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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 19 (1928)

Heft: 2-3

Artikel: Zwei Bemerkungen zur Revision des Schweizerischen Lebensmittelbuches

Autor: Huber, P.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-984282

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: 23.08.2025

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

Zwei Bemerkungen zur Revision des Schweizerischen Lebensmittelbuches.

Von P. HUBER, Vevey.

I. Zur Bestimmung der Oxydierbarkeit des Trinkwassers.

Das Schweizerische Lebensmittelbuch schreibt zur Bestimmung der Oxydierbarkeit des Trinkwassers die Methode von Kubel vor, wonach die reduzierende Wirkung des Wassers auf Permanganat in saurer Lösung ermittelt wird. Zur Berechnung der Oxydierbarkeit dient die Formel:

$$x = a \left(\frac{3{,}16 \times 10}{T}\right), \text{ wobei}$$

T = Anzahl cm^3 ca. $\frac{N}{100}$ Permanganatlösung, die 10 cm^3 $\frac{N}{100}$ Oxalsäure entsprechen und a = die zur Oxydation der organischen Substanz verbrauchten cm^3 Permanganatlösung oder die Gesamtmenge Permanganatlösung für den ersten Versuch minus T.

Die Titerstellung der annähernd $\frac{N}{100}$ Permanganatlösung erfolgt in der Weise, dass nach der ersten Titration nochmals 10 cm^3 $\frac{N}{100}$ Oxalsäure zugefügt und diese wiederum mit der Permanganatlösung titriert werden. Man hat dann für beide Titrationen annähernd dieselben Bedingungen. Nicht berücksichtigt wird aber dabei, dass beim Kochen der Permanganatlösung in Gegenwart von Schwefelsäure auch ohne Gegenwart von organischen Substanzen eine gewisse Zersetzung des Permanganats eintritt, die nicht vernachlässigt werden darf. Sie kann von der Wahl des Gefässes und von der Stärke der Flamme etwas abhängig sein, ist aber bei einigermassen gleichmässiger Arbeit, die für diese Bestimmung sowieso erforderlich ist, recht konstant. Ich fand, dass sie im Mittel 0,6—0,7 cm^3 Permanganatlösung, entsprechend ca. 2 mg $KMnO_4$ im Endresultat, beträgt. Vielleicht könnte man eine konstante Korrektur anbringen. Noch besser wird es sein, wenn man neben jedem Versuch, resp. jeder Versuchsserie einen blinden Versuch mit 100 cm^3 destilliertem Wasser ausführt. Ein durch allfällige Anwesenheit organischer Substanz in der Schwefelsäure bedingter Fehler wird so gleichzeitig ausgeschaltet.

Bei Untersuchung von natürlichen Wässern, die ich im Auftrag der hydrographischen Abteilung des Eidg. Amtes für Wasserwirtschaft im Laboratorium des Eidg. Gesundheitsamtes in den Jahren 1920—1922 ausführte, fiel mir auf, dass die Oxydierbarkeit selbst bei den reinsten Wässern nicht unter 1,6 mg $KMnO_4$ sank, während sie andererseits bei Wässern mit deutlichem Gehalt an organischer Substanz gar nicht entsprechend anstieg. Der Versuch mit destilliertem Wasser, welches beim Verdampfen von 1 Liter keinen wägbaren Rückstand hinterliess, bewies, dass das Permanganat, bezw. die Permangansäure unter obwaltenden Umständen sich auch ohne die An-

wesenheit organischer Substanz in geringem Grad zersetzt, was ja keineswegs zu verwundern ist. Dass diese Selbstzersetzung einen so grossen Einfluss auf das Resultat der Bestimmung habe, war allerdings nicht ohne weiteres zu erwarten, hat sich mir aber bei jeder Bestimmung aufs neue bestätigt und kann leicht nachgeprüft werden. Zur Illustration des Vorstehenden seien auf folgender Seite einige Beispiele angeführt.

Man sieht, dass die nach der neuen Berechnung ermittelten Oxydationswerte viel besser mit den beim Glühen der Trockensubstanz gemachten Beobachtungen harmonieren, als die nach bisheriger Vorschrift ermittelten Zahlen. Es wäre also wünschenswert, wenn bei der jetzigen Revision des Schweiz. Lebensmittelbuches diesem Umstand Rechnung getragen würde. Die obere Grenze der Oxydierbarkeit wäre dann dementsprechend herabzusetzen.

Zur Bestimmung der Oxydierbarkeit hätte man folgendermassen vorzugehen:

Ausser dem vorgeschriebenen Versuch mit dem zu untersuchenden Wasser wird auch ein blinder Versuch mit 100 cm^3 reinem destilliertem Wasser genau in derselben Weise durchgeführt. Die Titerstellung der Permanganatlösung muss selbstverständlich nicht wiederholt werden. Für den Hauptversuch verbraucht man $T + a$, für den blinden Versuch b cm^3 Permangatlösung. Die Oxydierbarkeit ist dann

$$x = \left[(T + a) - b \right] \frac{3{,}16 \times 10}{T}$$

Man braucht also nur die Differenz von Hauptversuch und blindem Versuch zu bilden und diese mit dem Ausdruck $\frac{31{,}6}{T}$ zu multiplizieren.

Eine Umrechnung dieser Zahl x, welche die pro Liter reduzierten mg Permanganat darstellt, auf eigentliche organische Substanz ist nicht angezeigt, da wir ja die Natur der organischen Substanz in keinem Fall genau kennen.

Es wäre eventuell auch zu prüfen, ob nicht die von *L. W. Winkler* [1]) vorgeschlagene alkalische Oxydation vorzuziehen sei. Sie soll vollständiger erfolgen und ein ruhigeres Sieden gewährleisten. Auch *Winkler* hat festgestellt, dass ein gewisser Permanganatverbrauch (0,2 cm^3 $\frac{N}{100}$ auf 100 cm^3 Wasser) durch beim Kochen eintretenden Sauerstoffverlust auftritt und dass zudem 0,1 cm^3 Permanganatlösung erforderlich sind, um den Umschlag zu erkennen. Er schlägt entsprechende Korrekturen vor. Welches der beiden Verfahren, das saure oder das alkalische, vorzuziehen wäre, müsste durch entsprechende vergleichende Versuche festgestellt werden.

---

[1]) Lunge-Berl: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, Abschnitt Trink- und Brauchwasser.

Tabelle 1.

Nr.	Permanganatverbrauch			Oxydierbarkeit in mg $KMnO_4$		Beobachtungen beim Glühen des Trockenrückstandes
	Hauptversuch T + a	10 cm³ $\frac{N}{100}$ Oxalsäure T	Blinder Versuch b	bisherige Berechnung	neue Berechnung	
1	11,88	11,27	11,85	1,7	0,1	Keine Bräunung
2	11,92	11,28	11,87	1,8	0,1	» »
3	11,92	11,28	11,87	1,8	0,1	» »
4	11,19	10,49	11,18	2,1	—	» »
5	12,44	11,65	12,42*	2,2	0,05	» »
6	10,47	9,80	10,40	2,2	0,2	» »
7	11,37	10,59	11,36	2,3	—	» »
8	11,36	10,59	11,32	2,3	0,1	» »
9	10,88	10,15	10,82*	2,3	0,2	Schwache, leicht verbrennliche Bräunung
10	10,50	9,77	10,49	2,4	—	Keine Bräunung
11	10,45	9,72	10,41	2,4	0,1	» »
12	10,45	9,71	10,40	2,4	0,2	» »
13	10,50	9,75	10,44	2,4	0,2	Sehr schwache Bräunung
14	10,51	9,71	10,48	2,6	0,1	Keine Bräunung
15	10,51	9,70	10,45	2,6	0,2	» »
16	10,85	9,88	10,53*	3,1	1,0	Starke Bräunung
17	11,01	9,90	10,55*	3,5	1,5	» »
18	11,07	9,95	10,61*	3,6	1,5	Schwache Bräunung
19	11,17	9,95	10,61*	3,9	1,8	Starke, leicht verbrennliche Bräunung
20	14,29	10,49	11,18	11,4	9,4	Starke, schwer verbrennliche Bräunung

*) Blinder Versuch berechnet aus T durch Multiplikation mit mittlerem empirisch gefundenem Faktor (1,066).

II. Zur Bestimmung des Trocken- und Glührückstandes im Trinkwasser.

Das Schweizerische Lebensmittelbuch schreibt für die Bestimmung des Trockenrückstandes im Trinkwasser vor, dass mindestens 100 cm^3 Wasser in einer Platinschale auf dem Wasserbad eingedampft werden. Der Rückstand soll im Trockenschrank bei 103—105° bis zum konstanten Gewicht getrocknet werden. Der Glührückstand wird sodann erhalten, indem man den Trockenrückstand vorsichtig glüht, nach dem Erkalten mit kohlensäuregesättigtem Wasser abdampft und zuletzt bei 180° im Trockenschrank bis zum konstanten Gewicht trocknet.

Dieses Verfahren mag bei Wässern, die neben Carbonaten nur wenig Sulfate enthalten, ganz annehmbare Resultate geben. Bei gipsreichen Wässern dagegen, die zudem meist beträchtliche Mengen an Magnesiumsulfat enthalten, versagt es. Es ist hier schon schwierig, Gewichtskonstanz zu erreichen und was man so als Trockensubstanz erhält, ist ein ziemlich undefinierbares Produkt, welches einen beträchtlichen Teil seines Kristallwassers schon abgegeben, vielleicht aber ebensoviel noch zurückgehalten hat. Gips und Magnesiumsulfat geben ihr Kristallwasser teilweise schon vor 100° oder zwischen 100 und 110° ab, vollständig aber erst bei bedeutend höherer Temperatur. Noch schwieriger sind Calcium- und Magnesiumclorid zu trocknen, die allerdings für Trinkwasser wenig in Betracht kommen. Ein Versuch mit Magnesiumsulfat zeigte folgendes Verhalten:

	Gesamt-Gewichtsverlust
1 Stunde auf dem Dampfbad	30,38 %
Hierauf 1 Stunde bei 180° im Trockenschrank .	44,56 %
» 4 Stunden » » » » .	44,64 %
» schwach geglüht	50,10 %
» stark geglüht	50,98 %

Der theoretische Wassergehalt des kristallisierten Magnesiumsulfates ($MgSO_4$, $7H_2O$) beträgt 51,16 %. Der Gewichtsverlust für die 4 ersten Wassermoleküle würde 29,24 %, derjenige für $6H_2O$ 43,85 % betragen. Demnach verliert das Magnesiumsulfat bei Wasserbadtemperatur ca. 4 Moleküle Wasser, bis 180° 2 weitere und das letzte Molekül erst beim Glühen, Bei 180° erreicht man also befriedigende Gewichtskonstanz und das Kristallwasser ist grösstenteils entfernt.

Gips verliert im Luftstrom schon bei 80° Wasser, bei gewöhnlichem Erhitzen bei 110—120° 1½ Moleküle, das letzte halbe Molekül erst bei 163° und wird oberhalb 200° totgebrannt.[2])

Man erhält demnach bei 180° den Gips wasserfrei und das Magnesiumsulfat mit nur 1 Molekül Wasser.

---

[2]) Nach Millon (Ann. d. chim. et d. phys., XIX, Février 1847) verlieren natürlicher und aus Salzsäure umkristallisierter Gips die ersten 1½ Mol. Wasser erst oberhalb 105°, gelöschter und gefällter, über Schwefelsäure getrockneter Gips dagegen schon bei 80—85°.

Ausser Kristallwasser kommt auch Kohlensäure als flüchtiger Bestandteil in Betracht und zwar nicht nur als freie oder Bicarbonat-Kohlensäure, sondern auch als Carbonat-Kohlensäure und zwar namentlich bei Anwesenheit von Magnesium-Carbonat bezw. Magnesium-Bicarbonat, indem sich dieses beim Eindampfen teilweise unter Bildung basischen Carbonates zersetzt. Das trockene Magnesium-Carbonat soll sich dagegen erst bei 200—300° zersetzen.

Schwieriger festzustellen ist, inwiefern beim Eindampfen etwa in freiem Zustand vorhandene Kieselsäure auf Carbonate einwirkt. Manche Umstände deuten darauf, dass sie wenigstens teilweise schon von vornherein an Basen gebunden ist. Jedenfalls dürfte beim Glühen eine Umsetzung zwischen freier Kieselsäure und Carbonaten stattfinden.

Aus diesen Darlegungen ergibt sich, dass bei Anwesenheit von viel Gips und Magnesiumsulfat durch Trocknen bei 103—105° ein ziemlich undefiniertes Produkt erhalten wird. Je nach der Auffassung des Begriffes «konstantes Gewicht» werden auch verschiedene Analytiker zu verschiedenen Resultaten gelangen. Wenn dagegen bei 180° getrocknet wird, so kann man annehmen, dass der Gips wasserfrei ist, das Magnesiumsulfat nur noch 1 Molekül Wasser enthält. Andererseits ist Magnesium-Carbonat kaum weiter zersetzt, als es schon durch Eindampfen geschah. Da das Schweizerische Lebensmittelbuch für den *Glührückstand die Temperatur von 180°* vorschreibt, wäre es daher empfehlenswert, *auch den Trockenrückstand bei dieser Temperatur* zu gewinnen, um so besser vergleichbare Werte zu erhalten.

Allerdings kann weder der eine noch der andere Wert, aus angeführten Gründen, als ganz exakt oder gleich der Summe der «fixen» Bestandteile angesehen werden. Wie aus Tabelle II ersichtlich ist, kommt man das eine Mal mit dem Trockenrückstand, das andere Mal mit dem Glührückstand der Summe der Einzelbestandteile näher. Wo viel Gips und Magnesiumsulfat vorhanden sind, sind beide Werte zuweilen höher als diese Summe. Als Mass für die vorhandene Menge an organischer Substanz darf der Glühverlust nur mit grösster Vorsicht behandelt werden. Denn ausser einem gewissen Kristallwasserverlust, der auch durch das Wiedereindunsten mit kohlensäuregesättigtem Wasser nicht völlig ausgeglichen wird, finden beim Glühen verschiedene Prozesse statt, die einen Gewichtsverlust bedingen (Einwirkung von SiO_2 auf Carbonate, Zersetzung von Nitraten etc.) und welche durch die nachfolgende Operation nicht rückgängig gemacht werden.

Zur Illustration des Gesagten dürften einige diesbezügliche Angaben über natürliche Wässer von Interesse sein. Ich entnehme sie teils dem Werk von *O. Lütschg:* «Ueber Niederschlag und Abfluss im Hochgebirge» mit des Verfassers gütiger Erlaubnis, teils sind es Zahlen, die für eine später zu erscheinende Arbeit in den Jahren 1920—1922 im Laboratorium des Eidg. Gesundheitsamtes im Auftrage der hydrographischen Abteilung des Eidg. Amtes für Wasserwirtschaft gewonnen wurden. Für die ersteren Angaben können

die Gesamtanalysen in dem erwähnten Werk nachgesehen werden, für die letzteren muss auf die noch zu erfolgende Publikation[3]) verwiesen werden. Es sei noch bemerkt, dass die «Summe der Einzelbestandteile» (letztere als Salze ausgedrückt) natürlich von den Prinzipien abhängt, nach welchen die Ionen zu molekularen Verbindungen kombiniert werden. Im wesentlichsten mögen darüber folgende Angaben dienen. Die starken Anionen wurden zunächst mit den Alkalien, dann mit den Erdalkalien (zunächst Magnesium) kombiniert. Was von den Kationen übrig blieb, wurde als neutrales Carbonat gerechnet, SiO_2, Al_2O_3 und Fe_2O_3 als solche (letzteres meist unter 0,1 mg/L).

Tabelle 2.

Nr.	Trocken-Rückstand	Glüh-Rückstand	Summe der Einzel-bestandteile	Bemerkungen
	mg/L	mg/L	mg/L	
1 *	12,9	10,7	12,3	2,3 mg SiO_2
2 *	27,45	25,8	25,8	
3	31,8	31,3	30,95	
4	49,9	48,3	47,5	
5	58,9	57,5	58,9	
6	76,2	73,3	75,65	11,8 mg $MgCO_3$
7	86,1	81,4	83,65	
8	105,6	103,2	102,85	9,9 mg $MgSO_4$
9	109,9	106,2	107,2	10,4 » »
10 *	128,8	123,5	124,0	28,2 » »
11 *	130,7	122,9	126,75	23,3 » »
12	189,5	176,3	179,7	18,3 » »
13 *	260,2	247,5	245,4	51,0 » »
14 *	301,6	292,8	288,2	59,4 » »
15	321,2	302,5	302,6	86,1 » »
16	858,0	849,0	834,7	156,4 » »

[3]) In: «Chemismus der schweizerischen Gesteine und Gewässer». Herausgegeben von der geotechnischen Kommission der Schweiz. Naturforschenden Gesellschaft.

* Siehe Otto Lütschg: «Ueber Niederschlag und Abfluss im Hochgebirge». Zürich, 1926, S. 256/57.