

Schon in früheren Jahren zeigten uns einige wenige Versuche die Unbrauchbarkeit aller der eben genannten Verfahren. Da in einem neuerdings vorgekommenen Falle wiederum das Verfahren von Ulsch angewandt wurde und offenbar unrichtige Ergebnisse dabei erzielt wurden, so veranlaßte ich Herrn Dr. Stüber, Nahrungsmittelchemiker an unserem Institut, zu prüfen, welche Fehler bei der Bestimmung der Salpetersäure nach den Reduktionsmethoden, insbesondere derjenigen von Ulsch, zu erwarten sind und welche Genauigkeit nach dem gasometrischen Verfahren von Schlösing-Wagner zu erzielen ist. Nach den Veröffentlichungen von Nothwang¹⁾ und Polenske²⁾, sowie von Liechti und Ritter³⁾ war anzunehmen, daß, ähnlich wie bei stark verschmutztem Abwasser und sonstigen stickstoffhaltigen Stoffen, die Methode von Schlösing-Wagner die sichersten Ergebnisse liefern würde. Die folgende Arbeit des Herrn Dr. Stüber hat die Erwartung bestätigt, daß alle Verfahren, welche auf einer Überführung in Ammoniak und nachheriger Befreiung des Ammoniaks durch Destillation in alkalischer Lösung beruhen, nicht anwendbar sind, daß dagegen das gasometrische Verfahren von Schlösing-Wagner bei Beobachtung bestimmter Vorsichtsmaßregeln durchaus befriedigende Ergebnisse liefert.

Ich schlage daher vor, zur Bestimmung der Nitrate in Fleisch und Fleischwaren künftighin ausschließlich das gasometrische Verfahren anzuwenden.

¹⁾ Archiv für Hygiene 1893, 16, 122.

²⁾ Arbeiten Kaiserl. Gesundh.-Amt 1891, 7, 491.

³⁾ Zeitschr. analyt. Chem. 1903, 42, 205.

Zur quantitativen Salpeterbestimmung im Fleisch.

Von

W. Stüber.

Mitteilung aus dem staatlichen Hygienischen Institut in Hamburg.

In der vorhergehenden Abhandlung ist von Herrn Dr. Farnsteiner darauf hingewiesen, daß bei Anwendung des Ulsch'schen Verfahrens zur Bestimmung des Salpeters in Fleisch und Fleischwaren zu hohe Werte gefunden werden müssen, und ein Abänderungsvorschlag auch auf Grund dieser Arbeit dahin gestellt, daß in Zukunft ausschließlich das gasometrische Verfahren nach Schlösing anzuwenden sei.

Im folgenden werde ich zunächst zeigen, daß nach dem Destillationsverfahren mit Natronlauge bezw. Magnesia schon in salpeterfreien Fleischabkochungen nicht nur erhebliche Mengen Ammoniak bezw. flüchtige Basen entstehen, sondern auch nach der Reduktion mehr Ammoniak erhalten wird, als wenn die Fleischauszüge direkt der Destillation mit Lauge unterworfen werden. In den Fleischauszügen befindet sich trotz der Abkochung stets stickstoffhaltige organische Substanz. Denn beim Kochen des Fleisches mit Wasser werden wohl die Eiweißstoffe gefällt, aber neben den Fleischbasen geht das Bindegewebe in Lösung und liefert beim Eindampfen den Leim. Dieser hat nicht nur nahezu die gleiche prozentuale Zusammensetzung wie die Eiweißstoffe, sondern liefert durch hydrolytische Spaltung fast dieselben Zersetzungsprodukte.

Es schien daher von Interesse zu sein, salpeterfreies Fleisch nach der Vorschrift der „Vereinbarungen“ dem Ulsch'schen Verfahren zu unterwerfen und quantitativ die Menge des gebildeten Ammoniaks festzustellen. Um dasselbe in Freiheit zu setzen, wurde nicht nur Natronlauge, sondern der anzunehmenden milderer Wirkung halber auch Magnesia verwendet. Nebenher habe ich noch einige Versuche angestellt, um zu erfahren, wieviel Ammoniak schon bei der direkten Destillation mit Natronlauge und Magnesia entsteht, bezw. ob sich der Ammoniakbefund durch die Reduktion erhöht. Das zur Verwendung kommende Fleisch stammte teils aus der Auslandsfleischschau, teils aus hiesigen Schlächtereien, und wurden 50 bzw. 100 g Fleisch so lange mit destilliertem Wasser ausgekocht, bis das Volumen 250 bzw. 500 ccm betrug. Aliquote Teile dieser Auszüge wurden durch Eindampfen konzentriert, und der Verbrauch des Destillates an $\frac{1}{2}$ N.-Salzsäure prozentual auf Salpeter berechnet. Als Indikator wurde Methyloorange gewählt. Zu den einzelnen Versuchen gelangte stets dasselbe Fleisch zur Verwendung. Daß den Versuchen eine sorgfältige Prüfung der Reagentien und Normallösungen voranging, bedarf wohl kaum der Erwähnung. Die Ergebnisse waren folgende:

Versuch No.	Angewen- dete Menge der Lösung	Destillation mit Natronlauge				Destillation mit Magnesia			
		Ohne Reduktion nach Ulsch		Mit Reduktion nach Ulsch		Ohne Reduktion nach Ulsch		Mit Reduktion nach Ulsch	
		Verbrauch an $\frac{1}{2}$ N.- Salzsäure ccm	entspr. Kalium- nitrat %	Verbrauch an $\frac{1}{2}$ N.- Salzsäure ccm	entspr. Kalium- nitrat %	Verbrauch an $\frac{1}{2}$ N.- Salzsäure ccm	entspr. Kalium- nitrat %	Verbrauch an $\frac{1}{2}$ N.- Salzsäure ccm	entspr. Kalium- nitrat %
I	100	1,5	0,3788	1,65	0,4166	0,5	0,1263	0,7	0,1768
II	100	—	—	—	—	0,45	0,1136	0,6	0,1515
III	100	1,9	0,4798	—	—	0,6	0,1515	—	—
IV	100	—	—	—	—	0,3	0,0758	0,55	0,1389
V	50	—	—	0,7	0,3535	—	—	0,25	0,1263

Aus diesen Ergebnissen geht unzweifelhaft hervor, daß sich bei der Destillation der Fleischabkochen mit Natronlauge recht erhebliche Mengen Ammoniak bilden. Bedeutend günstiger gestalten sich die Verhältnisse, wenn man sich der Magnesia bedient. In allen Fällen ist nach der Reduktion im Gegensatz zur direkten Destillation ein Plus an Ammoniak bis zu 0,0631 %, auf Salpeter berechnet, gefunden worden und zwar sowohl bei Anwendung von Natronlauge wie Magnesia, eine Beobachtung, die auch von Pfeiffer und Thurmann¹⁾ gelegentlich des Studiums der Stallmistkonservierung in ähnlicher Weise bei der Reduktion in alkalischer Lösung gemacht ist. Die gefundenen Zahlen beziehen sich auf wasserhaltiges Fleisch und würden sich daher, auf Trockensubstanz berechnet, noch bedeutend erhöhen.

Da demnach das Ulsch'sche Verfahren mit nicht zu vernachlässigenden Fehlerquellen behaftet ist, kann es zur quantitativen Bestimmung des Salpeters im Fleisch nicht empfohlen werden, besonders wenn es sich um exakte Feststellung geringer Salpetermengen handelt. Dasselbe gilt naturgemäß von dem Böttcher'schen, ebenfalls auf der Überführung von Salpetersäure in Ammoniak beruhenden Verfahren.

¹⁾ Landw. Vers.-Stat. 1896, 46, 1; Zeitschr. analyt. Chem. 1896, 35, 216.

Daß das Ulsch'sche Verfahren zur Bestimmung von Salpetersäure im Wasser, wo es nach Seite 4 der „Vereinbarungen“ ohne Einschränkung zugelassen ist, bei Anwesenheit stickstoffhaltiger organischer Substanz aus obigen Gründen einwandfreie Ergebnisse nicht liefern kann, möge gleichfalls an dieser Stelle Erwähnung finden, und dürfte eine entsprechende Abänderung in den „Vereinbarungen“ auch hier am Platze sein.

Was das Schlösing'sche Verfahren anbetrifft, so war nach der einschlägigen reichhaltigen Literatur, die Liechti und Ritter¹⁾ in ihrer Originalarbeit: „Über die Anwendbarkeit der Schlösing'schen Methode zur Bestimmung des Nitratstickstoffes bei Gegenwart organischer Substanzen“, umfassend und treffend zusammengestellt haben, anzunehmen, daß die stickstoffhaltige organische Substanz im Fleisch ohne nennenswerten Einfluß auf die Untersuchungsergebnisse sein würde.

Zwar haben Pfeiffer und Thurmann in der oben erwähnten Arbeit den Nachweis zu erbringen versucht, daß organische Substanz, wie Harn und Harnstoff, durch Bildung von elementarem Stickstoff nicht unerhebliche Verluste bedingen und die Formel $2\text{NH}_3 + 3\text{NO} = 3\text{H}_2\text{O} + 5\text{N}$ als möglich hingestellt. Liechti und Ritter haben aber bestritten, daß diese Formel für die in Betracht kommenden Fälle zutrifft, und durch zahlreiche Versuche unter Zusatz stickstoffhaltiger anorganischer und organischer Substanzen, wie Ammoniumsalsze, Harnstoff, Menschenharn, Kuhharn, Gülle, Mistjauche und Stallmist bewiesen, daß organische Substanz nicht störend wirkt, und das Schlösing'sche Verfahren daher allgemeiner Anwendung fähig ist.

Pfeiffer²⁾ hat sich dabei nicht beruhigt, sondern an der Hand neuer Versuche seine ursprünglichen Behauptungen wenigstens in der Hauptsache aufrecht erhalten.

Was die Ausführung des Verfahrens anbetrifft, so werden als Zersetzungskolben teils Apparate mit Tropftrichter (Schlösing-Wagner), teils Einsaugapparate (Schulze-Tiemann) empfohlen. Ich kann einen irgend erheblichen Vorteil in der Anwendung eines Einsaugapparates nicht erblicken, halte es im Gegenteil für zweckmäßig, wenn stets ein großer Überschuß des Reduktionsmittels auf möglichst kleine Mengen der zu untersuchenden Salpeterlösungen einwirkt, wie das nur bei Benutzung eines Tropftrichters geschehen kann. Im Gegensatz zu Liechti und Ritter kann ich nach meinen Erfahrungen nicht einsehen, warum zu genauen Bestimmungen durchaus Quecksilber als Sperrflüssigkeit angewendet werden muß; ich habe mich durchweg, allerdings unter Einhaltung besonderer Vorsichtsmaßregeln, der Natronlauge bedient. Die sehr geringe Löslichkeit des Stickoxydes in Lauge kommt praktisch nicht in Betracht, erhebliche Fehler bedingt dagegen ein etwaiger Luftgehalt der Lauge. Letzterer Übelstand kann indes, wie ich im folgenden zeigen werde, auch fast vollständig verhütet werden. Liechti und Ritter haben das Überführen der gefüllten Meßröhren in Cylinder mit ausgekochtem Wasser auch nicht vermieden und, wie Pfeiffer behauptet, tritt unter diesen Bedingungen beim nachträglichen Schütteln des Gases mit Lauge immer eine Volumverminderung auf, die bei der Untersuchung reiner Salpeterlösungen nicht auf Kohlensäure zurückgeführt werden kann, sondern der Entstehung vom Kaliumnitrat zur Last geschrieben werden muß. Allerdings halte ich es bei Anwendung von Natronlauge nicht für vorteilhaft, die Operation nach der

¹⁾ Zeitschr. analyt. Chem. 1903, 42, 205.

²⁾ Zeitschr. analyt. Chem. 1903, 42, 612.

Methode von Schulze-Tiemann¹⁾ in offener Schale vorzunehmen und die Meßröhren zur Feststellung des Gasvolumens in mit Wasser gefüllte Glaszylinder überzuführen, da hierdurch selbstverständlich der Luftzutritt und eine dadurch bedingte teilweise Oxydation des Stickoxydes nicht unwesentlich erleichtert wird. Die nach diesem Verfahren im Ersten chemischen Universitätslaboratorium in Berlin erzielten nicht sehr befriedigenden Ergebnisse (bei Anwendung reiner Salpeterlösungen wurden 92,6 bis 97,75 % wieder gefunden) führe ich auf diese Übelstände zurück. Sehr viel zweckmäßiger ist es, zum Auffangen des Stickoxydes ein Schiff'sches Azotometer anzuwenden, wie es E. Schmidt in seinem „Lehrbuch der pharmazeutischen Chemie“ empfiehlt. Als Sperrflüssigkeit habe ich eine etwa 20 %-ige Natronlauge benutzt, dieselbe kurz vor dem Gebrauch $\frac{1}{4}$ Stunde im Kochen erhalten, schnell auf ungefähr 45° abgekühlt und noch warm in das Azotometer gefüllt, das stets zuvor 2—3-mal mit ausgekochtem Wasser ausgespült wurde, um vom letzten Versuche zurückgebliebene lufthaltige Flüssigkeit zu entfernen. Der Zersetzungskolben wurde erst vollständig entlüftet, ehe die Verbindung mit dem Azotometer hergestellt wurde. Der Luftzutritt konnte nunmehr nur durch den Gummischlauch, der das Glasgefäß mit dem Azotometer verbindet, auf dem Wege der Diffusion erfolgen. Dazu gehören indes nach meinen Beobachtungen viele Stunden, und ist bis dahin der Apparat längst temperiert und das Volumen abgelesen.

Nebenstehende Figur (Fig. 11) möge den von mir zusammengestellten Apparat veranschaulichen.

Als Zersetzungskolben habe ich ein 150 ccm fassendes Kölbchen aus Schott'schem Glase gewählt, dasselbe mit je 40 ccm gesättigter Eisenchlorürlösung und 20 %-iger Salzsäure beschiekt, die vorher ausgekochte Salpeterlösung durch den Trichter mit Gummiregulierung tropfenweise in die

siedende Eisenchlorürlösung eintreten lassen und 2—3-mal mit ausgekochter Salzsäure nachgespült. Der Tropftrichter wurde aus einem Allihn'schen Röhrchen hergestellt. Wie bereits von verschiedenen Seiten empfohlen wurde, habe ich, sobald die Stickstoffoxydentwicklung beendet schien, durch Abkühlen des Zersetzungskolbens ein Vakuum erzeugt und konnte jedesmal bei erneutem Kochen die Entwicklung noch einiger kleiner Gasblasen wahrnehmen. Vorbedingung ist selbstverständlich, daß der Apparat völlig luftdicht schließt, was durch blinde Versuche leicht festgestellt werden kann. Die Herstellung eines Vacuum kann nötigenfalls wiederholt werden; ich habe indes dann weitere Gasentwicklung fast nie mehr

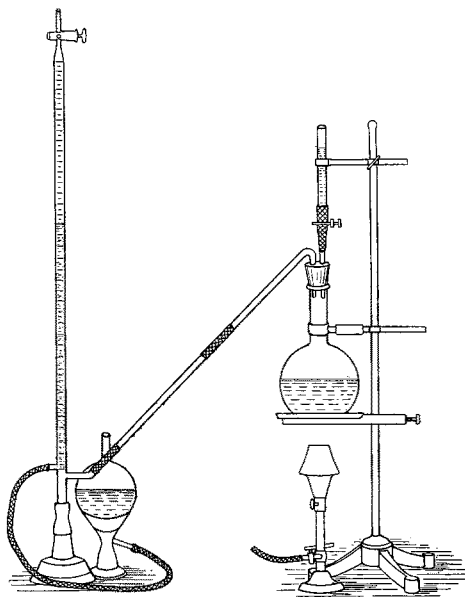


Fig. 11.

¹⁾ Tiemann-Gärtner's Handbuch der Untersuchung und Beurteilung des Wassers. 4. Aufl. S. 154.

beobachten können. Das Azotometer wurde nunmehr, nachdem das Glasgefäß durch einen kleinen Gummi- oder Korkstopfen geschlossen war, zwei Stunden in einem Raum mit möglichst konstanter Temperatur belassen, durch Heben oder Senken des Glasgefäßes ein gleich hohes Niveau hergestellt, und das abgelesene Volumen auf 0° C. und 760 mm Barometerdruck reduziert. Schon nach 1 1/2 Stunden pflegt eine Änderung des Volumens nicht mehr einzutreten; es empfiehlt sich nach meinen Wahrnehmungen nicht allzu lange mit dem Ablesen zu zögern, da schließlich anscheinend durch die diffundierende Luft eine merkliche, mehr und mehr fortschreitende Abnahme des Gasvolumens stattfindet, und zu recht erheblichen Fehlern Veranlassung gegeben wird. Der Apparat kann, sobald die Verbindung mit dem Azotometer gelöst ist, ohne Erneuerung der Eisenchlorurlösung sofort wieder zu einer neuen Bestimmung benutzt werden, falls ein zweites Azotometer zur Hand ist; es ist dies ein weiterer Vorteil gegenüber der Modifikation von Schulze-Tiemann. Zur Berechnung der Analysen habe ich mich der Quincke'schen vierstelligen Logarithmentafeln bedient; es ist nicht die Tension der 20 %-igen Natronlauge, sondern in Übereinstimmung mit E. Schmidt diejenige des Wasserdampfes zugrunde gelegt worden, da die dadurch bedingten Fehler so gering sind, daß sie vernachlässigt werden können.

Bestimmungen mit reinen Salpeterlösungen.

Versuch No.	Angewendetes Kaliumnitrat		Gefunden				
	Lösung (1 %-lg) ccm	g	Gas- Volumen ccm	Barometer- stand mm	Temperatur ° C	Kaliumnitrat	
						g	%
1	10,0	0,100	23,70	764,5	16,2	0,09993	99,93
2	9,5	0,095	22,80	770,8	21,4	0,09456	99,54
3	5,5	0,055	13,35	763,4	18,8	0,05552	100,95
4	5,0	0,050	11,90	764,3	16,8	0,05002	100,04
5	4,5	0,045	10,60	762,0	15,0	0,04479	99,53
6	2,0	0,020	4,70	763,3	14,7	0,01992	99,60

Um die Brauchbarkeit des Verfahrens für die Untersuchung von Fleisch zu prüfen, wurden zu den folgenden Versuchen No. 1--6 je 50 g Fleisch verschiedener Herkunft mit Wasser bis zum Volumen von 250 ccm ausgekocht, und es kamen zu den einzelnen Versuchen 50--200 ccm der Abkochungen zur Verwendung. Nachdem dieselben durch Eindampfen bis auf etwa 10 ccm konzentriert waren, wurden sie entsprechend mit Salpeterlösung versetzt. Bei dem Versuch No. 3 habe ich mir von anderer Seite eine abgewogene, mir unbekannt Menge Salpeter der Fleischabkochung zusetzen lassen. Die Versuche No. 7 und 8 wurden in der Weise ausgeführt, daß 50 g Fleisch mit 60 ccm obiger Salpeterlösung versetzt und mit Wasser bis zum Verschwinden der Diphenylaminreaktion ausgekocht wurden. Das Volumen der vereinigten Auszüge betrug 1000 ccm, es gelangten 200 und 100 ccm davon zur Verwendung.

Salpeterbestimmungen im Fleisch.

Versuch No.	Angewendet				Gefunden				
	Fleisch- abko- chung cem	Kaliumnitrat			Gas- Volumen cem	Barometer- stand mm	Temperatur ° C	Kaliumnitrat	
		Lösung (1 ⁰ / ₁₀ -ig) cem	g	im Fleisch %				g	%
1	50	10,0	0,1000	1,000	24,00	760,4	16,0	0,10070	100,70
2	100	8,0	0,0800	0,400	19,20	761,3	18,0	0,07998	99,91
3	150	—	0,0526	0,175	12,62	766,3	18,5	0,05278	100,34
4	100	5,2	0,0520	0,260	12,40	760,4	14,3	0,05244	100,85
5	200	3,0	0,0300	0,075	7,30	766,3	19,0	0,03045	101,50
6	50	0,6	0,0060	0,060	1,50	755,3	20,5	0,00612	102,00
7	200	—	0,1200	1,200	29,35	755,3	21,0	0,11950	99,58
8	100	—	0,0600	1,200	14,60	760,6	20,6	0,05998	99,97

Aus den gefundenen Zahlen geht deutlich hervor, daß das Schlösing'sche Verfahren unter den von mir gewählten Versuchsbedingungen sich zur Salpeterbestimmung im Fleisch, auch wenn es sich um die Feststellung geringer Mengen handelt, durchaus eignet, und die organische stickstoffhaltige Substanz ohne Einfluß auf die erzielten Ergebnisse ist.

Ich behalte mir vor, nach dem von mir eingeschlagenen Verfahren weitere Versuche anzustellen unter Zusatz der Substanzen, die nach Pfeiffer und Thurmann störend auf die Methode wirken sollen, da dies aufzuklären, nicht nur im allgemeinen wissenschaftlichen Interesse liegt, sondern die Frage, ob das Schlösing'sche Verfahren allgemeiner Anwendung fähig ist, für den Agrikulturchemiker von größter Wichtigkeit ist.

Über anormale Butter.

Von

Dr. Karl Fischer.

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Auslandsfleisch-
beschauanstalt Benthheim.

Vor einiger Zeit berichtete A. Reinsch in dieser Zeitschrift¹⁾ über eine sogenannte „anormale“ Butter, bei der die gewöhnlich zur Beurteilung von Butter herangezogenen Konstanten abnorme Werte zeigten. Wir hatten nun in letzter Zeit Gelegenheit hier Butter zu untersuchen, bei der die ermittelten Werte noch weit größere Abweichungen von den normalen Zahlen zeigten, wie in dem von A. Reinsch beschriebenen Falle.

¹⁾ Diese Zeitschrift 1904, 8, 505.