bisher abgehaltenen Fortbildungskurse. Außerdem werden in den Fachzeitschriften, insbesondere in der Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel sowie Gebrauchsgegenstände, zahlreiche wissenschaftliche Abhandlungen veröffentlicht. Trotz alledem ist es nur verhältnismäßig wenigen im praktischen Leben stehenden Nahrungsmittelchemikern vergönnt, sich wissenschaftlich zu betätigen. Dies liegt zum Teil daran, daß diesen Chemikern neben ihrer aufreibenden Berufsarbeit hierfür zu wenig freie Zeit bleibt, und außerdem verfügen sie häufig nicht über die erforderlichen wissenschaftlichen Hilfsmittel. Im öffentlichen Interesse ist dies um so mehr zu bedauern, als die Mitwirkung der Nahrungsmittelchemiker bei der Lebensmittelversorgung immer mehr an Umfang und Bedeutung zunimmt. Es handelt sich hier, wie bereits oben ausgeführt wurde, nicht um einen Beruf, in dem nach starren Vorschriften und Schemata gearbeitet werden darf, sondern um die praktische Betätigung einer Wissenschaft, die nie stillsteht. Wir müssen uns stets bewußt sein, daß die nahrungsmittelchemischen Untersuchungsmethoden, die Darstellung und die Deutung der Analyseergebnisse, die Beurteilung der Verfahren bei Herstellung, Aufbewahrung und Zubereitung der Lebensmittel und deren Eigenschaften dem jeweiligen Stande der Wissenschaft und Technik angepaßt werden müssen. Dazu gehört nicht nur die Möglichkeit, sich auf den in Frage kommenden Gebieten der Wissenschaft und Technik auf dem Laufenden zu erhalten, sondern vor allem Gelegenheit zur wissenschaftlichen Betätigung. Es ist ein alter Erfahrungssatz, daß nur derjenige ein guter Chemiker werden und bleiben kann, der unablässig forschend tätig ist. Dazu kommt, daß die wissenschaftliche Forschung auf die Persönlichkeit des Menschen einen nicht zu unterschätzenden Einfluß ausübt. Auch wenn unsere Erfolge noch so bescheiden sind, so gewähren sie uns doch wahrhaft reine Freuden und jene innere Befriedigung, die uns die Härten des Lebens vergessen macht und uns von neuem befähigt, den Kampf mit ihnen erfolgreich aufzunehmen.

Die Bedeutung eigener Forschung für die Aufrechterhaltung geistigen Lebens hat der Baseler physiologische Chemiker Friedrich Miescher⁴⁾ sehr treffend in einem Briefe an einen befreundeten Gymnasiallehrer geschildert, der über seine Lebensaufgaben mit sich in Zwiespalt geraten war. Aus diesem Briefe mögen hier folgende Worte Platz finden, welche auch für das geistige Leben der Nahrungsmittelchemiker Geltung haben. „Leicht wird das ganze Denken allmählich in die Grenzen des alltäglichen ordinären Schulwissens eingepfercht, bis der Mann schließlich, er mag von Haus aus so begabt und strebsam gewesen sein, als er will, zu einem ganz gewöhnlichen mehr oder minder guten Schulfuchs geworden ist, dem seine Wissenschaft eben seine Milchkuh und sein Frondienst geworden ist, während er daneben noch allerlei gemüthliche oder geistreiche Philisterrückwärtigkeiten betreiben mag. Wer zum Philister geboren ist, der mag sich daran genügen. Wer es dagegen nicht ist, wird allmählich mit sich selbst in Widerspruch geraten. Es wird sich etwas in ihm aufbäumen gegen diesen Prozeß des geistigen Abdorrens. Aber nur eine kleine, auserwählte Schar findet Mut und Kraft genug, um mitten in den Mühseligkeiten des Lehrerberufs das einzige Mittel zu ergreifen, die Betätigung an selbstständiger Forschung, sei auch das Gebiet noch so eng begrenzt. Und doch wird jeder, der sich einmal in selbstständiger Arbeit versucht hat, ungern das Gefühl der männlichen Befriedigung entbehren, welches in der vollständigen Anspannung und Übung auch der höchsten geistigen Kräfte liegt.“

Die alle 2 bis 3 Jahre stattfindenden kurzen Fortbildungskurse sind allein nicht imstande hier wirksame Abhilfe zu schaffen, und infolgedessen bleibt nichts anderes übrig, als den Nahrungsmittelchemikern von Zeit zu Zeit Gelegenheit zu geben, frei von den Mühsalen des Berufes sich wissenschaftlich zu betätigen und fortzubilden.

Es wird deshalb vorgeschlagen, den praktischen Nahrungsmittelchemikern nach dem Vorbilde der amerikanischen Hochschulprofessoren alle 6 Jahre einen Urlaub von einjähriger Dauer zu Studienzwecken zu gewähren. Dieses „Freijahr“ können die Nahrungsmittelchemiker verbringen in rein wissenschaftlichen, fachwissenschaftlichen oder technischen Arbeitsstätten. Hierfür kommen in erster Linie in Frage:

1. wissenschaftliche Hochschullaboratorien,
2. die Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie in München,
3. die Laboratorien des Reichsgesundheitsamtes, der Landesgesundheitsämter oder gleichgearteter Ämter,

⁴⁾ Friedrich Miescher, Histochemische und physiologische Arbeiten. Gesammelt und herausgegeben von seinen Freunden. Bd. 1, S. 137.

4. Fach- und Versuchsanstalten für Molkereiwesen, Obst-, Gemüse- und Weinbau, Gärungsgewerbe, Getreideverarbeitung, Zuckerindustrie, Konservenindustrie usw.,
5. gewerbliche Betriebe zur Gewinnung, Verarbeitung und Zubereitung von Lebensmitteln,
6. Nahrungsmittel-Untersuchungsanstalten, die sich mit besonderen Aufgaben beschäftigen.

Auch Studienreisen im In- und Auslande sind sehr erwünscht, besonders in denjenigen Ländern, aus denen wir Lebensmittel beziehen.

Dieser Vorschlag wird von vielen als ein idealer Gedanke, ja als eine Utopie angesehen werden, deren Verwirklichung schon deshalb aussichtslos sei, weil auch in anderen akademischen und nicht akademischen Berufen ähnliche Forderungen gestellt werden müßten, wenn deren Berechtigung bei den Nahrungsmittelchemikern anerkannt würde. Es soll auch nicht verkannt werden, daß die praktische Durchführung dieses Vorschlages schon aus finanziellen Gründen auf große Schwierigkeiten stoßen wird. Dies kann aber nicht hindern diese durchaus begründete Forderung für die Nahrungsmittelchemiker zu erheben, und es muß anderen Berufsklassen überlassen werden Ähnliches anzustreben. In einer Zeit, die sich rühmt mit alten Vorurteilen zu brechen und Neues, nur Zweckmäßigeres aufzubauen, müssen Mittel und Wege gefunden werden, um diese für die Lebensmittelversorgung unseres Volkes wichtigen Vorbedingungen zu erfüllen.

4. Zusammenfassung.

Vorstehende Ausführungen lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen:

1. Im Interesse der Versorgung der Bevölkerung mit guten und billigen Lebensmitteln müssen an die wissenschaftliche Ausbildung der Nahrungsmittelchemiker die höchsten Anforderungen gestellt werden. Sie können nur dadurch leistungsfähig erhalten werden, wenn ihnen die Möglichkeit geboten wird, sich ständig weiter zu bilden.
2. Die Fortbildung geschieht am zweckmäßigsten durch Fortbildungskurse und durch die Gewährung eines Freijahres.
3. Die Fortbildungskurse sollen alle 2 bis 3 Jahre in der Form von Wanderkursen abgehalten werden. Für die Wahl der Lehrgegenstände, die Art des Unterrichts, Ort, Zeit und Dauer der Kurse, sowie die Beschaffung der Geldmittel werden Vorschläge gemacht. Mit der Einrichtung (Organisation) und mit der jeweiligen Vorbereitung der Fortbildungskurse sollte ein in Verbindung mit dem Reichsgesundheitsrat (Unterausschuß für Nahrungsmittelchemie) zu bildender Reichsausschuß für Fortbildung der Nahrungsmittelchemiker betraut werden. Unter allen Umständen muß aber den Fortbildungskursen der freie wissenschaftliche Geist gewahrt bleiben.
4. Es wird vorgeschlagen, den praktischen Nahrungsmittelchemikern, ähnlich wie dies bei den amerikanischen Hochschulprofessoren der Fall ist, alle 6 Jahre ein Freijahr, d. h. einen Urlaub von einjähriger Dauer zu Studienzwecken zu gewähren.

München, im Juli 1919.

[A. 126.]

Über die quantitative Bestimmung von Aceton, Methylalkohol und Furfurol nebeneinander.

Von H. PRINGSHEIM und E. KUHN.

(Aus dem Laboratorium des Kriegsausschusses für Ersatzfutter.)

(Eingeg. 5./7. 1919.)

Während bei der trockenen Destillation des Holzes von flüchtigen, wasserlöslichen und neutralen Produkten hauptsächlich Methylalkohol und Aceton in technisch bedeutender Menge gebildet werden, entsteht neben diesen beiden, bei der Holzspiritusfabrikation, d. h. beim Kochen von Sägespänen mit verdünnten Säuren unter Überdruck in beträchtlicher Menge Furfurol. Diese Flüssigkeit, welche ein außerordentlich wirksames Lösungsmittel ist, wird auf diese Weise zu einem Nebenprodukt der chemischen Großindustrie, während sie bisher nur zu einem Kleinhandelspreis zur Verfügung stand, welcher ihre praktische Verwertung ausschloß.

Bei einer derartigen Verarbeitung des Holzes wird nebenbei auch Essigsäure gebildet, so daß sich in den furfurolhaltigen Kondensaten neben der Mineralsäure wie Salzsäure, Essigsäure, Furfurol, Aceton

und Methylalkohol nebeneinander vorfinden. Zur Kontrolle der unter verschiedenen Arbeitsbedingungen anfallenden Ausbeuten an diesen Produkten war es deshalb notwendig eine Methode zu finden, um sie in kleinen Mengen und in verdünnter wässriger Lösung bestimmen zu können.

Macht man die für praktische Zwecke ausreichende Voraussetzung, daß die neben der Salzsäure gebildete organische Säure allein aus Essigsäure besteht¹⁾, so läßt sich selbstverständlich die gebildete Menge Essigsäure mit Leichtigkeit feststellen, wenn man die Gesamtacidität und die Salzsäure nach der Volhard'schen Methode nebeneinander titriert und die Essigsäure aus der Differenz berechnet.

Um das Furfurol zu bestimmen, stehen uns zwei Methoden zur Verfügung: erstens die Methode von Tollens mit Phloroglucin²⁾ und Salzsäure und ferner eine andere, ebenfalls von Tollens angegebene Methode³⁾, nach welcher das Furfurol in Gestalt seines Hydrazons mit Phenylhydrazin gefällt wird. Während Tollens das Hydrazin bei 50° trocknet, haben wir wegen der leichten Zersetzlichkeit dieser Substanz eine Modifikation eingeführt: nach dieser wird das auf einem Goochtiigel gesammelte Material im Vakuum-exsiccator über Schwefelsäure getrocknet, wobei man vorteilhafterweise in den oberen Raum des Exsiccators in einer Schale einige Kalihydratstäbe bringt. Zur Berechnung zählt man zu dem gefundenen Furfurolniederschlag nach dem Vorschlage von Tollens 0,025 g (später 0,0104 g)⁴⁾ zu und multipliziert die Summe mit 0,516, worauf man das gesuchte Furfurol in Gramm findet. Die Voraussetzung für diese Berechnung ist, daß die Fällung in einem Flüssigkeitsvolumen von 200 ccm vorgenommen wird.

Wir haben jedoch gefunden, daß die Zurechnung von 0,025 g resp. 0,0104 g zum gefundenen Niederschlag unnötig ist, da man auf diese Weise immer zu hohe Furfurolwerte erhält. Man kann wohl die Annahme machen, daß Tollens vor 28 Jahren kein ganz reines Furfurol in den Händen hatte, als er die Bestimmungsmethode mit Phenylhydrazin ausarbeitete, und daß er sich deshalb zur Einführung der Korrektur veranlaßt sah.

Um nun das Furfurol von Methylalkohol und Aceton zu trennen, eignet sich nach unseren Erfahrungen besser die Fällung mit Phenylhydrazin als die mit Phloroglucin, wobei jedoch zu bemerken ist, daß man vorteilhafterweise das hierbei gewonnene Fällungsprodukt nicht gleichzeitig zur Bestimmung, sondern nur zur Entfernung des Furfurols verwendet, da es infolge zu großer Menge zu lange getrocknet werden müßte. Nachdem man also aus einer derartigen Lösung das Furfurol in Gestalt seines Hydrazons entfernt hat, handelt es sich darum, fürs erste das Aceton und den Methylalkohol in konzentrierter wässriger Lösung anzusammeln. Zu diesem Zwecke wird das Filtrat des Hydrazons mit Salzsäure stark angesäuert, und ein Drittel des vorhandenen Volumens überdestilliert. Durch die starke Salzsäure wird die Verbindung zwischen dem Phenylhydrazin und dem Aceton gesprengt, so daß das Aceton quantitativ in das Destillat übergeht.

Naturngemäß gelangt auf diese Weise auch Salzsäure in das Destillat. Die zweite Destillation wird gleichzeitig dazu benutzt, um die Salzsäure zu entfernen. Man versetzt im Überschuße mit Magnesia usta, da bei einer Absättigung der Säure mit Soda im Falle Eintretens einer alkalischen Reaktion das Aceton während der Destillation zum Teil zerstört werden würde. Aus der mit Magnesia usta versetzten Lösung destilliert man wiederum ein Drittel ab und gewinnt nun den Methylalkohol und das Aceton nebeneinander in konzentrierterer Form in der neutralen, wässrigen Lösung.

Versuch zur Bestimmung des Methylalkohols und Acetons nebeneinander mit Hilfe des spezifischen Gewichtes.

Bearbeitet von WERNER FRITZE.

Wie uns bekannt ist, wird in den Holzdestillationsfabriken der Methylalkohol im Aceton oder auch das Aceton im Methylalkohol auf folgende Weise bestimmt:

Man ermittelt das spezifische Gewicht und bestimmt das Aceton nach der Jodtitrationmethode. Nach dem spezifischen Gewicht soll sich nun aus einer Tabelle die Konzentration von Methylalkohol

plus Aceton ermitteln lassen, so daß man den Wert für Methylalkohol findet, wenn man den durch die Titrationmethode ermittelten Gehalt an Aceton in Abzug bringt. Die Voraussetzung für die Richtigkeit dieser Bestimmungsmethode wäre naturgemäß, daß die spezifischen Gewichte von Aceton- und Methylalkohollösungen verschiedener Konzentration tatsächlich übereinstimmen.

Auf diese Methode glaubten wir eine ausreichend genaue Bestimmungsmethode von Aceton und Methylalkohol nebeneinander auch in wässrigen Lösungen gründen zu können. Zu diesem Zwecke mußten wir das spezifische Gewicht verdünnter wässriger Methylalkohol- und Acetonlösungen miteinander vergleichen. Die Literatur bot uns für diesen Vergleich nur eine ausreichende Tabelle für das spezifische Gewicht verdünnter wässriger Methylalkohollösungen. Wir benutzten die Tabelle von Dittmann und Fawsitt⁵⁾, deren Werte mit anderen Ermittlungen im großen und ganzen gute Übereinstimmung zeigen. Für wässrige Acetonlösungen fanden wir nur Tabellen, welche das spezifische Gewicht von 5, 10, 15%iger wässriger Lösung usw. angeben. Das spezifische Gewicht verdünnter wässriger Lösungen bis zu 5% Aceton scheint noch nicht ermittelt worden zu sein. Aus diesem Grunde haben wir uns selbst eine derartige Tabelle hergestellt und dabei gleichzeitig die Beobachtung gemacht, daß der von uns für 5%ige Acetonlösung ermittelte Wert des spezifischen Gewichtes weit größer war, als von Krong und Mc Elroy⁶⁾ angegeben. Die Richtigkeit dieser Tabelle ist also anzuzweifeln.

Zur Herstellung einer spezifischen Gewichtskurve stellten wir zuerst fest, daß das von uns verwandte Aceton nach der titrimetrischen Jodbestimmung 100%ig war. Mit Hilfe dieses Reiacetons stellten wir uns nun verdünnte wässrige Acetonlösungen her, deren genauen Acetongehalt wir durch Titration ermittelten. Zur Feststellung des spezifischen Gewichtes bedienten wir uns in jedem Falle gleichzeitig der Bestimmung mit einem 50 ccm fassenden Pyknometer und einem vom Institut für Gärungsgewerbe gelieferten Schwimmer mit sehr feinem Hals, welcher den Prozentgehalt von Alkohol mit einer Genauigkeit von $\frac{1}{10}\%$ zu ermitteln gestattete. Natürlich wurde die Temperatur von 15° mit Genauigkeit innegehalten und auf diese Weise scharfe Übereinstimmung der spezifischen Gewichtswerte bei beiden Methoden gefunden. Zum Belege geben wir nachstehend unsere Werte:

1. Lösung: Hergestellt etwa 1%, titriert: die Lösung wird ums Zehnfache verdünnt und zur Titration 25 ccm Lösung benutzt. Es werden 32,2; 32,5; 32,5; 31,8 ccm $\frac{1}{10}$ n.-Jodlösung gebunden = 1,23%.

Spez. Gewicht:

a) mit Spindel	0,99862
b) mit Pyknometer	0,99835
	0,99831
Mittel	0,99833

2. Lösung: Hergestellt etwa 2%.

Titriert: Die Lösung wird ums Zehnfache verdünnt und 10 ccm angewandt. Es werden verbraucht 23,3; 23,3; 23,1; 23,6 ccm $\frac{1}{10}$ n.-Jodlösung; entsprechend 2,20%.

Spez. Gewicht:

a) mit Spindel bestimmt	0,99699
b) mit Pyknometer	0,99702
	0,99707
Mittel	0,99705

3. Lösung: Hergestellt etwa 3%, titriert: 3,14%.

Spez. Gewicht:

a) mit Spindel bestimmt	0,99569
b) mit Pyknometer	0,99569
	0,99573
Mittel	0,99571

4. Lösung: Hergestellt etwa 4%, titriert: 4,55%.

Spez. Gewicht:

a) mit Spindel bestimmt	0,99388
b) mit Pyknometer	0,99397
	0,99401
Mittel	0,99399

¹⁾ Vgl. hierzu H. Pringsheim und H. Magnus, Z. physiol. Chem. 105, 179 [1919].

²⁾ Krüger u. Tollens, Angew. Chem. 9, 43 [1896].

³⁾ Günther, de Chalmot und Tollens, Ber. 24, 3580 [1891].

⁴⁾ Marqu. Tollens, Angew. Chem. 9, 34 [1896].

⁵⁾ Z. anal. Chem. 29, 83 [1890].

⁶⁾ Z. anal. Chem. 32, 105 [1893].

5. Lösung. Hergestellt: etwa 5%, titriert: 5,03%.

Spez. Gewicht:

a) mit Spindel bestimmt	0,99347
b) mit Pyknometer	0,99347
	0,99349
Mittel	0,99348

6. Lösung. Hergestellt: etwa 10%, titriert: 10,3%.

Spez. Gewicht:

a) mit Spindel bestimmt	0,98730
b) mit Pyknometer	0,98728
	0,98731
Mittel	0,98729

Vergleicht man nun die spezifischen Gewichte verdünnter wässriger Aceton- und Methylalkohollösungen (vgl. die nachstehende Kurve), so findet man, daß sie doch sehr stark voneinander abweichen.

Nichtsdestoweniger brauchte das keine absolute Hinderung für die Anwendung einer derartigen Methode zur gleichzeitigen Bestimmung von Aceton und Methylalkohol in wässrigen Lösungen zu sein, da man zwecks Ermittlung des Methylalkoholgehaltes das dem Acetongehalt entsprechende spezifische Gewicht vom spezifischen Gewicht des Wassers bei 15° in Abzug bringen und den gefundenen Wert zu dem spezifischen Gewichte der Methylalkohol-Acetonlösung hinzuaddieren kann, um so das auf den Methylalkohol entfallende spezifische Gewicht zu errechnen. Die Voraussetzung für diese Möglichkeit ist jedoch, daß beim Zusammenbringen verdünnter, wässriger Methylalkohol- und Acetonlösungen derselben Konzentration keine Kontraktion erfolgt, oder, mit anderen Worten, daß die Kurve für Methylalkohol plus Acetonlösungen genau in der Mitte zwischen der Aceton- und der Methylalkoholkurve verläuft.

Die hierbei gefundenen Werte finden sich in nachstehender Kurve:

Ob diese Methode sich für den Zweck eignet, den wir im Auge hatten, wollen wir hier nicht erörtern. Wir haben die vorstehenden Resultate nur angeführt, da in der Literatur keine Angaben über die ermittelten Werte vorhanden sind.

Schließlich wurde der hier beschriebene Weg für die Bestimmung von Aceton und Methylalkohol nebeneinander verlassen und das Problem auf andere Weise gelöst.

Bestimmung von Methylalkohol neben Aceton.

Bekanntlich läßt sich das Aceton in wässriger Lösung mit großer Genauigkeit mit Hilfe der Jodtitration bestimmen⁷⁾. Weit schwieriger gestaltet sich naturgemäß die Bestimmung des Methylalkohols. In der Literatur haben wir Angaben über die Bestimmung von Methylalkohol neben Aceton nicht auffinden können. Zur quantitativen Bestimmung des Methylalkohols allein läßt sich naturgemäß

⁷⁾ Vgl. Lunge-Berl, Chemisch-Technische Untersuchungen 3. 14 [1911].

die von Nicloux⁸⁾ angegebene Titrationsmethode mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure verwenden, welche für die Bestimmung des Äthylalkohols in verdünnten Lösungen, besonders für physiologische Zwecke Bedeutung erlangt hat. In seinem Gemisch mit Äthylalkohol, besonders im Trinkbranntwein, bestimmt König⁹⁾ den Methylalkohol gleichfalls durch Oxydation mit Kaliumbichromat, wobei er die gebildete Kohlensäure absorbiert und zur Wägung bringt. Weniger wichtig für die Bestimmung von Methylalkohol in weingeisthaltigen Flüssigkeiten sind die Angaben von Schlicht¹⁰⁾ Meyerfeld¹¹⁾, Blank und Finkenbeiner¹²⁾.

Die von uns gewählte Methode lehnt sich in gewisser Beziehung an die von Nicloux an. Sie beruht auf der Oxydation des Methylalkohols mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure in der Kälte und Feststellung des verbrauchten Sauerstoffes durch Titration des verbleibenden Kaliumbichromates mit Hilfe von Ferroammoniumsulfat. Die Vorbedingung für dieses oxydative Bestimmungsverfahren ist naturgemäß, daß das Aceton unter den gewählten Versuchsbedingungen vom Kaliumbichromat nicht angegriffen und infolgedessen auch kein Kaliumbichromat hierfür verbraucht wird. Unter gewissen Verdünnungsverhältnissen läßt sich in der Tat der Methylalkohol quantitativ oxydieren, ohne das Aceton dabei in Mitleidenschaft zu ziehen. Auf die speziellen Angaben gehen wir im experimentellen Teil ein. Fassen wir das Ergebnis unserer Untersuchung zusammen, so glauben wir, das schwierige Problem der Bestimmung von Furfurol, Aceton und Methylalkohol nebeneinander mit einer, wie aus unseren Versuchangaben hervorgeht, für praktische Zwecke ausreichenden Genauigkeit gelöst zu haben.

Nachstehend geben wir eine Beschreibung unserer Methoden und einige Beleganalysen, an deren Hand man sich ein Urteil über die Genauigkeit verschaffen kann.

Zur Bestimmung von Methylalkohol und Aceton nebeneinander bedarf man der folgenden Reagenzien:

1. Eine Normal-Kaliumbichromatlösung, enthaltend 49,083 g Kaliumbichromat im Liter Wasser. Bei der Oxydation wird der Methylalkohol zu einem Molekül Kohlensäure und zwei Molekülen Wasser unter Verbrauch von 3 Atomen Sauerstoff oxydiert; folglich bedürfen 32 g Methylalkohol zur Oxydation $3 \times 16 \text{ g} = 48 \text{ g}$ Sauerstoff. 1 cem Normal-Bichromatlösung gibt 8 mg Sauerstoff ab, folglich berechnet sich je 1 cem normaler Bichromatlösung $x = \frac{32 \cdot 8}{48} = 0,0053 \text{ g}$ Methylalkohol. Zur Vereinfachung der Rechnung kann man auch eine Lösung von 45,963 g Kaliumbichromat im Liter verwenden; 1 cem dieser Lösung entspricht dann genau 5 mg Methylalkohol; man setzt den Lösungen zweckmäßig 50 cem Schwefelsäure hinzu.

2. Ferroammoniumsulfatlösung (Mohr'sches Salz). Die Stärke dieser Lösung wählt man behufs schärferer Endtitration so, daß 1 cem Kaliumbichromatlösung 3 cem Eisenlösung verbrauchen. Man stellt sich durch Auflösen von etwa 150 g (theoretisch 130,8 g) kryst. Mohr'sches Salz je Liter eine stärkere Lösung her, bestimmt den Titer mit obiger Bichromatlösung und stellt durch Verdünnen das gewünschte Stärkeverhältnis her. Indicator ist rotes Blutlaugensalz (Tüpfelanalyse). Der Titer der Eisenlösung ändert sich infolge langsamer Oxydation; deshalb muß vor dem Gebrauch der Titer jedesmal erneut festgestellt werden.

3. Indicator: Eine wässrige Lösung von etwa 0,1 g Ferrieyan-kalium in 100 cem Wasser.

Bestimmung des Methylalkohols.

Da 0,1 g Methylalkohol 20,0 cem der Bichromatlösung verbrauchen, mißt man 10–25 cem der zu untersuchenden Lösung mit höchstens 0,20 g Methylalkohol in einem Kolben von etwa 250 cem Inhalt ab, fügt mittels geeicherter Pipette 50 cem der obigen Bichromatlösung und mittels Meßzylinder 50 cem Schwefelsäure (1:1) zu und verschließt den Kolben sofort mit einem Stopfen oder einem mit Wasser gefüllten Niveaurühr, wie man es für die Kipp-schen Apparate verwendet. Da bei der Oxydation Kohlensäure gebildet wird, ist der letztgenannte Verschuß vorzuziehen. Man läßt

⁸⁾ Bull. de la Soc. chim. 3, 17, 839; Chem. Zentralbl. 1897, I, 268, 1257.

⁹⁾ Chem.-Ztg. 36, 1025; Chem. Zentralbl. 1912, II, 1314.

¹⁰⁾ Z. öf. Chem. 1912, 337; Chem. Zentralbl. 1912, II, 1492.

¹¹⁾ Chem.-Ztg. 37, 649; Chem. Zentralbl. 1913, II, 175. Vgl. die Kritik von Seberenyi, Chem.-Ztg. 37, 757; Chem. Zentralbl. 1913, II, 541.

¹²⁾ Ber. 39, 1316 [1906].

das Reaktionsgemisch nach gutem Umschwenken bei gewöhnlicher Temperatur über Nacht stehen, spült dann den Inhalt des Kolbens mit Wasser quantitativ in eine geräumige Porzellanschale, verdünnt mit etwa 500 ccm Wasser und titriert das unverbrauchte Bichromat mit Ferroammoniumsulfatlösung zurück. Durch Tüpfeln stellt man den Punkt fest, bei welchem ein aus der Porzellanschale herausgenommener Tropfen mit einem kleinen Tropfen Ferricyankalium eine blaue Färbung oder einen blauen Niederschlag (Turnbells Blau) hervorruft.

Die Bestimmung des Acetons wird in der üblichen Weise ausgeführt. Zum Beweise, daß sich auf diesem Wege Aceton und Methylalkohol nebeneinander bestimmen lassen, geben wir nachstehend ein Beispiel aus unseren Versuchsreihen:

Angewandt:

20 ccm 1%iger Acetonlösung . . = 0,20 g
20 „ 1%iger Methylalkohollösung = 0,20 g
50 „ n.-Bichromatlösung
50 „ Schwefelsäure

Nach 48 Stunden zurücktitriert mit:

35,0 ccm Eisenlösung (Titer 1 : 2,56)
13,7 „ unverbrauchte Bichromatlösung
36,3 „ verbrauchte Bichromatlösung
 $36,3 \times \frac{16}{3 \times 1000} = 0,194$ g Methylalkohol.

Durch Destillation

100 ccm Destillat erhalten
20 „ Destillat angewandt

50 „ $\frac{n}{10}$ Jod

9,15 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfat zurücktitriert.

40,85 ccm $\frac{n}{10}$ Jod verbraucht

$40,85 \times 5 \times 0,000967$

0,197 g Aceton.

Aus unseren Untersuchungen geht also hervor, daß das Aceton bei den gewählten Konzentrationsverhältnissen nicht angegriffen wird.

Wesentlich ist natürlich bei der beschriebenen Methode, daß bei gewöhnlicher Temperatur oxydiert wird, da beim Erhitzen auch das Aceton angegriffen wird.

I.		Aceton	
Methylalkohol			
Konzentration . 0,1 %		0,1 %	
angewandt . . 0,2 g		0,2 g	
gefunden . . . 0,22 g	0,21 g	0,21 g	0,21 g
II.			
Konzentration . 0,2 %		0,2 %	
angewandt . . 0,2 g		0,2 g	
gefunden . . . 0,197 g	0,20 g	0,192 g	0,196 g
III.			
Konzentration . 0,4 %		0,4 %	
angewandt . . 0,4 g		0,4 g	
gefunden . . . 0,406 g		0,38 g	

Haben wir oben bewiesen, daß auch in konzentrierteren Lösungen eine Oxydation des Acetons nicht eintritt, die genaue Bestimmung des Methylalkohols also sehr wohl möglich ist, so möchten wir andererseits auf die Möglichkeiten hinweisen, daß bei starker Verdünnung der Oxydationsflüssigkeit falsche Resultate im Methylalkoholgehalt entstehen können.

Aus unseren Versuchen geht hervor, daß die Menge der zu untersuchenden Lösung nicht mehr als die Hälfte der angewandten Bichromatmenge betragen darf, oder daß die Oxydationsflüssigkeit etwa 2% $K_2Cr_2O_7$ enthalten soll. Vergleiche folgende Übersicht:

Angewandt % Methylalkohol	1,0	1,0	1,0
Angewandt ccm 1%igen Methylalkohol	10	10	10
Verdünnt mit ccm Wasser	0,0	40	90
Zusatz von ccm $\frac{n}{1}$ $K_2Cr_2O_7$	25	25	25
Zusatz von ccm H_2SO_4 (1 : 1)	25	25	25
Konzentration der Oxydationsflüssigkeit in % $K_2Cr_2O_7$	2,04	1,23	0,82
Gefunden Prozent Methylalkohol . . .	0,965	0,828	0,590

Angew. Chem. 1919. Aufsatzteil (Band I) zu Nr. 72.

Gleichzeitige Bestimmung von Furfurol, Aceton und Methylalkohol.

Zur Bestimmung des Furfurols verwendet man eine Lösung von 7,5 g Phenylhydrazinchlorhydrat und 10 g Natriumacetat in 100 ccm Wasser. 10 ccm dieser Lösung genügen zur Fällung von 0,75 g Furfurol.

Die zu untersuchende Lösung soll in einer Bestimmung so viel Furfurol enthalten, daß die Menge des Niederschlages mindestens 0,2 g und höchstens 0,7 g beträgt. Man verdünnt die zu untersuchende Lösung mit Wasser auf 200 ccm; dann versetzt man in der Kälte mit 10 ccm Phenylhydrazinlösung und schüttelt so lange gut um, bis sich der Niederschlag klar abgesetzt hat. Zweckmäßig läßt man 2–3 Stunden stehen und filtriert dann durch einen gewogenen Goochtiegel. Durch längeres Stehen der gefällten Lösung, z. B. über Nacht, können Fehler vorkommen.

Zur Trennung des Furfurols vom Aceton und Methylalkohol verfährt man im Prinzip ebenso. Man verwendet jedoch größere Mengen, entsprechend der Menge der zu bestimmenden Substanzen, die man durch orientierende Versuche ermitteln muß, und füllt nach der Fällung mit Phenylhydrazin im Meßkolben bis zur Marke auf, schüttelt kräftig um und filtriert durch ein Faltenfilter. Ein aliquoter Teil des Filtrats wird nun mit konz. Salzsäure versetzt und der Destillation unterworfen (vgl. die Beispiele); aus diesem Destillat destilliert man nach Zusatz von Magnesia usta ein Drittel des Volumens ab und bestimmt in dem nunmehr gesammelten Destillat das Aceton und den Methylalkohol in der vorher beschriebenen Weise. Nachstehend geben wir einige Beispiele aus unseren Versuchsreihen.

Bei der Untersuchung einer selbst hergestellten Lösung mit 1% Furfurol, 1,6% Aceton und 1,6% Methylalkohol wurden folgende Zahlen erhalten:

a) Furfurolbestimmung	I	II
angewandt ccm Lösung	20,0	25,0
verdünnt auf ccm	200	200
hierzu ccm Phenylhydrazin	10	10
g Niederschlag erhalten	0,4181	0,4996
% Furfurol erhalten	1,08	1,03

Zur Aceton- und Methylalkoholbestimmung wurden im 500 ccm-Kolben 50 ccm Lösung verdünnt mit

425 „ Wasser und mit

25 „ Phenylhydrazin gefällt.

400 ccm vom Filtrat = 40 ccm Lösung zweimal destilliert; 100 ccm Destillat erhalten.

b) Acetonbestimmung	I	II	
cem Destillat angewandt	10	10	
„ Jodlösung vorgelegt	65	65	
„ Thiosulfat zurücktitriert	6,92	6,64	
„ Jodlösung verbraucht	58,08	58,36	
(1 cem J = 1 mg Aceton) ¹³⁾			
% Aceton gefunden	1,45	1,46	
c) Methylalkoholbestimmung	I	II	III
cem Destillat angewandt	10	25	25
„ n. Bichromatlg. vorgelegt	25	40	40
„ Eisenlösung zurücktitriert	39,9	39,9	39,4
Verhältnis	1 : 2,93	1 : 2,93	1 : 2,93
„ $\frac{1}{1}$ n. Bichromat zurück	13,62	13,62	13,44
„ $\frac{1}{1}$ n. Bichromat verbraucht	11,38	26,38	26,56
% Methylalkohol gefunden	1,52	1,41	1,42

Bei der Bestimmung des Acetons können erhebliche Verluste eintreten, wenn es in der ursprünglichen Lösung gleichzeitig mit Furfurol und Methylalkohol in konzentrierterer als 0,1%iger Lösung vorliegt. Die Lösung ist also entsprechend zu verdünnen. Sollte es sich in einem besonderen Falle, wie z. B. bei den Holzspiritusdestillaten, um saure Lösungen handeln, so muß zur Furfurolbestimmung und -trennung vorher bis zur schwach essigsauren Lösung neutralisiert werden.

¹³⁾ Nicht $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung, sondern eine solche von 13,125 g Jod im Liter.

Weitere Beleganalysen einer von anderer Hand hergestellten Mischung sind in folgender Tabelle enthalten:

Konzentration	angewandt %	gefunden %
In der Fällungsflüssigkeit:		
Furfurol 0,05% Furfurol	1,00	1,03
0,05% „	1,00	1,05
In der Fällungsflüssigkeit:		
Aceton 0,2% Aceton	0,96	0,77
0,2% „	0,96	0,86
0,1% „	0,96	0,92
In der Oxydationsflüssigkeit:		
Methylalkohol 2,2% $K_2Cr_2O_7$	1,00	0,98
2,0% $K_2Cr_2O_7$	1,00	0,98
1,6% $K_2Cr_2O_7$	1,00	0,96

[A. 110.]

Ist der therapeutische Effekt patentbegründend?

Von Dr. jur. Dr. rer. nat. WEIDLICH, Höchst a. M.

(Schluß von S. 276.)

V.

Die Einwendungen gegen die patentbegründende Wirkung des technischen Effektes sind weder von technischen, noch von juristischen Gesichtspunkten aus haltbar. Es wird indes, wie oben erwähnt, zum Teil auch von denen, welche im allgemeinen den technischen Effekt als patentbegründend gelten lassen, dies dem therapeutischen Effekt abgesprochen und zwar mit dem Hinweis darauf, daß Heilwirkungen keine technischen Wirkungen seien, vielmehr Reaktionen des menschlichen Körpers, der außerhalb des Gebietes der Technik liege.

Fertig (Angew. Chem. 31, 235 [1918]), der sich unter Beibringung reichen Materials eingehend mit dieser Frage befaßt, weist darauf hin, daß schon die Tatsache der gewerblichen Verwertbarkeit des Verfahrens für die patentbegründende Wirkung des therapeutischen Effektes spreche. Da es sich aber hier darum handelt, ob der therapeutische Effekt die Annahme einer Erfindung rechtfertige, so kann die Frage nicht mit Beziehung auf die gewerbliche Verwertbarkeit, sondern nur im Hinblick auf das Wesen der Erfindung selbst beantwortet werden.

Der Begriff des „technischen Effektes“ ist von der Wissenschaft und Judikatur geschaffen; im Gesetz hat er keine ausgesprochene Grundlage. Er ist zu einer Art Schlagwort geworden, mit dem man gut tut, sich auseinanderzusetzen. Wenn man hierzu wieder auf die Kongorot-Entscheidung zurückgeht, so ergeben sich für eine durch den „technischen Effekt“ begründete Erfindung die Erfordernisse des erschlossenen neuen Wegs und des durch diesen eröffneten gewerblichen Fortschritts. Der Begriff des „technischen Effektes“ darf nicht so ausgelegt werden, als müsse der Effekt selbst, welcher die Grundlage der Erfindung bildet, in der Technik sich äußern. Von diesem Standpunkt aus läge z. B. in einem neuen verbesserten kinematographischen Verfahren, das eine bessere Wiedergabe der Bilder bewirkt, keine technische Neuerung, weil der Effekt des Verfahrens erst für den Beschauer, der nicht Gegenstand der Technik ist, zum Ausdruck kommt. Eine solche enge patentrechtliche Auffassung ist nicht haltbar. Der „technische Effekt“ ist vielmehr dahin zu verstehen, daß der Effekt für die Technik von Wert sein muß, daß also die Erfindung eine Bereicherung der Technik bedeuten muß. Es ist ganz gleichgültig, ob die Erfindung diese Wirkung direkt oder indirekt ausübt: direkt, indem sie z. B. neue Arbeitsmethoden angibt, indirekt, indem sie neue Erzeugnisse schafft, deren Herstellung industriell von Bedeutung ist. Und ebenso gleichgültig ist, wie sich daraus ergibt, auf welchem Gebiete die Verwendung der neuen Produkte liegt, ob auf dem Gebiete der Farbstoffe, der Riechstoffe oder Arzneimittel; in allen Fällen kann die Bereicherung der Technik in gleichem Maße gegeben sein.

Es ist also nichts anderes als eine falsche Anwendung des Begriffs des technischen Effektes bei Heilmitteln, wenn man diesen auf die Person des Verbrauchers bezieht. Der menschliche Körper kommt allerdings insofern in Betracht, als an ihm die Wirkung des Mittels festgestellt wird; damit erschöpft sich aber auch dessen

patentrechtliche Beziehung. Ist die Wirkung festgestellt, dann handelt es sich nur noch um die Frage: Kann eine solche Wirkung für die Arzneimittellindustrie als solche eine Rolle spielen? Und dieser Nachweis nur ist entscheidend für die Frage, ob der nachgewiesene Effekt des Verfahrens ein „technischer“ ist.

Mit dieser Beantwortung der Frage werden ohne weiteres all die Zweifelsfragen aus dem Wege geräumt, welche sich bei der Verneinung des therapeutischen Effektes als eines technischen Effektes ergeben. Daß z. B. der Mensch nicht Gegenstand eines technischen Effektes sein könne, ist damit begründet worden, daß es sich beim Menschen nur um physiologische Einwirkungen handeln könne, welche zudem bei Heilmitteln je nach Körperdisposition der einzelnen ganz verschieden seien. Der letztere Einwand ist wohl schon dadurch zu widerlegen, daß ein Heilmittel nicht dadurch wertlos wird, wenn es in einzelnen Fällen versagt, und daß es andererseits auch Heilmittel gibt, welche absolut, d. h. in jedem Falle der Anwendung nachweislich wirken. Und was die „physiologische“ Einwirkung betrifft, so ist schließlich jeder vom Menschen beobachtete Vorgang auf physiologische Einwirkungen zurückzuführen: Die Geruchswahrnehmung bei Riechstoffen, die Farbenwirkung bei gefärbten Stoffen, die Klangwirkung bei Glocken oder Musikinstrumenten, die Bildbetrachtung bei photographischen oder drucktechnischen Wiedergaben usw. Eine Grenze existiert hier überhaupt nicht mehr, und schließlich käme man bei solcher Betrachtungsweise im Patentamt dahin, sich nicht mehr über Technik, sondern über die verschiedenen biologischen Theorien zu unterhalten.

Den Anlaß zur erneuten Aufrollung der Frage des therapeutischen Effektes hat dem Patentamt die Schwierigkeit gegeben, welche dadurch entstanden ist, daß über die Wirkung irgend eines neuen Heilmittels Anmelder und Einsprechende weit auseinandergehende Meinungen vertreten. Brachte die eine Seite drei Gutachter über die erhöhte Wirkung, so brachte die Gegenseite deren vier über die Wirkungslosigkeit. Schließlich, so wurde gesagt, sei doch das Patentamt keine Obermedizinalbehörde, die über die sich widersprechenden ärztlichen Gutachten zu befinden habe. Da das Patentgesetz im § 13 von den Mitgliedern des Patentamts Sachverständnis in einem Zweige der Technik verlange, so sei doch auch damit schon gesagt, daß eine Wissenschaft, die nichts mit der Technik zu tun habe, auch nicht zu Entscheidungen herangezogen werden könne. Hierbei wird übersehen, daß das Patentamt keineswegs die Aufgabe hat, einen Streit der Ärzte zu entscheiden, sondern daß es nur darüber zu befinden hat, ob ihm der Nachweis des Effektes, also der Nachweis der Erfindung vom Anmelder in überzeugender Weise erbracht ist. Steht es vor einem non liquet, so wird es ruhig die Anmeldung zurückweisen, ohne damit über den Wert oder Unwert der Erfindung zu entscheiden; es spricht nur aus, daß der Nachweis dieses Werts nicht erbracht ist.

VI.

Einen interessanten Versuch, den therapeutischen Effekt auszuschalten, ohne aber dabei der Heilmittelindustrie den Patentschutz zu nehmen, hat das Patentamt in einer Reihe von Verfügungen gemacht, indem es den therapeutischen Effekt auf technische, durch das Verfahren ausgelöste Wirkungen zurückzuführen versuchte. So heißt es z. B. in einer Verfügung des Vorprüfens:

„Der Einsprechenden ist insoweit beizustimmen, als die therapeutische Wirkung des Produkts eines Analogieverfahrens allein nicht ohne weiteres die Patentierung eines derartigen Verfahrens begründen kann. Vielmehr muß auch der auf therapeutischem Wege geführte Beweis geeignet sein, als Beleg für eine neue technische Wirkung des Verfahrens zu gelten, die naturgemäß u. a. in neuen technischen Eigenschaften des Verfahrensproduktes gesehen werden kann. Kann für ein neues Produkt eines Analogieverfahrens eine neue, seinen bekannten Analogon nicht zukommende und nicht zu erwartende Wirkung nachgewiesen werden, so ist der Schluß vermöge der Einheitlichkeit chemischer Stoffe nicht unberechtigt, daß diesem Produkt neue technische Eigenschaften innewohnen, die seinen Analogon abgehen; denn auch therapeutische Wirkungen beruhen auf chemischen und physikalischen Vorgängen im Organismus und sind abhängig von den chemischen und physikalischen, also technischen Eigenschaften der Träger dieser Wirkungen.“

Diese Ausführungen gehen einestails um die Frage herum, anderenfalls führen sie gerade im Gegensatz zu ihrem Ausgangspunkt zu dem logischen Schluß, daß der therapeutische Effekt selbst patentbegründend ist; warum der Beweis des technischen Effektes