Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Das von Tillmans und Mildner angegebene Sauerstoffverfahren wurde in zweierlei Hinsicht verbessert: Das Filtrieren, das unter Umständen zu Fehlerquellen Anlaß geben konnte, wurde dadurch umgangen, daß das Fleisch direkt in die Sauerstoffflasche gebracht und darin bebrütet wurde. Außerdem wurden im Gegensatz zu der von Tillmans und Mildner angegebenen Versuchsanordnung die Winkler'schen Sauerstoffflaschen nicht mit Wasser von Zimmertemperatur, sondern mit vorgewärmtem Wasser von 23° aufgefüllt. Es ergab sich hierbei, daß Fleisch, welches sich im Stadium der beginnenden Fäulnis befand, nach der weiter oben angegebenen Versuchsanordnung den Sauerstoff aus den Winkler'schen Flaschen nach etwa 4—6-stündiger Bebrütung bei etwa 23° völlig aufgezehrt hat.

2. Es wurde festgestellt, daß Fleisch mit zunehmender Fäulnis Nitrate in erheblicher Menge reduziert. Die Versuche wurden zu einer quantitativen Bestimmung des beginnenden Fäulnisstadiums ausgearbeitet, und zwar wurde auch hier von der bei dem Sauerstoffverfahren verwendeten Bebrütung Gebrauch gemacht. Je 5 g Fleisch wurden in Sauerstoffflaschen von 60 ccm Inhalt gebracht und die Flaschen mit einer Nitratlösung, die 3 mg Salpetersäureanhydrid im Liter enthält, aufgefüllt. Die Flaschen wurden nunmehr verschlossen und bebrütet. Hierbei ergab sich, daß sich ein Fleisch im Stadium der beginnenden Fäulnis befindet, d. h. vom Standpunkt des Nahrungsmittelchemikers aus als verdorben anzusprechen ist, wenn nach 4—6-stündiger Bebrütung in den Sauerstoffflaschen sich keine Nitratreaktion mehr erkennen läßt.

3. Es wurde festgestellt, daß in Zersetzung begriffenes Fleisch eine Methylenblaulösung in kurzer Zeit reduziert. Auf diese Beobachtung wurde eine Bestimmungsmethode des fortgeschrittenen Fäulnisstadiums aufgebaut: 5 g des gut durchgemischten Fleisches wurden in eine Glasstöpselflasche von etwa 60 ccm Inhalt gebracht, mit vorgewärmtem Wasser von etwa 40° aufgefüllt und 1 ccm einer Methylenblaulösung, deren Zusammensetzung oben angegeben ist, hinzugefügt. Hierauf wurde die Flasche verschlossen und in ein auf 45° erwärmtes Wasserbad eingestellt. Hierbei ergab sich, daß ein Fleisch, welches sich im fortgeschrittenen Zersetzungsstadium befand, in kürzerer Zeit als 1 Stunde das vorhandene Methylenblau reduzierte.

Die Bestimmung der Wasserstoffzahl im Trink-, Fluß- und Meerwasser mit Indikatoren ohne Puffer.

Von
L. Michaelis.

Mitteilungen aus dem Laboratorium des Städtischen Krankenhauses am Urban in Berlin.

[Eingegangen am 3. Mai 1921.]

Allmählich hat sich auch bei den Nahrungsmittelchemikern die Erkenntnis Bahn gebrochen, daß die Bestimmung der Wasserstoffzahl¹⁾ h oder des Wasserstoff

¹⁾ Diese Bezeichnung habe ich an Stelle des unbequemen und häufig vorkommenden Wortes „Wasserstoffionenkonzentration“ vorgeschlagen; vgl. L. Michaelis, Die Wasserstoffionenkonzentration. Berlin Jul. Springer, 1914.

exponenten¹⁾ p_h im Trinkwasser für seine vollständige Charakterisierung unentbehrlich ist. Um Wiederholungen zu vermeiden, verweise ich auf die kürzlich in dieser Zeitschrift erschienene Arbeit von J. M. Kolthoff²⁾. Aber nicht nur für den Nahrungsmittelchemiker und Hygieniker wird die konsequente Bestimmung dieser Größe sich von Nutzen erweisen; auch für die Untersuchung der Mineralquellen gibt sie wertvolle Aufschlüsse, wie ich mich schon vor mehreren Jahren nachzuweisen bemühte³⁾, und vor allem ist von der Untersuchung des Wassers der Flüsse und Seen auch für die Fischzucht ein praktisches Resultat zu erwarten. Für die Ozeanographie haben derartige Bestimmungen am Meerwasser schon eine ausgedehnte Literatur hervorgerufen⁴⁾.

Praktisch kommt für derartige Bestimmungen nur die Indikatorenmethode in Betracht, deren augenblicklicher Stand in der erwähnten Arbeit von Kolthoff ausführlich dargestellt ist.

Ich habe nun vor kurzem⁵⁾ eine Indikatorenmethode beschrieben, welche auf einem ganz anderen Prinzip beruht als die bisher angewendete von Sørensen, und welche der Pufferlösungen nicht bedarf. Auch Kolthoff erwähnt, daß er eine Indikatorenmethode ohne Puffer ausgearbeitet habe; sie beruht jedoch auf einem ganz anderen Prinzip als die meinige und erscheint mir weniger einfach.

Nun bedarf eine Methode, wenn sie auf ein besonderes Material angewendet werden soll, oft einer besonderen Durcharbeitung. Nachdem ich die Ausarbeitung meiner Methode für Fluß- und Meerwasser zu einem mir genügend erscheinenden Abschluß gebracht habe⁶⁾, möchte ich mir erlauben, ihre praktische Anwendung an dieser Stelle zu beschreiben. Um Wiederholungen zu vermeiden, werde ich die theoretische Begründung der Methode hier nur in den größten Umrissen geben.

1. Das Wesen der Methode.

m-Nitrophenol ist ein sog. einfarbiger Indikator. In Säuren ist er farblos, in Laugen gelb. In Lösungen eines ganz bestimmten p_h -Bereichs steht seine Nuance zwischen farblos und dem maximalen Gelb der extrem alkalischen Lösung. Bei einer Lösung eines mittleren, für den Indikator geeigneten p_h -Bereichs wird man daher zur Erreichung einer bestimmten Farbtiefe mehr von dem Indikator zusetzen müssen, als zu Natronlauge; in der Lauge wird man nur einen Bruchteil der zuerst angewendeten Indikatormenge brauchen. Diesen Bruchteil wollen wir als Farbgrad F bezeichnen. Es läßt sich nun nachweisen, daß p_h und F in einer bestimmten Beziehung zueinander stehen. Es ist nämlich in erster Annäherung

$$p_h = p_k + \log \frac{1 - F}{F}$$

¹⁾ Nach Sørensen der negative Logarithmus der Wasserstoffzahl.

²⁾ Diese Zeitschrift 1921, 41, 97.

³⁾ Zentralblatt f. Balneologie 1913, 6, 336 u. 1914, 7, 311.

⁴⁾ Vergl. Sørensen u. Palitzsch, Biochem. Zeitschrift 1910, 24, 387; Palitzsch, Biochem. Zeitschrift 1911, 37, 116; Torbjörn Gaarder, Die Hydroxylzahl des Meerwassers, Bergens Museums Aarbok 1916—17; Naturvidenskab. raekke nr. 3.

⁵⁾ L. Michaelis und A. Gyemant, Biochem. Zeitschrift 1920, 109, 165.

⁶⁾ Die betr. Arbeit von L. Michaelis u. R. Krüger wird in Biochem. Zeitschr. 1921, 119 erscheinen.

Hier bedeutet p_k eine Konstante, deren Größe von der Natur des Indikators bestimmt wird, in geringerem Grade aber auch vom Salzgehalt der Lösung und der Temperatur abhängt. Da nun p_k für jeden Indikator ein für allemal geeicht werden kann, genügt es für die p_h -Messung, den Farbgrad F zu bestimmen, was technisch sehr einfach ist. Hieraus kann man dann entweder durch die obige Formel oder nach Tabellen p_h ermitteln. Für das hier in Betracht kommende p_h -Bereich habe ich in dem *m*-Nitrophenol¹⁾ einen für diese Methode geeigneten Indikator gefunden.

Der Umstand nun, welcher es erforderlich macht, diese Methode dem vorliegenden Zwecke noch besonders anzupassen, beruht darauf, daß das Trink-, Fluß- und Meerwasser sehr schlecht gepuffert ist. Wenn man zu viel Indikator hinzusetzt, so läuft man Gefahr, die Wasserstoffzahl eines solchen Wassers durch den Indikator selbst zu erhöhen, da dieser selbst eine Säure ist. Ist er auch eine viel schwächere Säure als Kohlensäure, so ist er immerhin eine Säure. Die besondere Anpassung der Methode an den Zweck besteht also darin, daß man mit möglichst wenig Indikator auskommen muß und zwar mit so wenig, daß der zugesetzte Indikator keine meßbare Ansäuerung des zu messenden Wassers hervorruft. Die genaue theoretische Erörterung dieses Punktes habe ich an anderer Stelle²⁾ gegeben, und ich beschreibe nunmehr nur noch die praktische Ausführung der Methode, wie sie sich auf Grund der theoretischen Vorarbeiten ergeben hat. Ich möchte im voraus bemerken, daß die Resultate, die man mit dieser Methode erhält, bis auf die erlaubte Fehlergrenze von etwa 0,02 bis höchstens 0,05 dasselbe p_h ergeben wie z. B. die Sörensen'sche Methode mit Neutralrot oder Naphtholphthalein oder mit einem der Clark'schen Indikatoren.

2. Experimentelle Ausführung der Methode.

Man hält sich am besten eine Stammlösung von 0,3 g *m*-Nitrophenol in 300 ccm dest. Wasser vorrätig. Von dieser verdünnt man zum Gebrauch 1 ccm mit 9 ccm dest. Wasser.

Man braucht eine Reihe von Reagensgläsern³⁾ von 25 cm Höhe und 14 mm innerem Durchmesser mit ebenem Boden. 40 ccm Wasser sollen in ihnen eine Höhe von 22—23 cm einnehmen. 6 solche Gläser füllt man der Reihe nach mit 0,25; 0,29; 0,33; 0,38; 0,45; 0,50 ccm⁴⁾ der 10-fach verdünnten Stammlösung des Indicators und gibt dazu je 40 ccm einer durch Verdünnen von *N*-Natronlauge frisch hergestellten $\frac{1}{50}$ *N*-Lauge; auf den genauen Titer kommt es durchaus nicht an. Nunmehr gibt man in ein ebensolches Reagensglas 40 ccm des zu untersuchenden Wassers und soviel von dem Indikator, daß die nach dem Vermischen erreichte Farbtiefe irgendwo in das Gebiet der vorbereiteten Vergleichsreihe fällt und zwar am besten derart, daß es mehr in das Gebiet der helleren als in das der dunkleren Röhrchen fällt. Um die Farben zu vergleichen, blickt man durch die ganze Länge der Röhrchen gegen eine von gutem Tageslicht beleuchtete, horizontal liegende, weiße Porzellanscheibe. Die Feinheit der Beobachtung wird in fast überraschender Weise erhöht, wenn man ein einfaches, zweckmäßig konstruiertes Holzgestell⁵⁾ zu Hilfe nimmt. Die Farbenver-

¹⁾ Auf meine Veranlassung wird dieser Indikator von Leopold Cassella & Co. G. m. b. H. in Frankfurt a. M. hergestellt.

²⁾ Michaelis u. Krüger, l. c.

³⁾ Zu haben bei E. Leitz in Berlin NW, Luisenstr. 45.

⁴⁾ Angenähert eine geometrische Reihe.

gleichung soll erst etwa 2 Minuten nach dem Vermischen des Wassers mit dem Indikator vorgenommen werden, weil die definitive Farbtiefe des Indikators sich nicht sofort nach dem Zusammenmischen des Wassers mit dem Indikator einstellt. Die zugegebene Indikatormenge wird aus einer kalibrierten Pipette genau abgelesen. Bei Leitungswasser pflegt 2—2,5 ccm, bei Meerwasser etwa 1 ccm von dem verdünnten Indikator erforderlich zu sein. Sollten bei sehr saurem Wasser mehr als 2,5 ccm nötig sein, so gibt man lieber die unverdünnte Stammlösung hinzu.

Nun stellt man fest, welches der 6 Laugenröhrchen dem Röhrchen mit dem Wasser farbgleich ist; nötigenfalls interpoliert man noch nach der Schätzung. Die Indikatormenge des farbgleichen Laugenröhrchens, dividiert durch die Indikatormenge in dem Wasser, ist der Farbgrad F . Hiermit ist der experimentelle Teil beendet und es folgt die Berechnung von p_h .

3. Berechnung von p_h .

Die Berechnung geschieht nach der Formel

$$p_h = p_k + s + \vartheta + \varphi$$

p_k ist eine für das m-Nitrophenol charakteristische Konstante und beträgt 8,33.

s ist die Salzkorrektur. Für Leitungs-, Fluß- und andere fast salzfreie Wässer ist $s = 0$. Für Meerwasser innerhalb aller in Betracht kommenden Salzgehalte beträgt $s = -0,16$.

ϑ ist die Temperaturkorrektur. Die Temperatur des Wassers wird in dem Röhrchen direkt gemessen, und danach folgender Wert für ϑ eingesetzt:

Temperatur in °C	ϑ	Temperatur in °C	ϑ
5	+ 0,10	25	— 0,06
10	+ 0,06	30	— 0,11
15	+ 0,02	35	— 0,15
17,5	± 0	40	— 0,18
20	— 0,02		

φ ist $= \log \frac{1-F}{F}$ und wird auf dem Diagramm (S. 79) abgelesen. Für gewöhnlich dient Kurve I zur Ablesung. Ist $\varphi < 0,1$, so bedient man sich der Kurve II, welche die Ordinate in 10-fach vergrößertem Maßstabe darstellt; Kurve III stellt die Ordinate 100-fach vergrößert dar.

Die ganze Bestimmung ist in wenigen Minuten durchgeführt und in Wirklichkeit viel einfacher, als es nach der Beschreibung scheinen möchte.

4. Versuchsbeispiele.

a) Berliner Leitungswasser; 40 ccm + 2,0 ccm Indikator ist farbgleich mit 40 ccm Lauge + 0,3 ccm Indikator. Folglich $F = \frac{0,30}{2,00} = 0,150$; also $\varphi = -0,75$.
Temperatur im Wasser 15° C.

$$\begin{aligned} p_h &= p_k + s + \vartheta + \varphi \\ &= 8,33 + 0 + 0,01 - 0,75 \\ p_h &= 7,59 \end{aligned}$$

b) Meerwasser (Nordsee); 40 ccm + 0,7 ccm Indikator ist farbgleich mit 40 ccm Lauge + 0,26 ccm Indikator. Folglich $F = \frac{0,26}{0,7} = 0,371$; also $\varphi = -0,25$.
Temperatur im Wasser 15° C.

$$\begin{aligned} p_h &= p_k + s + \vartheta + \varphi \\ &= 8,33 - 0,16 + 0,01 - 0,25 \\ p_h &= 7,93. \end{aligned}$$

Die Bestimmung des Acetons in Trinkbranntwein mit Hydroxylaminhydrochlorid.

Von
G. Reif.

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium des Reichsgesundheitsamts.

[Eingegangen am 12. Juni 1921.]

Seit Einführung der Branntweinsteuer und infolge der in den letzten Jahren herrschenden Knappheit an Spiritus haben die Bemühungen, an Stelle des Äthylalkohols diesem ähnliche, aber verbotene Stoffe zu setzen, mehr und mehr zugenommen. Solange es sich lediglich um einen Ersatz des Äthylalkohols durch den Methylalkohol handelt, der unter Verwendung irreführender Bezeichnungen in den Verkehr gebracht wird, ist der Nachweis der Verfälschung nicht schwer. Wird aber von feineren chemischen Täuschungsverfahren Gebrauch gemacht, indem man z. B. einem vergällten Branntwein die Vergällungstoffe wieder zu entziehen sucht, so erwachsen der chemischen Feststellung des Betruges erhebliche Schwierigkeiten.

Als Vergällungsmittel für Trinkbranntwein kommen in erster Linie in Betracht: Pyridin und Holzgeist mit einem bestimmten Gehalt an Aceton.

Die Beseitigung des Pyridins aus einem denaturierten Spiritus läßt sich verhältnismäßig leicht ausführen. Eine Destillation mit Zink- oder Eisenchlorid oder mit Säuren, wie Schwefelsäure oder Weinsäure genügt, um es vollständig zurückzuhalten und dem vergällten Alkohol den widerlichen Geruch und Geschmack zu nehmen. Das Fehlen des Pyridins in einem Branntwein sagt also noch nicht, daß es sich um keinen denaturierten Spiritus handelt.

Zum Nachweis des Pyridins eignet sich (unter Hinzuziehung der Geruchsprobe) nach den Angaben von P. Hasse¹⁾ vorteilhaft das Verfahren mit Quecksilberchlorid, welches in seiner Ausführung sehr einfach und empfindlich ist, so daß noch geringe Mengen Pyridin erkannt werden können. Quantitativ wird es bestimmt, indem man mit Natronlauge versetzt und nach der Destillation mit $\frac{1}{10}$ N.-Säure titriert.

Weit größeren Schwierigkeiten begegnet man bei der Entfernung des Methylalkohols aus vergälltem Spiritus. Bei vielen Trinkbranntweinen, besonders in Obst- und Tresterbranntweinen, wird jedoch die Bestimmung des zugesetzten Methylalkohols dadurch beeinflusst, daß der Methylalkohol als natürlicher Bestandteil vorkommt, wie

¹⁾ Pharm. Zentralhalle 1920, 61, 613.