

geschlossen gelten konnte. Diese niederen Werte mußten somit eine andere Ursache haben. Es zeigte sich nun, daß alle diese Milchproben eine erhöhte elektrische Leitfähigkeit besaßen. Ich habe nun mit Unterstützung der Klinik für Bujatrik an der Tierärztlichen Hochschule in Wien an 10 kranken Kühen den Nachweis erbracht, daß normal sezernierte Milch eine elektrische Leitfähigkeit von höchstens $46,0 \times 10^{-4}$ zeigte, während bei abnormal sezernerter Milch dafür stets höhere Werte beobachtet wurden. Es wurde dann bei einigen hundert Kühen die Milch auf ihre elektrische Leitfähigkeit untersucht, und ergab sich dabei, daß stets eine erhöhte elektrische Leitfähigkeit Milchen von abnormaler Zusammensetzung entsprach, und umgekehrt Milche mit abnormaler Zusammensetzung stets eine erhöhte elektrische Leitfähigkeit aufwiesen. Die Ergebnisse dieser umfangreichen Untersuchungen werden in einer Reihe von Mitteilungen veröffentlicht werden, von denen die erste demnächst in der Zeitschrift für Untersuchung der Lebensmittel erscheinen wird. Es ergab sich einwandfrei, gestützt auf die tierärztlichen, klinischen Untersuchungen, daß wir in der elektrischen Leitfähigkeit ein verlässliches Mittel besitzen, um krankhaft veränderte Milch zu erkennen.

Da der osmotische Druck bedingt wird durch die in Lösung befindlichen Stoffe, also bei Milch durch die Salze und den Milchzucker, so würde bei einer Störung der Sekretion, die stets eine verminderte Produktion von Milchzucker zur Folge hat — daher auch stets eine verminderte Refraktionszahl —, der osmotische Druck verringert werden. Der tierische Organismus ist aber aus dem obenerwähnten Grund unter allen Umständen bestrebt, das Gleichgewicht des osmotischen Druckes aufrechtzuerhalten und reagiert auf die verminderte Produktion von Milchzucker sofort durch eine stärkere Abscheidung von Chlornatrium aus dem Blute in die Milch. Die Folge davon ist, daß der osmotische Druck und daher auch die Gefrierpunkterniedrigung konstant erhalten bleiben, aber durch die Verminderung des nicht ionisierten Milchzuckers und der Vermehrung des ionisierten Chlornatriums die Ionenkonzentration in der Milch vermehrt und daher die elektrische Leitfähigkeit erhöht wird.

Als Beispiel sei wieder die schon früher erwähnte Kuh angeführt, bei der die Milch der beiden Vorderviertel eine schwach erhöhte Leitfähigkeit von $46,47 \times 10^{-4}$ zeigte, was ja nicht wundernehmen darf, während das Sekret der beiden rückwärtigen Viertel eine solche von $105,08 \times 10^{-4}$ zeigte.

Zur Ausführung dieser Messungen kann jede Apparatur zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit von Flüssigkeiten verwendet werden. Nur müssen der Vergleichswiderstand und die Kapazität der Elektrode so gewählt werden, daß die Ablesung in der Brückenmitte erfolgt und ein scharfes Ton-

minimum erhalten wird. Die Messung erfolgt nach deutschem Muster bei 18° und erfolgt am besten in einem Thermostaten. Bei der Messung ist besonders auf die Temperatur zu achten und auch darauf, daß der Säuregrad der Milch sich in normalen Grenzen bewegt. Eine höhere Temperatur und ein Säuregrad über $8,5^{\circ}$ S. H. beeinflussen bereits merklich die erhaltenen Resultate nach oben.

Die Bedeutung dieser Methode für die Praxis konnte sich bisher noch nicht so recht auswirken, da wir aus mir unerklärlichen Gründen noch keine hygienische Milchkontrolle besitzen. Da aber krankhafte Veränderung der Milch in den meisten Fällen die Ursache von Qualitäts- und Fabrikationsfehlern der Milch und Milchprodukte ist, beginnen bereits mehrere Molkereien von selbst eine Kontrolle in dieser Richtung auszuüben. Sie verwenden dazu verschiedene sogenannte Schnellmethoden, wie z. B. die Alizarolprobe oder die Chlorfunkprobe usw., die aber alle nur eine geringe Sicherheit aufweisen und von der elektrischen Leitfähigkeit weitaus übertroffen werden.

Diese Methode wäre von unschätzbarem Wert nicht nur für den Untersucher sondern auch für jeden einzelnen Viehbesitzer, für Molkereien und Käsereien sowie auch für den Tierarzt. Ein Hindernis ist aber die umständliche und kostspielige Apparatur. Daher hat an der hiesigen Anstalt Dr. Uhl einen einfachen Apparat zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit konstruiert, der es jedermann, auch dem ungeschulten Laien, ermöglichen soll, rasch und einfach derartige Messungen auszuführen. Der Apparat ist bereits fertig durchkonstruiert. Alles Nähere über diese Methode wird aus den bereits angekündigten Mitteilungen zu erfahren sein.

Zum Schluß möchte ich noch erwähnen, daß seit ganz kurzer Zeit Versuche mit der Elektrolyse der Milch ausgeführt werden. Z. v. Marikovsky und E. Lindner der Chemischen und Lebensmittel-Untersuchungsanstalt Budapest haben diese Methode ausgearbeitet zur Bestimmung des Alkalitätswertes der Milch zum Nachweise einer erfolgten Neutralisation. Diese Versuche wurden von mir aufgenommen und die Elektrolyse auch in anderer Richtung studiert; ein einwandfreies Urteil kann noch nicht abgegeben werden. Es scheint aber, daß diese Methode nicht nur zum Nachweis eines Sodazusatzes zur Milch verwertbar ist, sondern auch betreffs der Wässerung von Mischmilch wertvolle Aufschlüsse geben wird.

Nun noch kurz einige Worte über die Ausführung einer solchen Elektrolyse. Die Anode ist ein Platinstreifen, die Kathode eine Quecksilberelektrode. Als Diaphragma dient ein gehärtetes Filter Schleicher und Schüll 575. Über dem Quecksilber befinden sich 10 ccm $n/10$ -Schwefelsäure. Nach Einschaltung des Stromes beginnt eine lebhafte Gasentwicklung, die nach etwa 40 Minuten aufhört. Damit ist die Elektrolyse beendet. Die Schwefelsäure wird zurücktitriert und daraus folgt der Alkalitätswert. [A. 227.]

Bemerkungen zur Mitteilung: Tetrafeuerlöscher und Phosgenbildung von Dr. J. Voigt, Bitterfeld.

Von Prof. Dr. med. et phil. Erhard Glaser.

Chemisches Laboratorium des pharmakognostischen Instituts der Universität Wien.

In dieser Zeitschrift, 41, 263 [1928], veröffentlichte ich mit Dr. S. Frisch einen Artikel: „Zum Phosgen nachweis in chemischen Feuerlöschern.“ Seite 501 nahm J. Voigt unter obigem Titel zu unseren Ausführungen Stellung. Besondere Umstände brachten es mit sich, daß mir die Stellungnahme Voigts erst jetzt zu Händen kam, womit meine etwas verspätete Entgegnung wohl genügende Erklärung findet.

Der von mir verfaßte Artikel befaßt sich in seiner Einleitung kurz referierend mit den herrschenden Ansichten über

chemische Feuerlöscher, die speziell durch Tetrachlorkohlenstoff getätigten werden, wie sie sich aus den bisher vorliegenden Literaturangaben ergeben, enthält Günstiges wie Ungünstiges und ist niemand zu Freude und niemand zu Leide geschrieben. Aus der Abhandlung geht eindeutig hervor, daß dem Tetrachlorkohlenstoff bei guter Löschwirkung technische Mängel insofern anhaften, als durch das Metallösungsvermögen dieser Verbindung im entscheidenden Augenblick unter Umständen die Betriebsfähigkeit in Frage gestellt sein kann. Überdies wurde aus der Literatur festgestellt, daß Tetrachlorkohlenstoff, der ja an und für sich nicht ungiftig ist, bei seiner Verwendung zu Feuerlöschzwecken das sehr giftige Phosgen zu bilden vermag und dazu auch schon Veranlassung gegeben hat. Der Gegenstand wurde, wie es ja selbstverständlich ist, vollkommen objektiv und in keiner Weise tendenziös behandelt.

Wenn Voigt zu den bisher erschienenen Arbeiten, wozu reichlich Zeit war, Stellung genommen und neue Gesichtspunkte vorgebracht hätte, so wäre sicher in vorliegender Mitteilung davon auch Notiz genommen worden.

Es ist daher nicht nur auffallend, sondern höchst merkwürdig, wenn Dr. Voigt in seinem oben zitierten Artikel also sagt: „Auch ist es ihnen trotz aller Bemühungen nicht gelungen, auch nur ein einziges neues oder wichtiges Moment für die Beurteilung der Tetrafeuerlöscher in ihrer Bedeutung für die Praxis in die Angelegenheit hineinzubringen. Auch sie bringen wieder einzig und allein nur den — beinahe sagenhaft gewordenen — Fall im amerikanischen Unterseeboot aus dem Jahre 1919 als Beweis aus der Praxis.“ Aus dieser Kritik geht hervor, daß Voigt unseren Artikel aufmerksam gelesen hat. Nachdem dies nun feststeht, muß Voigt entgegengehalten werden, daß er all die Unfälle, die von Wirth, Lehmann bezüglich der Essener Feuerwehr, der Hawag in Köln, Hamburg, den Bränden in Hermsdorf u. a. mitgeteilt wurden, und die wir ausdrücklich anführten, ohne sie jedoch breitzutreten, verschweigt.

Als Wissenschaftler schrieb ich ja auch keinen Reklameartikel für das Für und Wider, ließ daher auch die Propagandaschriften konkurrierender Feuerlöschfirmen unberücksichtigt und gab lediglich die vorhandenen Quellenangaben wieder. Ich bin daher für Voigts Vorbringungen überhaupt nicht die richtige Adresse. Neues Tatsächliches gegen das oben kurz skizzierte, schwerwiegende Ergebnis der Literaturübersicht hat Voigt übrigens gar nicht vorzubringen vermocht, wie er auch durch diese Polemik keinen anderen Gesichtspunkt gebracht hat, denn die weite Verbreitung der Tetrafeuerlöscher ist ja, wie Voigt selbst zugibt, von uns hervorgehoben worden. Unser Schluß bzw. Forderung, den Tetrakohlenstoff durch eine weniger gefährliche Löschlüssigkeit zu ersetzen, hat sich zwangsläufig aus den Literaturangaben ergeben und nicht, wie Voigt „ganz unlogisch“ anzunehmen beliebt, aus dem Ergebnis der von uns zur Prüfung auf pyrogenes Phosgen verfeinerten Kling-Schmutz-schen Methode.

Was unsere eigentliche Arbeit anlangt, so fühlt sich Voigt, ohne irgendwelche Versuche anzustellen, berufen, dieselbe kritisch in der Weise zu zergliedern, daß er anführt, es sei außer einer nicht recht verständlichen Bemerkung auf Seite 264, links unten, letzter Absatz, von einer Modifikation der Kling-Schmutz-schen Analysenmethode im ganzen Artikel keine Rede. Auch diese Behauptung ist tendenziös unrichtig! Von dem etwa 4 Spalten fassenden Artikel befassten sich nahezu zwei mit der Kling-Schmutz-schen Methode zum Nachweis der pyrogenen Phosgenbildung, wie sie Biesalski angebahnt hat, und wie wir sie verbesserten. Unsere diesbezüglichen Erfahrungen mitzuteilen, war ja schließlich der eigentliche Zweck unseres Artikels. Dies kam auch für einen mit dieser Methode nicht Vertrauten in der Zusammenfassung deutlich zum Ausdruck; dort wurde nämlich an erster Stelle die Verbesserung dieser Methode durch Verlängerung der Kontakttröhre und durch Beschickung mit wasserfreiem Eisenchlorid, dem kleine Bimssteinstücke beizumischen sind, angegeben. Damit wurden eben die günstigen Versuchsbedingungen erreicht, was selbst Herr Voigt anerkennen muß. Es bleibt ja Herrn Voigt unbenommen, mit der von ihm empfohlenen Phosgenbestimmungsmethode Versuche anzustellen, um noch größere Ausbeuten zu erhalten. Vielleicht gelingt es ihm, da es bei Prüfung der in Betracht kommenden Mischlösungen nicht immer leicht ist, die Bestandteile durch fraktionierte Destillation zu trennen, den Tetrachlorkohlenstoff auf diese Weise quantitativ zu bestimmen. Was Herrn Voigt bezüglich der Kontaktsubstanzen unverständlich erscheint, darüber dürfte er sich in jedem Handbuch über Katalysatoren leicht unterrichten können.

Herr Voigt findet auch den Titel: „Phosgen-nachweis in chemischen Feuerlöschern“ unklar. Wenn er unseren Artikel wirklich bis zu Ende gelesen hat, so findet er, daß wir fünf verschiedene, von hier aus erreichbare, unter Phantasienamen im Handel befindliche chemische Feuerlöscher untersucht haben, bei denen wir schon aus dem von uns geübten Phosgen-nachweis allein, noch vor der weiteren chemischen Untersuchung auf das Vorhandensein oder Fehlen und schätzungsweise auf die Menge des Tetrachlorkohlenstoffs geschlossen haben. Zu einer so irrtümlichen Auffassung wie Herr Voigt, es sei Phosgen

von vornherein vorhanden, konnte wohl kein Leser sonst kommen, da bereits in der Einleitung unseres Artikels die Art des Zustandekommens der Phosgenbildung, für die meisten Leser wohl überflüssigerweise, noch besonders angeführt wurde. Übrigens dürfte man dabei richtiger von einer Oxydation des Tetrachlorkohlenstoffs, weniger entsprechend von einer Synthese des Phosgens sprechen.

Wenn Voigt unseren Artikel wirklich objektiv und nicht mit der Voreingenommenheit des scheinbar durch diese Mitteilung in seinen Interessen geschädigten Praktikers gelesen hätte, so wäre er zu den Fehlschlüssen, zur Unlogik, die er uns unterstellt und die er glaubte berichtigten zu müssen, gar nicht gekommen. Wir sagen bezüglich der Feuerlöscher Seite 265, letzter Absatz, vor der Zusammenfassung ausdrücklich: „Bei ihrer (der Feuerlöscher) Verwendung können unter Umständen sehr große Mengen von Phosgen entstehen, welche nach den eingangs erwähnten Mitteilungen (d. i. das Referat über den gegenwärtigen Stand der Ansichten bezüglich der durch Tetrachlorkohlenstoff getätigten Feuerlöscher) zu den schwersten gesundheitlichen Bedenken Anlaß geben müssen.“ Weiter steht klipp und klar in der Zusammenfassung: „Durch die von uns modifizierte Methode „erscheint es möglich, bei der Prüfung der verschiedenen Feuerlöschmittel an die gefährliche Phosgenbildung einen strengeren Maßstab, als es bisher der Fall war, anzulegen.“

Bei einer Prüfung auf die Gefährlichkeit, die ja schließlich zu dem Zwecke geschieht, um dieselbe durch entsprechende Maßnahmen zu vermeiden, dürfen nach allgemein anerkannten und auch leicht begreiflichen Grundsätzen nicht die schlechtesten Bedingungen für das Gefahrenmoment in Betracht gezogen werden, sondern man muß darauf Rücksicht nehmen, daß bei der Anwendung für die Entstehung von giftigen Substanzen, wie hier z. B. des Phosgens, optimale Umstände vorhanden sein können.

Wir haben als wissenschaftliches Laboratorium gelegentlich des Auftretens eines Todesfalles beim Abfüllen von Löschlüssigkeiten, den ich an anderer Stelle¹⁾ analysiert habe, Gelegenheit gehabt, den Gefahren, die sich bei chemischen Feuerlöschern ergeben können, nachzugehen. Dabei gelang es, speziell die Methode zum Nachweis der pyrogenen Phosgenbildung zu verfeinern, was Anlaß geben soll, den aus der Phosgenbildung etwa entstehenden Gefahren besser zu begreifen. Es ist nun Sache der Praxis, die entsprechenden Nutzungen zu ziehen und auf Verbesserungen hinzuarbeiten. Durch Fehlschlüsse und irreführenden Bemerkungen kann man dieses Ziel allerdings nicht erreichen. Nach den von Herrn Voigt in seinem Artikel diesbezüglich gelieferten, oben skizzierten Proben lehne ich jede weitere Aussprache mit ihm ein für allemal ab.

Zu den vorstehenden Ausführungen des Herrn Prof. Dr. Glaser bemerke ich folgendes:

Die Methode zur quantitativen Bestimmung von Phosgen nach Kling und Schmutz besteht darin, daß man das Phosgen mit Hilfe von Anilinwasser in Diphenylharnstoff überführt und dessen Menge durch Wägung ermittelt. Inwiefern diese Methode durch „die Verlängerung einer Kontakttröhre“, in welcher sich Phosgen bildet, verbessert werden kann, ist nicht einzusehen.

Die Annahme, daß ich nicht bereits anderen, früheren Artikeln über den fraglichen Gegenstand entgegengetreten bin, ist unzutreffend. Man vergleiche hierzu Chem.-Ztg. 1925, S. 937.

Im übrigen werde ich mich gern mit dem Urteil, das sich jeder Fachgenosse aus der Diskussion selbst bilden kann, zufrieden geben.

Dr. J. Voigt.

„Aldehydreaktions“.

Ergänzung zu der Bemerkung auf Seite 48 dieser Zeitschrift.

Es fehlt folgender Hinweis: Die Tatsache, daß man durch Zusatz von Natriumsulfit die alkoholische Gärung in andere Bahnen lenken und den für gewöhnlich nicht auftretenden Acetaldehyd isolieren kann, haben auch schon K. Lüdecke und W. Constein gefunden. Diese Erkenntnis haben sie in einem im April 1916 angemeldeten Patent, das die Gewinnung von Glycerin zum Gegenstand hat, niedergelegt. Aus Gründen der Landesverteidigung durfte diese Entdeckung erst 1919 der Öffentlichkeit übergeben werden. C. Neuberg.

¹⁾ Dtsch. Ztschr. ges. gerichtl. Med. 12, 470 [1928].