

Zeitschrift

für

Untersuchung der Lebensmittel

Heft 6.

Juni 1927.

Band 53.

Über die Bestimmung des Wassers in organischen Substanzen mit Hilfe von Calciumcarbid.

Von

Dr. A. Cantzler und Dr. S. Rothschild.

Mitteilung aus dem Städtischen Untersuchungsamt Mannheim.

[Eingegangen am 29. Januar 1927.]

Die Bestimmung des Wassers in organischen Substanzen stößt auf eine Reihe von Schwierigkeiten, die vergleichbare Ergebnisse in Frage stellen. Die Methoden zur Gewinnung genauer und wirklich einwandfreier Ergebnisse sind meist zeitraubend und umständlich, sodaß sie eine allgemeinere Verwendung in der Praxis nicht finden können. Es wurde daher das infolge seiner Einfachheit und schnellen Durchführbarkeit bereits mehrfach vorgeschlagene Verfahren mit Hilfe von Calciumcarbid den Wassergehalt in organischen, leicht zersetzlichen Substanzen zu bestimmen, einer eingehenden Prüfung unterzogen. Ehe die Versuche und der hierzu konstruierte Apparat näher besprochen werden, sei eine Zusammenstellung der verschiedenen zur Bestimmung des Wassers sonst angewandten Methoden in Kürze angeführt¹⁾.

Die einfachste Methode besteht darin, daß die Substanz in einem Wasser- oder Lufttrockenschrank einige Zeit in einem geeigneten offenen Schälchen auf 100 bis 110° erwärmt und sodann aus dem Gewichtsverlust der Wassergehalt berechnet wird. Um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, muß die Art der Apparate und des Erhitzens sowie auch die Erhitzungsdauer stets genau eingehalten werden. Es sei nur an die verschiedene Konstruktion der Trockenschränke von Herzfeld, Gerlach, Soxhlet, Sidersky und den für die Extraktbestimmung im Wein vorgeschriebenen Trockenschrank erinnert. Die Ergebnisse hängen von einer Reihe von Bedingungen ab, z. B. ob die Bestimmung des Wassers im Wasser- oder Lufttrockenschrank bei 98 oder 105 oder 110° vorgenommen wird. Auch die Ventilation des Schrankes spielt eine bedeutende Rolle. In schlecht ventilierten Schränken entsteht bald ein Gleichgewicht zwischen der mit Feuchtigkeit gesättigten Luft und der Substanz, sodaß eine weitere Abgabe von Feuchtigkeit aufhört. Die Methoden im Wasser- oder Lufttrockenschrank liefern in vielen Fällen für praktische Zwecke genügend brauchbare Ergebnisse, versagen jedoch bei einer Reihe von Substanzen. Viele Stoffe verlieren bekanntlich bei der Erwärmung neben Wasser noch andere flüchtige Substanzen; andere Stoffe werden durch den Sauerstoff der Luft oxydiert, wieder andere ziehen Kohlensäure an; schließlich ist auch bei manchen Substanzen eine ziemlich lange Erhitzungsdauer erforderlich, um die letzten Reste Wasser zu entfernen.

¹⁾ Vergl. G. H. Hundly und J. H. Coste, Journ. Soc. Chem. Ind. 1913, 32, 62.

Man kann die Wasserbestimmungen durch Trocknung verbessern, indem man z. B. in einem indifferenten Gase, wie in Stickstoff, oder auch im Vakuum trocknet. Die Methode der Vakuumtrocknung gibt in den meisten Fällen durchaus einwandfreie Ergebnisse, da die Substanzen die letzten Spuren Wasser schon bei mäßiger Erwärmung auf 60 bis 70° in kurzer Zeit verlieren. Auch ohne Erwärmung kann man durch einfaches längeres Stehenlassen bei Gegenwart eines geeigneten Trocknsmittels, wie Chlorcalcium oder besser Phosphorpentoxyd, das Wasser entfernen, was besonders bei der Untersuchung von Substanzen, die in der Hitze zersetzlich sind, von Bedeutung ist. Bei Stoffen, wie Gewürzen, die reich an leicht flüchtigen Substanzen sind, ist aber auch die Vakuummethode nicht anwendbar.

Mitchell¹⁾ untersuchte die Übereinstimmung von jeweils 2 Bestimmungen bei einer und derselben Substanz in drei verschiedenen Trockenschranktypen, und zwar im Vakuumtrockenschrank, im elektrisch geheizten Trockenschrank und im üblichen Trockenschrank mit Wassermantel. Es zeigte sich hierbei, daß die Werte im Vakuumtrockenschrank und im elektrisch geheizten Schrank am besten übereinstimmen.

Wurde die Bestimmung von Proben einer und derselben Substanz an verschiedenen Tagen vorgenommen, so erwiesen sich die Werte im Vakuumtrockenschrank als sehr konstant, während die im Wassertrockenschrank gefundenen Werte erheblich schwankten, offensichtlich infolge des jeweiligen verschiedenen Feuchtigkeitsgehaltes der Luft an den verschiedenen Tagen.

Auch die Art der Abkühlung der Gefäße, in denen die Trocknung und Wägung vorgenommen wurde, beeinflussen die Ergebnisse. Mitchell trocknete in Wägegläsern Mehl im Vakuumtrockenschrank bei 98° und 50 mm Druck, worauf er die Proben in geschlossenen Wägegläsern in einen großen, mit 500 g Chlorcalcium gefüllten Exsiccator von 25 cm Durchmesser stellte. Nach 15 Minuten wurden die Wägegläser mit ihrem Inhalt gewogen; hierauf wurden zwei der Proben bedeckt und zwei Proben unbedeckt wieder in die Exsiccator gestellt. Zwei Proben blieben an der Luft stehen. Nach verschiedenen Zeiten wurden die Wägegläser wieder gewogen; die Ergebnisse zeigt die folgende Tabelle:

Tabelle 1. Gefundener Wassergehalt nach dem Stehen der Wägegläser.

Wägung nach	in bedecktem Zustand	in unbedecktem Zustand	an der Luft
$\frac{1}{4}$ Stde.	13,33; 13,35	13,26; 13,25	12,72; 12,51 %
$\frac{1}{2}$ Stde.	13,33; 13,35	12,76; 12,62	12,21; 11,91 "
1 Stde.	13,33; 13,35	11,68; 11,67	11,42; 10,99 "
2 Stdn.	13,33; 13,31	11,04; 11,00	10,67; 10,20 "

Hieraus ergibt sich, daß das Mehl auch im Exsiccator Feuchtigkeit aufnimmt, wenn die Wägegläser nicht verschlossen sind.

Skertchly²⁾ hat eine Zusammenstellung von einigen im Vakuum und im Lufttrockenschrank bei 100° getrockneten Substanzen gegeben:

Tabelle 2.

	Im Vakuum	Im Lufttrockenschrank
Mehl	12,23 % (24 Stdn.)	10,96 % (2 Stdn.)
Stärkemehl	15,72 " (24 Stdn.)	13,96 " (2 Stdn.)
Baumwolle	6,24 " (24 Stdn.)	6,16 " (2 Stdn.)
Seife	28,90 " (48 Stdn.)	27,93 " (15 Stdn.)

¹⁾ Journ. Ind. and Engin. Chem. 1925, 17, 180.

²⁾ Journ. Ind. and Engin. Chem. 1925, 17, 70.

Bei einer weiteren Erhitzung auf 100° im Lufttrockenschrank erhielt Skertchly keine weitere Gewichtsabnahme, vielmehr bei Ausdehnung über die oben angegebene Zeit hinaus wieder eine langsame Zunahme des Gewichtes. Im Vakuum dagegen war bei längerer Versuchsdauer, wie Tabelle 3 zeigt, noch eine langsame Abnahme festzustellen. So wurden z. B. bei Zwieback die in der folgenden Tabelle 3 angegebenen Werte gefunden:

Tabelle 3.

Zeit	Im Vakuum	Zeit	Im Lufttrockenschrank bei 100°
24 Stunden	7,39 %	2 Stunden	6,92 %
42 „	7,62 „	3 „	6,86 „
48 „	7,65 „	4 „	6,81 „

Bei einer anderen Gruppe von Methoden wird das Wasser direkt als solches bestimmt. Es wird z. B. ein trockener Luftstrom über die in einer Röhre erhitzte Substanz geführt und das Wasser in einem vorgelegten mit ätzkalkfreiem Chlorcalcium oder konc. Schwefelsäure oder Phosphorpentoxyd oder auch entwässertem Alaun gefülltem Wägeröhrchen absorbiert. Bei oxydierbaren Substanzen muß im Stickstoffstrom gearbeitet werden. Um die restlose Überführung des Wassers aus dem die Substanz enthaltenden Röhrchen zu erreichen, ist eine längere Versuchsdauer erforderlich, insbesondere, da die Temperatur nicht erheblich über 100° ohne Gefahr der Zersetzung der organischen Substanz gesteigert werden darf. Diese Methode erfordert Übung und genaue Einhaltung der richtigen Versuchsbedingungen, eine vorsichtige Regelung der Geschwindigkeit des Gasstromes, um eine vollkommene Absorption des Wassers in der Vorlage zu erreichen. Auch diese direkten Methoden sind nicht immer anwendbar, namentlich nicht bei Substanzen, die flüchtige Stoffe neben dem Wasser enthalten. Die flüchtigen Stoffe können im Wägerohr kondensiert oder von den vorgelegten Trocknungsmitteln absorbiert werden.

Ein anderes Verfahren zur direkten Bestimmung des Wassers beruht auf der Destillation der wasserhaltigen Substanz mit Flüssigkeiten, z. B. Toluol, die mit Wasserdämpfen flüchtig sind, sich jedoch nicht mit Wasser mischen und daher in der Vorlage das Wasser in getrennter Schicht abscheiden¹⁾. Ist die Vorlage in geeigneter Weise mit einer Skala versehen, so kann direkt die aus einer bestimmten Menge Substanz abgespaltene Wassermenge abgelesen werden. Die Methode arbeitet äußerst rasch und liefert sofort ablesbare Ergebnisse. Sie hat in der Praxis bei einer großen Zahl, besonders bei fettreichen Substanzen Eingang gefunden. Bei manchen Substanzen entsteht jedoch auch hier eine Fehlerquelle, indem dieselben beim Erhitzen neben Wasser auch noch andere Verbindungen abspalten, die gleichfalls überdestillieren und sich nicht in den angewandten Destillationsflüssigkeiten lösen, sondern sich mit dem Wasser abscheiden. Man erhält dann zu hohe Werte. Ferner sind zur Erreichung genügender Genauigkeit verhältnismäßig große Substanzmengen anzuwenden.

Die letzte Gruppe von Wasserbestimmungs-Methoden beruht darauf, daß manche Elemente oder Verbindungen bei der Mischung mit feuchten Substanzen größere Mengen Gas entwickeln. Man kann diese Gasmenge entweder direkt volumetrisch oder gewichtsanalytisch bestimmen, letzteres, indem man

¹⁾ Vergl. Mai und Rheinberger, Diese Zeitschrift 1910, 20, 432.

das Reaktionsgefäß vor und nach dem Versuch wägt und durch diese Differenzbestimmung das Gewicht des entwichenen Gases erhält. Aus der Gasmenge kann man dann den Feuchtigkeitsgehalt berechnen.

Allen und Jacobs¹⁾ bestimmten den Feuchtigkeitsgehalt von Petroleum und seinen Nebenprodukten durch Einbringen von fein geschnittenem Natrium und Messung des entwickelten Wasserstoffs. Bei der großen Energie, mit der die Reaktion zwischen Natrium und Wasser verläuft, kommt die Anwendung dieser Methode nur in beschränktem Maße für gewisse Stoffe, besonders Kohlenwasserstoffe, in Frage.

Günstiger erscheint die Anwendung der Magnesiumalkylhalogenverbindungen. Diese reagieren mit Wasser leicht, ungefährlich und quantitativ unter Entwicklung von Methan. Fehler werden hier eintreten, wenn Hydroxylgruppen oder andere organische Verbindungen in Reaktion treten können. Außerdem ist die Herstellung der Magnesiumverbindung zu umständlich.

Als weitere Verbindung, die sich mit Feuchtigkeit unter Gasentwicklung umzusetzen vermag, kommt Aluminiumcarbid, das bekanntlich mit Wasser Methan bildet, in Frage. Wie die durch uns angestellten Versuche ergaben, ist die Umsetzung jedoch zu träge, sodaß eine starke Erwärmung erforderlich wird. Am einfachsten ist die Anwendung von Calciumcarbid, das quantitativ unter Freiwerden von Acetylen mit feuchten Substanzen reagiert. Calciumcarbid wurde daher bereits mehrfach zur Feuchtigkeitsbestimmung vorgeschlagen und verwendet, zumal nur kurze Zeit mäßig erwärmt zu werden braucht und flüchtige Substanzen nicht verloren gehen; ferner ist eine Oxydation in der Acetylenatmosphäre ausgeschlossen. Die Reaktion verläuft außerordentlich rasch, sodaß die Bestimmung in kurzer Zeit beendet ist.

Die ersten Versuche zur Anwendung von Calciumcarbid zur Wasserbestimmung gehen auf H. A. Danne²⁾ zurück, der das entwickelte Acetylen volumetrisch bestimmte. Gleichfalls volumetrisch arbeitete später O. Masson³⁾, der den Feuchtigkeitsgehalt von Wolle ermittelte. Der volumetrischen Methode bedienten sich weiterhin zur Wasserbestimmung in Sprengstoffen P. V. Dupré⁴⁾, in Erdöl K. W. Roberts und A. Fraser⁵⁾, in Zucker T. Bonwetsch⁶⁾, in Sirup R. West⁷⁾, zur Bestimmung des Krystallwassergehaltes in Salzen J. Masson⁸⁾. In einer neueren eingehenden Arbeit beschreibt A. Jakowenko⁹⁾ ein gleichfalls auf volumetrischer Bestimmung des Acetylens beruhendes Verfahren; er bestimmte das Wasser in Mehl, Brot, Kakao, Butter, Desinfektionsmitteln, Mörtel sowie das Krystallwasser in Salzen. Die Gewichtsverlustmethode wandten an A. C. D. Rivett¹⁰⁾ bei Butter, F. H. Campbell¹¹⁾ bei Kaffee, Kakao, Tee und Kohle.

¹⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 1912, **31**, 863.

²⁾ Proc. Soc. Chem. Ind. of Victoria. 1900.

³⁾ Chem. News 1911, **103**, 37.

⁴⁾ Analyst 1906, **31**, 283.

⁵⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 1910, **29**, 197.

⁶⁾ Zentralbl. f. d. Zuckerind. 1921/22, **30**, 524.

⁷⁾ Chem. Zentralbl. 1916, I, 138.

⁸⁾ Journ. Chem. Soc., Transactions, 1910, **97**, 851.

⁹⁾ Diese Zeitschrift 1925, **49**, 260.

¹⁰⁾ Chem. News 1911, **104**, 261.

¹¹⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 1913, **32**, 67.

A. Korff-Petersen¹⁾ maß den Druck des bei der Mischung von feuchtem Mörtel und Carbid entstehenden Acetylen und konnte an einem entsprechend geeichten Manometer den Feuchtigkeitsgehalt des Mörtels direkt ablesen. E. R. Weaver²⁾ sowie Arm. Schulze³⁾ versuchten das entwickelte Acetylen colorimetrisch zu bestimmen. R. K. Newmann⁴⁾ erwärmte die feuchte Substanz und leitete den Wasserdampf über Calciumcarbid; das entstandene Acetylen wurde volumetrisch bestimmt.

Der eine von uns (Cantzler) ließ in seinem Institut vor Jahren bereits einen Apparat zur Bestimmung der Ausbeute des Calciumcarbids an Acetylen durch den Gewichtsverlust anfertigen. Da bei der Wertbestimmung von Calciumcarbid bekanntlich größere Auffanggefäße erforderlich sind, so hatte die Bestimmung mit diesem Apparat wesentliche Vorteile. Wir untersuchten nunmehr, ob dieser Apparat in verkleinerter Ausführung auch zur Bestimmung des Wassers mittels Calciumcarbids brauchbar ist.

Der Apparat (Fig. 1), der durch die Firma C. Desaga in Heidelberg bezogen werden kann, besteht aus einem Rundkölbchen a von 50 ccm Inhalt, in dessen Hals ein Aufsatz eingeschliffen ist. Der Aufsatz trägt eine Zuleitungsröhre b und ein Trockenröhrchen c. Das Trockenröhrchen ist mit einem eingeschliffenen Stöpsel verschlossen, an den die Ableitungsröhre d angeschmolzen ist.

Das Trockenröhrchen c wird mit gekörntem Calciumcarbid gefüllt: es ist zweckmäßig, in die Kugel des Röhrchens etwas Glaswolle einzulegen. Durch diese Trockenröhre c wird das in dem entweichenden Acetylen etwa noch spurenweise enthaltene Wasser zurückgehalten, indem es in Acetylen übergeführt wird. Die zu untersuchende Substanz wird in einer Menge von etwa 3 g in das trockene Kölbchen (a) eingewogen; hierauf wird ein kleines Becherrchen von etwa 5 ccm Inhalt (f) mit 5 g Calciumcarbid in den Apparat gestellt. Das Kölbchen (a) wird mit dem Aufsatz verschlossen, dessen Zuleitungs- und Ableitungsröhren mit Gummiverschlüssen (e und e') abgedichtet sind. Nach der Wägung des auf diese Weise zusammengestellten Apparates wird der Gummiverschluß (e) von der Ableitungsröhre (d) weggenommen und eine Chlorcalciumröhre (Fig. 2, l) vorgelegt, damit der Inhalt des Apparates vor der Luftfeuchtigkeit geschützt bleibt. Die Zuleitungsröhre (b) wird mit einem mit Chlorcalcium- und Natronkalk schichtweise gefüllten Trockenturm (g) und einer Waschflasche (h) mit konc. Schwefelsäure verbunden, um den später durchzuleitenden Luftstrom zu trocknen und in seiner Stärke genau beobachten zu können. Der hierzu benutzte Schlauch ist vorerst mit einem Quetschhahn (i) direkt vor der Einleitungsröhre (b) zu verschließen. Durch Bewegungen des Kölbchens (a) wird das mit Calciumcarbid gefüllte Becherrchen (f)

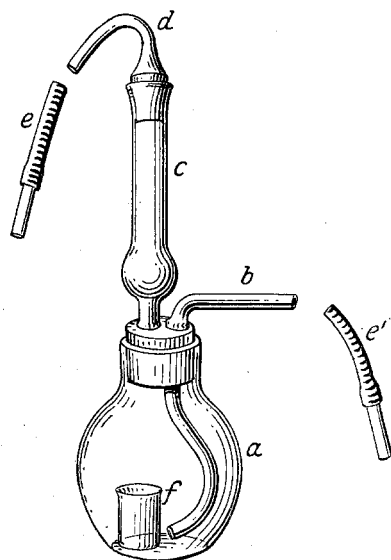


Fig. 1.

¹⁾ Zeitschr. f. Hygiene 1913, **75**, 236.

²⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. 1916, **38**, 352—361; Zeitschr. angew. Chem. 1916, **29**, II, 249.

³⁾ Journ. Chem. Soc. 1916, **110**, 845; Zeitschr. f. angew. Chem. **29**, I, 341.

⁴⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 1924, **43**, 285.

umgeworfen, um das Carbid durch weiteres geeignetes Bewegen des Kölbchens mit der Substanz zu mengen. Es beginnt sofort eine immer lebhafter werdende Acetylen-Gasentwicklung. Beim Nachlassen der Gasentwicklung nach einigen Minuten wird das Kölbchen in ein Toluolbad (k) gestellt, das nun langsam je nach Art der zu untersuchenden Substanz auf 60 bis 100° angeheizt wird. Statt Toluol können als Heizflüssigkeit auch, wie von Seubert¹⁾ vorgeschlagen wurde, Mischungen von Glycerin und Wasser dienen, die leicht auf die jeweils erforderliche Temperatur eingestellt werden können. Bei Stoffen, die leicht flüchtige Substanzen abgeben, z. B. bei Gewürzen, ist es zweckmäßig, nur höchstens auf 60° zu erwärmen und eher länger einwirken zu lassen. Nach genügender Einwirkungsdauer, im allgemeinen 1 Stunde, entfernt man das Toluolbad. Nach Abkühlung des Apparates öffnet man

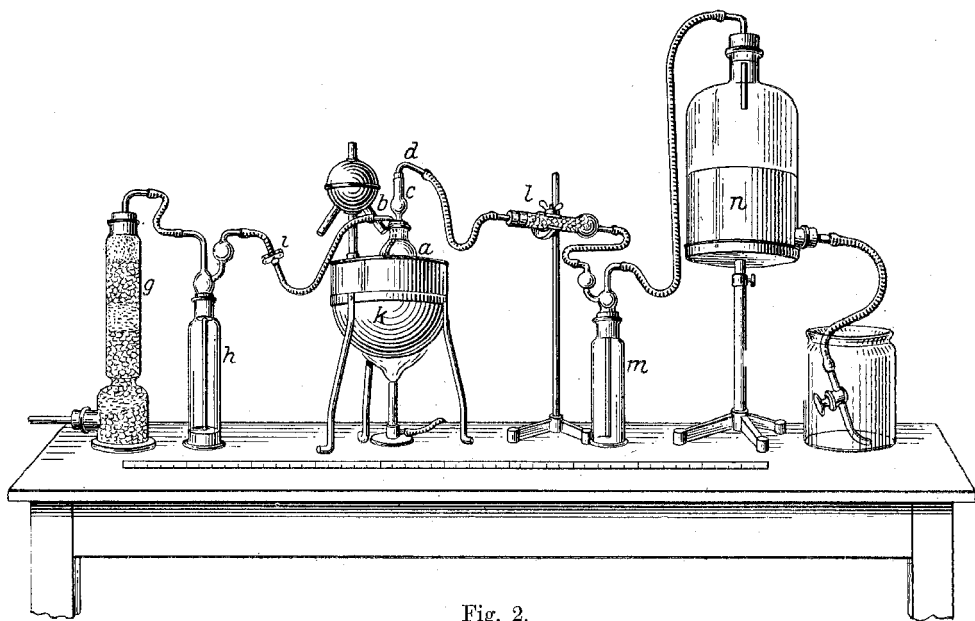
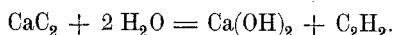


Fig. 2.

den Quetschhahn (i) vor der Zuleitungsröhre (b) und verbindet das vor der Ableitungsröhre (d) befindliche Chlorcalciumrohr (l) mit einer Waschflasche mit konc. Schwefelsäure (m) und einer Absaugevorrichtung (n), um mit einem langsamen Strom von trockener und kohlenstofffreier Luft das im Apparat enthaltene Acetylen zu entfernen. Die Dichtigkeit des ganzen Apparates ist daran zu erkennen, daß dieser Luftstrom in den Waschflaschen h und m in gleicher Stärke durchgeht. Bei Gewürzen und ähnlichen Substanzen mit flüchtigen Verbindungen muß ganz besonders darauf geachtet werden, daß das Durchleiten erst nach vorheriger Abkühlung vorgenommen wird, um eine Wegführung der flüchtigen Stoffe durch den Luftstrom zu vermeiden. Hierauf wird der Apparat (a b c d) wie vorher mit den Gummiverschlüssen (e und e' Fig. 1) verschlossen und wieder gewogen. Aus dem Gewichtsverlust wird der Wassergehalt berechnet und zwar nach der Formel:



¹⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, 223.

Hierbei ist jedoch ein Faktor zu berücksichtigen. Wägt man nämlich eine bestimmte Menge Wasser in Mischung mit geglühtem Sand oder Schwerspat ein und bestimmt das Wasser in dem angegebenen Apparat, so wird etwas zu wenig Wasser gefunden, was folgende Untersuchungen zeigen:

Tabelle 4.

Wasser gemischt mit	Eingewogene Wassermenge g	Gewichtsverlust (Acetylen) g	Wasser, berechnet nach der obigen Formel g	1 g Gewichts- verlust (Acetylen) ent- spricht Wasser g
Sand	0,778	0,5390	0,746	1,443
Schwerspat . .	0,526	0,3645	0,504	1,443

Nach der Reaktionsgleichung $\text{CaC}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{Ca(OH)}_2 + \text{C}_2\text{H}_2$ entsprechen 1 g Acetylen 1,385 g Wasser.

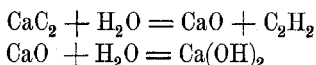
Auf Grund obiger Versuchsergebnisse kommen jedoch auf 1 g Gewichtsverlust 1,443 g Wasser; es entweicht demnach zu wenig Acetylen. Diese Beobachtung wurde auch von den anderen Bearbeitern des Carbidverfahrens gemacht.

Der Wert für diesen Faktor schwankte bei den verschiedenen Carbidsorten nur wenig; die von den einzelnen Autoren angegebenen Werte kommen sich recht nahe; es fanden: Campbell 1,435, R. P. Sunners 1,449, Rivett 1,432; wir fanden nach obigem 1,443.

Man suchte hierfür eine Reihe von Deutungen zu geben, die uns jedoch nicht befriedigen konnten. Masson und Rivett, die die Calciumcarbid-Methode volumetrisch angewendet haben, fanden gleichfalls ein geringeres Volumen Acetylen als einer eingewogenen Wassermenge entsprach. Sie äußerten die Ansicht, daß sich z. T. ein Polymeres des Acetylens bilde, wodurch dann ein kleineres Volumen an Gas entstehe. Da jedoch bei der Gewichtsverlust-Methode gleichfalls diese Differenz zu beobachten ist, kann die Bildung eines Polymeren nicht die Ursache sein. Freies Calciumoxyd, das einen Teil des Wassers binden könnte, ist im Carbid nicht enthalten. Die Verunreinigungen des Calciumcarbids, die durchschnittlich 6—8% betragen, bestehen im wesentlichen aus Carborundum und Eisen-silicid, sowie Kieselsäure. In Spuren können vorhanden sein: Schwefelcalcium und Phosphorcalcium. Durch die Anwesenheit der letzteren Verbindungen entsteht bei der Zersetzung mit Wasser allerdings neben Acetylen auch Schwefel- bzw. Phosphorwasserstoff. Auf das Versuchsergebnis kann jedoch die Bildung dieser Gase keinen Einfluß haben, da die Menge zu gering ist, durchschnittlich nur 0,03%. Bei einer Untersuchung mit Hilfe unserer Apparatur entstehen etwa 0,5 g Acetylen. Die darin enthaltenen Mengen Phosphor- bzw. Schwefelwasserstoff bleiben sonach außerhalb der Grenzen des mit der üblichen Analysenwaage Wägbaren, während die gefundene Differenz 20 mg und mehr ausmacht. Zuweilen wurde auch die Anwesenheit von Ammoniak in dem aus Calciumcarbid gewonnenen Acetylen festgestellt, jedoch gleichfalls nur in so geringen Mengen, daß nur ein qualitativer Nachweis mit Neßler's Reagens möglich war. Die Beeinflussung des Versuchsergebnisses durch solche Spuren von Verunreinigungen reicht bei weitem nicht aus, um eine so erhebliche Differenz, wie sie von uns einwandfrei gefunden wurde, zu erklären.

Auf Grund unser eingehenden Untersuchungen müssen wir annehmen, daß das Calciumhydroxyd selbst, das bei der Reaktion zwischen Carbid und Wasser gebildet wird, noch über den der Gleichung entsprechenden Wert hinaus geringe Mengen Wasser absorbiert.

Nach der Gleichung $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca(OH)}_2$ entsprechen 74 Gewichtsteile Calciumhydroxyd (Ca(OH)_2) 18 Teilen Wasser. In der Tat bindet das gebildete Calciumhydroxyd nicht nur das nach obiger Formel nötige Wasser, sondern 1,5 % Wasser mehr als der Gleichung entspricht, also 19,11 Teile. Hierüber hat auch schon in früheren Jahren Reuter¹⁾ berichtet. Bei der geringen Erwärmung auf höchstens 100° bleibt dieses Absorptionswasser gebunden. Übertragen wir diese Beobachtung auf unsere Reaktion Calciumcarbid + Wasser, so finden wir:



Es kommen danach auf 26 Gewichtsteile Acetylen 36 Gewichtsteile Wasser, in der Tat jedoch, da das Calciumhydroxyd Wasser absorbiert, 37,11 Gewichtsteile Wasser, d. h. auf ein Gewichtsteil Acetylen kommen 1,427 Teile Wasser statt 1,385 Teile Wasser. Der Wert von 1,427 stimmt mit großer Annäherung mit dem von den übrigen Autoren wie auch von uns in der oben angegebenen Weise gefundenen Faktor überein (Campbell 1,435, Rivett 1,432, R. S. Summers 1,449, Cantzler und Rothschild 1,443).

Ausführung der Versuche.

Um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, haben wir eine größere Menge Calciumcarbid hirsekorn groß gemahlen und in einer gut schließenden Schliff-Flasche aufbewahrt, wie dies auch Jakowenko vorgeschlagen hat. Man bestimmt dann in der angegebenen Weise den Faktor mit einer eingewogenen Menge Wasser, das in Sand, Schwerspat oder dergl. verteilt ist. Der Faktor blieb auch bei monatelangem Aufbewahren des Calciumcarbids konstant. Im folgenden seien nun die Versuchsergebnisse im einzelnen beschrieben:

Mehlprobe I. Calciumcarbid-Methode (Toluolbad 1½ Stdn. bei 105°).

Einwage	Gewichtsverlust (Acetylen)	Wassergehalt berechnet mit dem Faktor 1,443
3,4915 g	0,340 g	14,05 %
4,308 „	0,413 „	13,83 „

Daß die Carbidmethode mit der Vakuummethode vollkommen übereinstimmende Werte ergibt, zeigen auch die folgenden von Campbell für Kohle und Tee angegebenen Resultate:

	Carbid- methode	Vakuummethode (ohne Erhitzung)	Luft- trockenschrank
Kohle {	Probe S 10,96 %	11,12 %	10,59 %
	Probe M 15,51 „	15,42 „	15,06 „
			Vakuumtrocken- schrank bei 96°
Tee	6,54 „	6,31 „	5,95 %

¹⁾ Pharm. Rev. 23, 125. Chem. Zentralbl. 1905, I, 1550.

Dieselbe Mehlprobe I ergab im Vakuum-Trockenschrank (mit Phosphorpentoxyd):

Einwage	Gewichtsverlust	Wassergehalt
4,888 g	0,6845 g	14,0 %
4,115 „	0,5795 „	14,1 „

Die Bestimmung der Feuchtigkeit in den Mehlproben wurde in derselben Weise vorgenommen wie die oben angegebene Bestimmung des Faktors. Ungefähr 4 g Mehl wurden in ein Kölbchen eingewogen, sodann das Becherrchen mit 5 g Calciumcarbid zugegeben, der Apparat verschlossen und durch Schütteln das Becherrchen umgeworfen, sodaß das Calciumcarbid sich mit dem Mehl vermischte. Nach Aufhören der Gasentwicklung wurde das Toluolbad angeheizt und 1 bis 1 1/2 Stunde auf 90° erhitzt. Hierauf wurde trockene und kohlensäurefreie Luft durch den Apparat etwa 1/4 bis 1/2 Stunde langsam geleitet. Prüft man die so erhaltenen Werte auf ihre Übereinstimmung mit den üblichen Methoden zur Bestimmung der Feuchtigkeit im Mehl, so findet man eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit den im Vakuumtrockenschrank erhaltenen Ergebnissen, während die im Lufttrockenschrank vorgenommenen Bestimmungen niedrigere Werte ergaben.

Dieselbe Mehlprobe I, im Lufttrockenschrank getrocknet, ergab:

Einwage	Gewichtsverlust	Wassergehalt
3,223 g	0,4265 g	13,23 %
4,534 „	0,6050 „	13,34 „

Der Übereinkunft gemäß werden die Wasserbestimmungen bei Mehl wie auch bei den meisten anderen organischen Substanzen der Einfachheit halber im Lufttrockenschrank vorgenommen, obschon die so erhaltenen Werte weniger zuverlässig sind als die im Vakuumtrockenschrank erzielten. Um mit der Calciumcarbid-Methode sofort mit der Lufttrocknung vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, kann man einfach mit einem niedrigeren Faktor rechnen, und zwar mit dem Faktor, wie er sich aus der Gleichung $(\text{CaC}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{C}_2\text{H}_2)$ ergibt, nämlich 1,385.

Im folgenden sei nun eine Reihe von Versuchsergebnissen mit verschiedenen Substanzen angeführt. Da die Kontrollbestimmungen hierbei im Lufttrockenschranke ausgeführt wurden, gelangte zur Berechnung der niedrigere Faktor 1,385 zur Anwendung.

Substanz	Einwage g	Acetylen g	Wassergehalt	
			berechnet aus dem Acetylen %	im Lufttrocken- schrank bei 100° %
Malzkaffee, gemahlen . . {	2,143	0,161	10,4	10,4
	2,909	0,222	10,5	
Kartoffelmehl {	4,489	0,5225	16,1	16,1
	2,3415	0,2725	16,1	
Kakaopulver {	2,380	0,105	6,1	6,2
	3,6825	0,164	6,2	
Brot {	4,802	0,2425	7,0	6,9
	3,626	0,188	7,1	

Von besonderem Interesse erschien die Möglichkeit, mit Hilfe der Calciumcarbid-Methode den Wassergehalt von Gewürzen zu bestimmen, bei welchen ja fast sämtliche

übrigen Methoden versagen. Die Bestimmung des Wassers darin geschah bisher in der Weise¹⁾, daß man den durch zweistündige Erhitzung im Trockenschrank eintretenden Gewichtsverlust bestimmte. Es gehen hierbei jedoch nicht nur das Wasser, sondern auch sämtliche flüchtigen ätherischen Öle fort. Letztere werden in der Weise bestimmt, daß man durch Ätherextraktion die gesamten ätherischen Öle herauslöst und den nach Verdunsten des Äthers verbleibenden Rückstand (Ätherextrakt) auf 100° erhitzt. Aus dem Gewichtsverlust berechnet man die flüchtigen ätherischen Öle und zieht diesen Wert von der im Trockenschrank erhaltenen Gesamt-Summe von Wasser und flüchtigen ätherischen Ölen ab. Diese Methode ist äußerst zeitraubend und umständlich und schließt zahlreiche Fehlerquellen in sich. So werden z. B. die in den Gewürzen enthaltenen Fettstoffe durch die Erhitzung an offener Luft teilweise oxydiert, sodaß der Gewichtsverlust zu niedrig ausfällt. Bei Anwendung der Calciumcarbidmethode fallen diese Fehlerquellen vollständig fort. Wir fanden nach der

1. Calciumcarbidmethode.

Substanz	Einwage g	Acetylen g	Wasser %
Ingwer	2,2435	0,1545	9,53
	1,4535	0,098	9,33
Pfeffer	4,1585	0,255	8,49
	5,542	0,3425	8,55
Zimt	2,932	0,2175	10,27
	4,8265	0,3615	10,37

2. Nach der Extraktionsmethode in denselben Proben:

Substanz	Ein- wage g	Gewichtsverlust im Trocken- schrank %	Äther- extrakt %	Rück- stand %	Flüchtige Stoffe %	Wasser %
Ingwer	2	9,80	5,9	4,9	1	8,80
Pfeffer	2	8,68	—	—	1,1	7,58
Zimt	2	10,56	—	—	1,3	9,26

Man erhält somit nach der Extraktionsmethode, wie zu erwarten war, einen etwas niedrigeren Wert.

Es wurde nunmehr noch untersucht, ob vorhandene organische Säuren in den Untersuchungssubstanzen einen Einfluß auf das Versuchsergebnis haben könnten, dadurch daß sie auf das Calciumcarbid einwirkten. Hierzu wurde der Wassergehalt von Kartoffelmehl mit und ohne Zusatz von Weinsäure im Calciumcarbid-Apparate bestimmt. Es zeigte sich jedoch, daß der Säurezusatz ohne Einfluß auf die Ergebnisse war.

¹⁾ Vergl. Winton, Ogden und Mitchell, 22. Annual Report of the Connecticut Agricultural Experim. Station for 1898, 2, 184—217; diese Zeitschrift. 1899, 2, 939.

Tabelle 13.

Kartoffelmehl	Einwage		Acetylen	Wasser (Faktor 1,385)
	Kartoffelmehl g	Weinsäure g		
mit Weinsäure	4,074	0,199	0,461	15,6
ohne Weinsäure	3,799	—	0,429	15,3

Schließlich versuchten wir noch, an Stelle von Calciumcarbid Aluminiumcarbid zur Wasserbestimmung zu verwenden; wir fanden bei Mehl:

Einwage g	Methan g	Wasser	
		mit Aluminiumcarbid (105°) %	im Trockenschranke %
1,6985	0,063	8,54	} 13,3
3,8665	0,146	8,37	

Mit Aluminiumcarbid wurde also ein viel zu niedriger Wert gefunden. Es dürfte dies daher rühren, daß bei der angewandten Temperatur die Reaktion noch zu träge verläuft, sodaß nicht die gesamte im Mehl enthaltene Feuchtigkeit zur Umsetzung gelangt. Die Verwendung von Aluminiumcarbid kommt daher wenigstens bei organischen Substanzen nicht in Frage.

Zusammenfassung.

1. Die Bestimmung von Feuchtigkeit in organischen Substanzen mit Calciumcarbid liefert in einem geeigneten von uns vorgeschlagenen Apparat in kurzer Zeit einwandfreie Ergebnisse.
2. Die Bestimmung mit Calciumcarbid liefert auch dann gute Ergebnisse, wenn die Untersuchungsgegenstände neben Wasser ätherische Öle oder andere flüchtige Bestandteile enthalten.
3. Die Werte stimmen mit den im Vakuumapparat gefundenen Werten, ebenso bei Anwendung eines experimentell gefundenen Faktors auch mit den im Luft- oder Wassertrockenschrank gefundenen Werten überein.

Die Bestimmung der Frische der Milch.

Von

Professor **G. Inichoff.**

Mitteilung aus dem Milchwirtschaftlichen Institut zu Wologda, SSSR

[Eingegangen am 29. November 1926.]

Die Untersuchungen der Milch auf ihre Frische haben eine große Bedeutung sowohl für die Ernährung als auch für die industrielle Verwertung der Milch.

An Methoden für diese Bestimmung ist eine ganze Reihe bekannt. Meistens beurteilt man die Frische der Milch nach dem Säuregrade oder nach der Gerinnbarkeit