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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 17 (1926)

Heft: 1

Artikel: Zur Wasserbestimmung durch Destillation

Autor: Gisiger, Franz

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-984159

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 16.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

2⁰ Appréciation d'installations pour l'approvisionnement de l'eau sous le rapport géologique, par Mr. le Dr. Hug de Zurich.

3⁰ Le traitement des eaux usées par Mr. le Dr. Werder.

Vendredi, 9 avril.

8—12 h. Conférence: La microchimie et ses rapports avec la chimie des denrées alimentaires par Mr. Elser, de la Station laitière du Liebefeld (Berne).

14—17 h. Technique de la microphotographie par Mr. le Dr. Staub, de la Station laitière du Liebefeld (Berne).

Zur Wasserbestimmung durch Destillation.

Von Dr. FRANZ GISIGER.

(Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie, Basel.)

Auf Veranlassung von Prof. Kreis habe ich mit dem von ihm jüngst [1]) beschriebenen neuen Apparat, Wasserbestimmungen in verschiedenen Untersuchungsgegenständen ausgeführt und dabei mehrere Beobachtungen gemacht, deren Bekanntgabe mancherorts willkommen sein mag.

Es sollte unter anderem bei dieser Gelegenheit einmal die Frage entschieden werden, ob zur Wasserbestimmung vollständig trockene oder mit Wasser gesättigte Uebertreibmittel zu verwenden sind. Weiter wurde den Angaben von *W. Normann* [2]) über die Verwendbarkeit des Benzols an Stelle von Xylol und anderer über 100⁰ siedender Flüssigkeiten besondere Aufmerksamkeit geschenkt und es wurden deshalb die gleichen Substanzen mit Benzol, Toluol und Xylol destilliert.

Gemische der genannten Uebertreibmittel und zwar reines Benzol vom Siedepunkt 80⁰, technisches Toluol vom Siedepunkt 103⁰—112⁰ und Xylol vom Siedepunkt 135⁰—145⁰ wurden mit verschiedenen Mengen Wasser der Destillation unterworfen. Dabei wurden folgende Siedetemperaturen beobachtet:

Benzol—Wasser 74⁰,
Toluol—Wasser 83⁰—85⁰,
Xylol—Wasser 92⁰—95⁰.

Diese Temperaturen blieben sehr konstant, solange sich im Kolben noch ein Gemisch von Wasser und Kohlenwasserstoff befand; erst nach

[1]) Schweiz. Apotheker-Ztg., 1925, S. 671.

[2]) Zeitschr. f. angew. Chemie, 1925, S. 380.

Verschwinden des einen Bestandteils stieg das Thermometer auf die Siedetemperatur der noch im Kolben verbliebenen Flüssigkeit. Auf der Erfahrungstatsache, wonach ein Gemenge zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten niedriger siedet als die niedrigst siedende für sich allein, beruht ja die soviel verwendete Wasserdampfdestillation.

Bei diesen Destillationen zeigte sich auch, dass die mit einer bestimmten Menge Uebertreibmittel destillierten Wassermengen bei Benzol, Toluol und Xylol, wie zu erwarten war, ganz verschieden waren.

Es schien mir der Mühe wert zu sein, diese Mengenverhältnisse mit dem Kreis'schen Apparat quantitativ zu verfolgen. Innerhalb gewisser Grenzen zeigte sich auch hier Konstanz, nur machte sich die Geschwindigkeit des Destillierens in den genannten Mengenverhältnissen, besonders beim Benzol und Xylol, bemerkbar (z. B. mit der gleichen Menge Benzol destillierte bei sehr langsamem Sieden ca. doppelt so viel Wasser als bei sehr heftigem), weniger beim Toluol, was damit im Zusammenhang stehen mag, dass die Siedepunkte von Toluol und Wasser nicht sehr weit voneinander entfernt sind.

100 Volumteile Benzol trieben 4—6 Teile Wasser über,
100 Volumteile Toluol trieben 19—20 Teile Wasser über,
100 Volumteile Xylol trieben 46—49 Teile Wasser über.

Benzol nimmt also nur ungefähr $^1/_{20}$ seines Volumens an Wasser mit, Toluol dagegen $^1/_5$ und Xylol gar die Hälfte.

Zur Wasserbestimmung sollen stets mit Wasser gesättigte Uebertreibmittel verwendet werden. Der Beweis, dass bei feuchten Uebertreibmitteln nicht etwa durch Wasserabscheidung zu hohe Ergebnisse zu befürchten sind, wurde wie folgt geführt: Benzol, Toluol und Xylol wurden kräftig mit Wasser geschüttelt, einige Zeit stehen gelassen und nach dem Ablassen der wässerigen Schicht durch ein trockenes Faltenfilter filtriert, um mechanisch beigemengtes Wasser zu entfernen. Die so behandelten Kohlenwasserstoffe wurden im Wasserbestimmungsapparat destilliert. Anfangs sammelte sich stets während einiger Minuten in der Messröhre ein trübes Destillat, das sich aber bald und vollständig aufhellte, worauf am Boden der Messröhre, auch nach stundenlangem Destillieren, nicht die geringste Wasseransammlung bemerkt werden konnte. Infolge dieses Verhaltens werden die Wasserbestimmungen erheblich vereinfacht, weil die Löslichkeit des Wassers in den genannten Kohlenwasserstoffen nicht mehr berücksichtigt zu werden braucht.

Mit so vorbehandeltem Benzol, Toluol und Xylol wurden eine Reihe Wasserbestimmungen ausgeführt. Dabei zeigte sich gleich, dass die Anwendung von Benzol nur in besonderen Fällen zu empfehlen ist, im allgemeinen aber keine Gewähr leistet, dass alles Wasser aus der zu untersuchenden Substanz ausgetrieben ist. Dies ist immer dann nicht der Fall, wenn das zu bestimmende Wasser in organischer Substanz (Zellen)

oder in grösseren Klumpen eingeschlossen ist. In diesen Fällen vermag das siedende Benzol dem eingeschlossenen Wasser nicht den erforderlichen Dampfdruck zu vermitteln, der nötig ist, die umhüllenden Wandungen zu sprengen. Ferner fand ich, dass Xylol sehr vorteilhaft durch Toluol ersetzt werden kann, weil beide imstande sind, immer alles Wasser auszutreiben, Toluol aber tiefer siedet und deshalb weniger zu Zersetzungen der zu entwässernden Substanz Anlass geben kann. Folgende Beispiele mögen das Gesagte erläutern:

		Wasser %, bestimmt mit			
	Substanz	Benzol	Toluol	Xylol	Trockenschrank
	«Brot»	49,1	49,2	50,0 (gebräunt)	—
	Schmierseife	34,5	35,0	34,5	34,0
	»	49,5	50,0	—	—
	Flüssige Seife	—	58,0	—	58,08
	Flüssige Desinfektionsmittel	7,8	8,0	—	—
	Reibkäse	28,2	28,4	—	—
aber:	Hackfleisch	61,3	66,0	66,0	—
	Haferflocken	8,2	9,6	—	9,6
	Griess	7,9	10,6	—	10,9
	Honig	13,0	17,2	—	17,3
	Weichkäse	43,0	49,0	—	—

Zu dieser Zusammenstellung ist noch zu bemerken, dass in allen jenen Fällen, in denen das Benzol nicht imstande war, alles Wasser aus der Substanz auszutreiben, die Versuche über Gebühr lange in Gang gehalten wurden, aber trotzdem die erwähnten, zu niedrigen Werte ergaben. Es ist somit von der Anwendung des Benzols im allgemeinen abzuraten und sie nur für ganz besondere Fälle zu empfehlen, z. B. zur Wasserbestimmung in Fetten und Oelen. Unter allen Umständen ist aber Toluol das vorteilhafteste Mittel.

Die Dauer der Wasserbestimmungen mit Toluol beträgt in den meisten Fällen $1^1/_2$ bis $2^1/_2$ Stunden, nur bei Honig und Weichkäse betrug die Dauer ca. $3^1/_2$ Stunden. *Normann* gibt für seinen Apparat bedeutend kürzere Zeiten an. Es muss aber bemerkt werden, dass auch beim Kreis'schen Apparat nach ca. $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde die Hauptmenge des Wassers stets aus der Substanz ausgetrieben war. Zu Anfang der Destillation setzen sich aber stets Wassertropfen an den Innenwandungen des Apparates fest, besonders in jenem Teil, in dem die Messröhre hängt. Diese Tropfen bleiben hartnäckig haften und bedingen eine längere Versuchsdauer. Der Apparat bedarf aber während der ganzen Zeit durchaus keiner Ueberwachung und nach Beendigung des Versuchs haben sich die beiden Flüssigkeiten im Messrohr vollkommen voneinander getrennt. Diese Wassertropfen haften besonders fest im unteren Teile des Apparates, unmittelbar über dem inneren, engen Ansatzröhrchen [3]). Das Verschwinden dieser Wassertropfen ist aber zugleich ein sicheres Kriterium, dass die

[3]) Siehe Abbildung in der Schweiz. Apotheker-Ztg., 7. November 1925, Nr. 45.

Wasserbestimmung vollendet ist. Beim *Normann*'schen Apparat dürfte der genannte kleine Nachteil dahinfallen, weil dort die Messröhre in freier Luft hängt und im Dampfsteigrohr wegen der hohen Temperatur sich keine Wassertropfen ansammeln können. Dieser kleine Nachteil wird aber mehr als aufgewogen durch die viel geringere Zerbrechlichkeit, grössere Handlichkeit und den Umstand, dass nach Beendigung der Wasserbestimmung, die Messröhre sofort herausgenommen, durch eine neue ersetzt und nach Auswechslung des Kolbens mit der Substanz in dem gleichen Apparat eine neue Wasserbestimmung vorgenommen werden kann. Beim *Normann*'schen Apparat muss vor der richtigen Ablesung völlige Abkühlung auf Zimmertemperatur abgewartet werden, wodurch der ganze Apparat untätig stehen gelassen wird.

Zum Schluss darf ich wohl noch auf einige kleine Kunstgriffe verweisen.

1. Der von *Normann* vorgeschlagene Zusatz der gleichen Menge Kolophonium zu Wasserbestimmungen in Seifen ist ein ausserordentlich gutes und einfaches Mittel, auch bei flüssigen Seifen, um das Schäumen und Anbrennen zu verhindern. Die Bestimmung kann ohne jede Gefahr des Anbackens in Jenenserkolben auf offener Flamme vorgenommen werden.

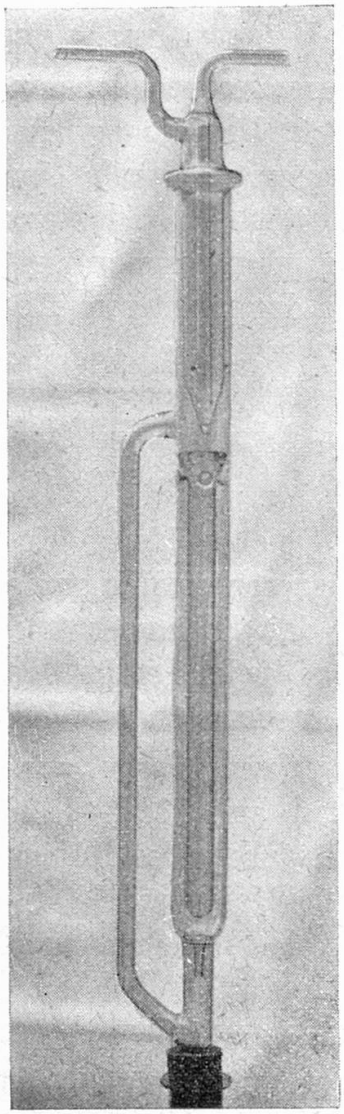
2. Bei Honig wurde nach Zusatz von zahlreichen erbsengrossen, ausgeglühten Bimsteinstücken mit Toluol im Glycerinbad auf 130°—140° erhitzt. Die Bimsteinstücke bewirken ein ständiges Aufwirbeln des Honigs und verhindern ein übermässiges Schäumen. Ausser bei Honig wurde immer auf freier Flamme in Jenenserkolben gearbeitet, die Bestimmungen werden auf diese Weise rascher und einfacher.

3. Fein zerriebener Hartkäse gibt mit Benzol und Toluol die gleichen Ergebnisse, immer aber besteht die Gefahr des Anbrennens. Dem kann man ausweichen, wenn man den Käse in ein dütenförmiges Säckchen aus Leinwand oder Baumwolle bringt, dieses sofort zubindet und die Schnur zwischen Stopfen und Kolbenhals klemmt, so dass das Säcklein beinahe den Boden berührt. In diesem Falle kann aber nicht mehr Benzol, sondern es muss Toluol verwendet werden. Auch in Weichkäse lässt sich auf diese Weise das Wasser sicher und ohne jede Schwierigkeit bestimmen.

Anmerkung. Der zur Ausführung der vorstehenden Arbeit des Herrn Dr. Gisiger benutzte Apparat nach Professor Dr. Kreis-Basel ist von letzterem in der Schweiz. Apothekerzeitung Nr. 45, 1925, beschrieben worden. Wir verdanken der Freundlichkeit des Herrn Prof. Dr. Kreis die Ueberlassung des Clichés dieses Apparates und entnehmen der l. c. erschienenen Originalarbeit nachfolgende Ausführungen:

Der Apparat bedarf wohl keiner ausführlichen Beschreibung und Gebrauchsanweisung. Als Siedeflüssigkeit kann Benzol oder, was nach Ansicht Kreis für manche Lebensmittel, wie Körnerfrüchte, deren Mahl-

produkte, Brot, Gewürze unter anderem vorzuziehen ist, auch Toluol benutzt werden. Gegenüber den bisher bekannt gewordenen Systemen hat der neue Apparat den Vorzug der grösseren Einfachheit und geringeren Zerbrechlichkeit. Als wesentliche Verbesserung betrachtet der Verfasser, dass das Messrohr, das von beliebigen Aussenmassen sein kann und nach Beendigung des Versuches einfach mittelst einer Drahtschlinge herausgezogen wird, im weiteren Rohre frei aufgehängt ist und dass durch einen an dessen Grunde angebrachten engen Ansatz dafür gesorgt wird, dass die Dämpfe nur durch das seitliche Verbindungsrohr aufsteigen können, indem gleich nach Beginn der Destillation ein Tropfen im Ansatzröhrchen den bleibenden Abschluss bildet.

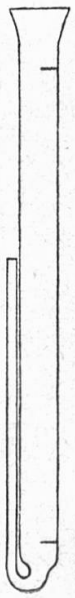


Der ganz aus Glas bestehende Innenkühler ist nur lose eingehängt und es ist durch einen in der Abbildung nicht sichtbaren Gummiring unter dem Wulst dafür zu sorgen, dass kein Kondenswasser von den äusseren Teilen des Kühlers in den Apparat gelangen kann. Selbstverständlich kann man sich auch eines gewöhnlichen Aussenkühlers bedienen. Neuerdings wird der untere Teil des Rohres, in welchem das Messrohr hängt, wesentlich enger konstruiert.

Der Apparat kann durch die glastechnische Werkstätte E. Keller, Basel, bezogen werden.

* * *

Nachschrift. In der Zeitschrift für angewandte Chemie (1926, Nr. 5, Seite 155/56) beschreiben J. Pausz und H. Rumm ein Verfahren zur Bestimmung des Wassergehalts durch Destillation mit Flüssigkeiten, die schwerer als Wasser sind. Da ich schon vor dem Erscheinen dieser Mitteilung Versuche in gleicher Richtung angestellt habe, will ich nicht verfehlen, wenigstens vorläufig hier anzuzeigen, dass dieser Zweck auch mit meinem Apparat erreicht werden kann, wenn ein Messrohr von nebenstehend gezeichneter Form verwendet wird. Vor Beginn der Bestimmung gibt man einige cm^3 des Uebertreibmittels (Trielin vom S. P. 56^0 oder technisches Perchloräthylen vom S. P. $110—120^0$) in das weitere Rohr und erreicht dadurch den erforderlichen Abschluss für das Wasser, während das Uebertreibmittel während der Destillation allmählich verdrängt wird und durch das engere Rohr ausfliesst.



H. Kreis.