Die Apparatur besteht aus einem 300-ccm-Kochkolben, einem Destillationsrohr mit Kühler und einem Auffanggefäß mit Meß- und Niveauröhr. Der Apparat kann durch die Firma Gundelach, Hohlglashütte, Gehlberg (Thüringen) bezogen werden.

Der Kochkolben hat einen Schliff, auf den das Destillationsrohr aufgesetzt ist. Der aufsteigende Ast hat drei kugelförmige Erweiterungen, die zu einem Drittel mit Glasperlen angefüllt sind. Hierdurch wird Zurücktropfen des einmal durch Kochen ausgetriebenen und an den Wandungen des oberen Rohrteiles niedergeschlagenen Wassers in den Kolben verhindert und gleichzeitig eine fraktionierte Destillation erreicht. Es kann also bei solchen Substanzen, die ihr Wasser schwer abgeben, statt gleich mit der Destillation zu beginnen, vollständiges Austreiben des Wassers durch längeres Kochen geschehen.

Der absteigende Ast des Rohres verläuft nach einer halbkreisförmigen Biegung parallel zum aufsteigenden Teil, trägt einen Kühler und ist am Ende in eine Capillare ausgezogen. Eben durch diese capillare verengte Ausflußöffnung wird neben scharfer Kühlung eine vollständige Trennung der kondensierten Flüssigkeiten in Tetrachloräthan und Wasser noch im Destillationsrohr erreicht, so daß beide bereits in Schichten getrennt aus der Capillare, die etwa 3–4 cm in die Auffangröhre hineinragt, abtropfen.

Der Apparat ist ähnlich dem von J. Tausz für die Benzolbestimmung in Leuchtgas<sup>8)</sup> verwandten.

Das am oberen Ende mit einem Schliff versehene Auffangrohr ist mit dem Niveauröhr durch einen Capillarschlauch verbunden, an dem ein Ablaufhahn angebracht ist. Zur besseren Beweglichkeit der Apparatur haben wir, trotz der allmählich eintretenden Quellung des in Berührung mit Tetrachloräthan befindlichen Schlauches, eine Schlauchverbindung gewählt, da bei vollständiger Entleerung der Auffangapparatur nach dem Gebrauch, was wohl stets geschehen wird, der Schlauch unbeschränkt verwendungsfähig bleibt.

Als Meßgefäß dient eine auf den Schliff des Auffangrohres aufzusetzende Capillarröhre, mit drei je 0,5 ccm fassenden Erweiterungen. Der capillare Teil faßt ebenfalls 0,5 ccm und ist in  $\frac{1}{100}$  ccm eingeteilt. Es kann somit eine Wassermenge bis 2 ccm und zwar mit einer Genauigkeit auf  $\frac{2}{1000}$  ccm bequem abgelesen werden. Gegenüber den bisherigen Methoden bedeutet die bequeme und genaue Ablesbarkeit einen weiteren Vorzug.

### Ausführung.

Eine entsprechende Menge des zu untersuchenden mit Tetrachloräthan nicht reagierenden Stoffes wird in den

<sup>1)</sup> Mitt. a. d. Chem. Techn. Inst. d. Techn. Hochschule Karlsruhe.

<sup>2)</sup> Wechschr. Brauerei 19, 301 [1902]; Z. ang. Ch. 15, 1193 [1902]; Z. ang. Ch. 21, 2095 [1908].

<sup>3)</sup> Mitt. d. Kgl. Materialprüfungsamtes 1904, 48; 1905, 58.

<sup>4)</sup> Z. ang. Ch. 36, 197 [1923]; Ch.-Ztg. 46, 1149 [1922].

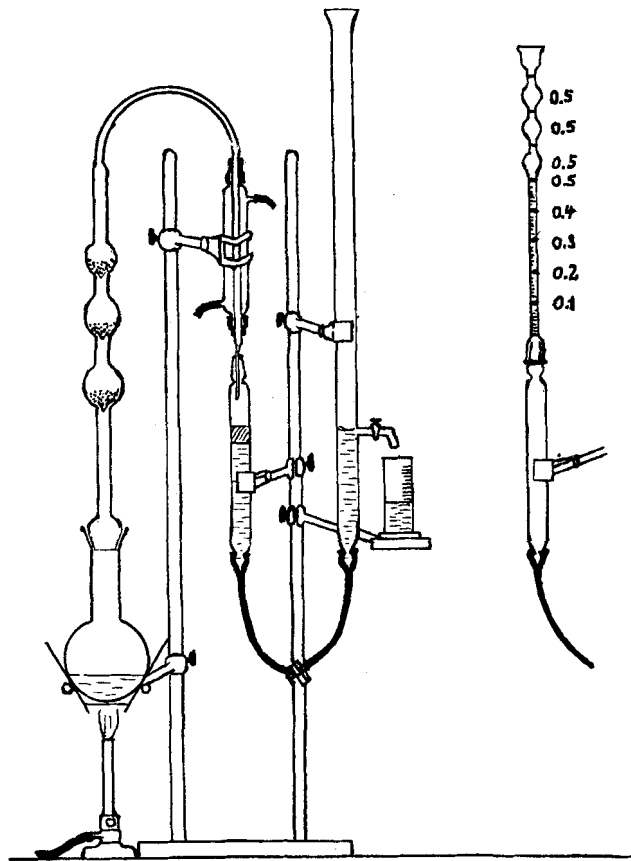
<sup>5)</sup> Ch.-Ztg. 47, 438 [1923].

<sup>6)</sup> Z. ang. Ch. 36, 519 [1923]; 38, 380 [1925].

<sup>7)</sup> Z. ang. Ch. 21, 2095 [1908].

<sup>8)</sup> Mitt. d. chem. techn. Inst. d. Techn. Hochschule Karlsruhe, Erdölforsch.-Lab., Heft 1. Verlag Knapp, Halle a. S.

trockenen Kochkolben eingewogen. Nach Zufügen von Siedesteinchen und etwa 100 ccm Tetrachloräthan wird der auf einen Babotrichter gesetzte Kolben mit dem Destillationsrohr verbunden und der Inhalt bei kleiner Flamme zum Sieden erhitzt. Das vorhandene Wasser destilliert jetzt in den oberen Teil der Röhre. Nach völliger Austreibung des Wassers aus der Substanz wird es bei stärkerer Flamme mit dem überdestillierenden Tetrachloräthan übergetrieben. Hierbei ist zu beachten, daß die Destillation sehr langsam vor sich gehen muß, um eine Trübung des mit übergehenden Tetrachloräthans zu vermeiden. Erst nachdem fast alles Wasser überdestilliert ist, wird stärker er-



hitzt, um die letzten kleinen Reste des noch in dem absteigenden Teil der Röhre befindlichen Wassers durch Nachdestillieren von Tetrachloräthan zu entfernen, wobei eine leichte Trübung entsteht. Ist das abtropfende Destillat wieder vollkommen klar, so ist die Destillation beendet. Im allgemeinen ist die Destillation selbst in 5–10 Minuten erledigt.

Das Auffanggefäß mit Niveauröhr ist zur Aufnahme des Destillates vor Beginn der Destillation bis zur Hahnhöhe mit Tetrachloräthan gefüllt. Als zweckmäßig hat es sich erwiesen, die Auffangröhre vollständig mit Tetrachloräthan zu bespülen, um ein eventuell späteres Anhaften von Wasser an den Wandungen zu verhindern. Zu Beginn der Destillation wird der Ablaufhahn geöffnet und das ablaufende Destillationsmittel in einem Gefäß aufgefangen. Das Wasser sammelt sich als spezifisch leichtere Flüssigkeit in dem Auffangrohr über dem Tetrachloräthan an.

Obwohl hier nur eine gewöhnliche Destillation vor sich geht, wird doch das Wasser so rasch übergetrieben, daß bis zur vollständigen Entwässerung 30 bis höchstens 40 ccm Tetrachloräthan überdestilliert zu werden brauchen. Nach beendeter Destillation wird der Schließ der Meßcapillare mit Tetrachloräthan angefeuchtet und diese auf das Auffanggefäß aufgesetzt. Durch Zugießen von Tetrachloräthan bei geschlossenem Hahn in die Niveauröhre oder durch Heben und Senken derselben, wird das Wasser langsam in die Meßröhre hinaufgetrieben und kann nach genauer Einstellung bequemstens abgelesen werden.

Um die Apparatur sofort für die nächste Bestimmung verwenden zu können, wird nach dem Abquetschen der Schlauchverbindung mit einem Quetschhahn das capillare Meßrohr unter Aufdrücken des Daumens auf den Einguß von der Auffang-

röhre abgenommen, entleert und gereinigt. Auffanggefäß und Niveauröhr werden bis zur Hahnhöhe entleert.

Das in Gebrauch gewesene Tetrachloräthan wird gesammelt und durch Destillation in unserer Apparatur regeneriert. Es bleibt nach der Entfernung von anwesendem Wasser stets für die Bestimmungen wieder verwendungsfähig. Hat man frisches Tetrachloräthan, so empfiehlt es sich, dasselbe vor Gebrauch einmal zu destillieren, um es von etwa vorhandenen Wasser Spuren zu befreien.

Im folgenden bringen wir einige nach unserer Methode erhaltene Ergebnisse im Vergleich mit den bei 105° durch Trocknung im Trockenschrank erhaltenen Werten.

Die nach der Destillationsmethode erhaltenen Werte zeigen, trotzdem die Wägung mittels einer gewöhnlichen Wage vorgenommen wurde, eine gute Übereinstimmung untereinander. Bei einem anderen Versuch, bei dem zu wasserfreiem Tetrachloräthan je 1 ccm destilliertes Wasser zugegeben war, fanden wir in dem einen 0,995, in dem anderen Fall 0,996 ccm wieder. Die Vergleichswerte z. B. der Mehle, die alle etwa 0,6 % niedriger liegen, beweisen die unvollkommene Entfernung des Wassers aus

Substanz	Destillationsmethode Wasser in %	Trockenmethode Wasser in %
Weizenmehl . . . . .	12,60 12,71	12,21 12,27
Roggenmehl . . . . .	13,38 13,47	12,87 12,95
Grahammehl . . . . .	12,69 12,77	12,20 12,20
Verdorb. Weizenmehl . .	16,00 16,00	15,44 15,17
Weißbrot (Krumme) . .	47,75 47,95	47,30 46,30
Gerste . . . . .	14,83 15,26	14,97 15,11
Weizen . . . . .	16,14 16,10	15,94
Grünkern . . . . .	11,54 11,30	11,54 11,44
Maisgrieß . . . . .	14,30 14,17	14,50 14,28
Linsen . . . . .	12,92 12,75	12,74 12,85
Kakao . . . . .	9,30 9,57	9,26 9,29
Butter . . . . .	15,60 15,67	15,44 15,43
Rohpetroleum . . . . .	19,36 19,50	
Kukersit (estländ. Ölschief.)	2,52 2,54	1,75 1,70

schwer Wasser abgebenden Substanzen bei der Trocknung im Trockenschrank. Die Differenz zwischen beiden Werten, d. h. das fehlende Wasser, wurde mit unserer Methode nachgewiesen, wie z. B. folgender Versuch zeigt: Bei Kukersit wurden im Trockenschrank nur 1,75 % Wasser gefunden. Nach Einbringen des Trockengutes unter möglichstem Luftabschluß in den Destillationskolben wurde es der Destillation mit Tetrachloräthan unterworfen. Hierbei wurden noch 0,65 % Wasser gefunden. Also berechnet sich der Wassergehalt aus  $1,75\% + 0,65\% = 2,40\%$  Wasser, im Vergleich zu dem direkt mit der Destillationsmethode erhaltenen Wert von 2,53 % in guter Übereinstimmung. Die Versuchsdauer der einzelnen Bestimmungen beträgt je nach Substanz  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{3}{4}$  Stunden. Bei Getreidekörnern z. B. ist zur Austreibung sämtlichen Wassers vor der Destillation ein  $\frac{1}{2}$ stündiges Kochen nötig.

[A. 183.]