

## Analytisch-technische Untersuchungen

## Betrachtungen zur Phenolbestimmung in Wasser und Abwasser.

Von Dr. F. MEINCK und M. HORN.

(Eingeg. 26. Juni 1934)

(Aus der chemischen Abteilung I und dem chemischen Laboratorium, chem. Abtlg. II, der Preußischen Landesanstalt für Wasser-, Boden- und Lufthygiene.)

Das lebhafte Interesse, das in den letzten Jahren der Bestimmung der Phenole in Wasser und Abwasser entgegengebracht wurde und in einer langen Reihe von Veröffentlichungen zum Ausdruck kommt, hat zu einer so weitgehenden Verfeinerung der Verfahren geführt, daß für die Zwecke der Praxis weder bei der Untersuchung der konzentrierten Abwässer von Gasanstalten, Schweiereien u. dgl., noch der phenolarmen Oberflächengewässer eine weitere Steigerung der Empfindlichkeit notwendig erscheint. In einer Beziehung allerdings lassen unsere heutigen Bestimmungsverfahren zu wünschen übrig: Die Untersuchungsbefunde geben nicht den wahren Gehalt des betreffenden Wassers an Phenolen an, sondern sind Annäherungswerte, deren Berechnung meist das Phenol selbst oder ein aus dem Verhalten bestimmter Phenole abgeleiteter Faktor zugrunde gelegt ist.

Eine Ausnahme bilden nur solche Verfahren, bei denen das im Wasser enthaltene Gemisch der verschiedenen Phenole nach entsprechender Vorbehandlung und Abtrennung gewichtsanalytisch bestimmt wird. Aber auch diese Verfahren können naturgemäß nur dann genaue Ergebnisse liefern, wenn mit Sicherheit feststeht, daß das schließlich zur Wägung gebrachte Phenolgemisch frei von Beimengungen nicht phenolischer Natur ist. Diese Forderung wird nach den Angaben von *Rosin* und *Just* (1) bei Braunkohlenschwelwässern nicht erfüllt; das aus diesen durch Extraktion usw. gewonnene „Rohphenol“ enthält ziemlich beträchtliche Mengen (nahezu 40%) unbromierbarer Stoffe, die wahrscheinlich der Gruppe der Fettsäuren angehören und deren vollständige Trennung von den eigentlichen Phenolen nicht gelungen ist.

Für den Gutachter, dem die Auswertung der Untersuchungsergebnisse obliegt, ist es daher wichtig zu wissen, inwieweit die der Berechnung der Befunde zugrunde gelegten Faktoren im einzelnen Falle zuverlässig sind, und welche Fehlerquellen die einzelnen Bestimmungsverfahren besitzen. Zweck der nachstehend beschriebenen Untersuchungen ist es, einen Beitrag zu diesen Fragen zu liefern.

Bei den **Bromierungsverfahren**, die für die Untersuchung von starker phenolhaltigen Wässern in Frage kommen, geht man von der Annahme aus, daß die Phenole unter den vorgeschriebenen Bedingungen drei Atome Brom je Molekül aufnehmen. Unter Berücksichtigung des Molekulargewichts ergibt sich als Umrechnungsfaktor für eine  $\frac{n}{10}$  Bromlösung demnach bei Phenol 1,57, bei den Kresolen 1,80, bei den einfachsten Vertretern der zweiwertigen Phenole 1,83 und bei den dreiwertigen Phenolen 2,1. Da wir es in der Abwasseruntersuchung aber stets mit Gemischen verschiedener Phenole zu tun haben, wird meist ein mittleres Molekulargewicht angenommen, etwa entsprechend dem der zweiwertigen Phenole, und daraus ein Faktor berechnet. Hierin liegt eine Ungenauigkeit. Das Mengenverhältnis der Phenole unterliegt Schwankungen, z. B. überwiegen in den Abwässern der Kokereien und Gasanstalten die mit Wasserdampf flüchtigen Phenole (Phenol und die Kresole), während in den Abwässern der Braunkohlenschwelereien die Carbolsäure nur in verhältnismäßig geringen Mengen enthalten ist, dafür aber die höheren Phenole (Resorcin und Brenzcatechin) besonders hervortreten. Diese Fehlerquelle könnte ausge-

schaltet werden, wenn man je nach der Herkunft der Abwässer verschiedene Faktoren wählen würde; dem Vorschlag *Rosins* und *Justs* entsprechend etwa für die Braunkohlenschwelwässer den Faktor  $\frac{109}{6 \cdot 10} = 1,82$ , für die Abwässer aus Kokereien und Gasanstalten unter Berücksichtigung des Vorwiegens der einwertigen Phenole, insbesondere der Carbolsäure, einen niedrigeren Faktor, etwa zwischen 1,57 und 1,80. Allein, auch innerhalb der einzelnen Abwasserart ändert sich je nach den besonderen Verhältnissen des Abwasser liefernden Betriebes das Verhältnis der Phenole zueinander (s. z. B. Tab. 1).

Tabelle 1. Zusammensetzung des aus Abwässern von Gasanstalten und Kokereien gewonnenen Phenolöls.

	Wiegmann (2)		Hoening (3)		
	a)	b)	a)	b)	c)
Carbolsäure . . .	21%	50,00%	36,91%	33,63%	46,78%
o-Kresol . . . . .	40%	8,97%	23,30%	21,80%	18,79%
Kresolgemisch . . .	—	16,18%	—	—	—
Kresol-Xylenol-Gemisch . . . .	—	7,50%	—	—	—
m-Kresol . . . . .	9%	—	12,74%	9,21%	9,96%
p-Kresol . . . . .	30%	—	17,03%	20,14%	12,00%
Höhere Phenole . . . .		15,00%	10,02%	15,22%	12,47%

Nähere Angaben über die Zusammensetzung der unter der Bezeichnung „höhere Phenole“ zusammengefaßten Homologen und Derivate, insbesondere über den Anteil der hochmolekularen Glieder, finden sich nur spärlich. *Rosenthaler* (4) isolierte aus Braunkohlenschwelwässern das Brenzcatechin und wies auf das Vorhandensein von Phenolen, die zwischen 200 und 300° sieden, hin. *Schulz* und *Mengele* (5) haben neben den bekannteren Phenolen im Braunkohlenteer nachgewiesen: o- und m-Aethyl-phenol, o-, m-, p-Xylenol und o-Isopropyl-phenol (Umrechnungsfaktoren 2,03 bzw. 2,03 und 2,55). Nach *Hessert* (6) enthalten die höher siedenden Fraktionen auch Naphthole (Umrechnungsfaktor 2,4).

Solange solche — wenn auch unvollständige — zahlenmäßigen Angaben zur Verfügung stehen, können annähernd richtige Umrechnungsfaktoren gewählt werden. Bei Abwässern z. B. der Asphaltfabriken, der Kunstrarzwerke, der Teerdestillationsanlagen aber, für deren phenolische Bestandteile keine oder nicht hinreichende Anhaltspunkte gegeben sind, ist die richtige Wahl nahezu unmöglich.

Eine weitere Ungenauigkeit liegt in der Annahme, daß die verschiedenen Phenole bei der Bromierung unter den vorgeschriebenen Bedingungen sich gleichmäßig verhalten. Die Abhängigkeit der Bromaufnahme von der Bromierungs dauer ist bekannt (1). Für die Ausführung der Bestimmung wird eine zweistündige Bromierungs dauer im allgemeinen als ausreichend angesehen und daher auch vorgeschrieben. In einigen Fällen finden aber Nebenreaktionen statt, wie etwa die Bildung von Bromadditions- oder -anlagerungsverbindungen oder höher substituierten Produkten, die gewisse Abweichungen von den berechneten Werten des Bromverbrauchs zur Folge haben.

Unter Bedingungen, die denen der Bestimmungsmethoden ähneln, kann beispielsweise nach *Weyl* (7) auch das Hydroxylwasserstoffatom durch Brom ersetzt werden; so entstehen dann aus o- und p-Kresol z. B. Dibromkresolbromide. *Rosin* und *Just* (1) wiesen ferner darauf hin, daß vom Resorcin anscheinend noch ein vierter Bromatom locker gebunden wird. Auch höhere

Substitutionsprodukte des Phenols werden vereinzelt in der Literatur erwähnt. Bezuglich der letzteren wäre allerdings noch zu klären, ob sie sich unter den für die Bestimmung vorgeschriebenen Bedingungen ebenfalls bilden. Wir haben, um diese Ungleichmäßigkeiten bei der Bromaufnahme zu veranschaulichen, die für verschiedene Phenole nach zweistündiger Bromierung ermittelten Werte in der Tabelle II zusammengestellt. Verwendet wurde in jedem Falle eine Lösung, die 10 mg des betreffenden Phenols in 100 cm<sup>3</sup> enthielt.

Tabelle 2. Abweichungen vom theoretischen Wert.

	Gefunden	Abweichung in %		Gefunden	Abweichung in %
Phenol . . .	10,2	+ 2	Brenzcatechin .	10,5	+ 5
m-Kresol . . .	9,9	- 1	Hydrochinon .	1,28	- 87,2
o-Kresol . . .	11,5	+ 15	Pyrogallol . .	8,7	- 13
1,4,5-Xylenol .	11,7	+ 17	Phloroglucin .	16,6	+ 66
1,2,4-Xylenol .	9,4	- 6	$\alpha$ -Naphthol . .	10,3	+ 3
Resorcin . . .	11,7	+ 17	$\beta$ -Naphthol . .	12,1	+ 21

Die Annahme, daß die Bildung von Tribromphenolen quantitativ verläuft, trifft jedenfalls innerhalb der hier untersuchten Phenolreihe nur für Phenol, m-Kresol, 1,2,4-Xylenol, Brenzcatechin und  $\alpha$ -Naphthol zu. Bei den anderen Phenolen dagegen sind die Abweichungen groß genug, um die Genauigkeit der bei der Abwasseruntersuchung erlangten Befunde zu beeinträchtigen, auch wenn man annimmt, daß sie sich bis zu einem gewissen Grade gegenseitig aufheben oder nur bei solchen Phenolen auftreten, die ihrer Menge nach verhältnismäßig unbedeutende Bestandteile des Phenolgemisches sind.

Bestimmte Phenole ändern auch ihr Verhalten gegenüber Brom, wenn sie sich vorher in alkalischer Lösung befanden. Diese Feststellung ist insofern beachtenswert, als Phenolabwasserproben, deren Untersuchung nicht unmittelbar oder kurze Zeit nach der Entnahme vorgenommen werden kann, im allgemeinen mit Natronlauge konserviert werden.

Besonders auffallend ist in dieser Beziehung das Hydrochinon, das sich in neutraler Lösung als unbromierbar erweist, in alkalischer Lösung aber sofort Brom aufnimmt, wenn auch nicht in der gleichen Menge, wie einem Tribromhydrochinon entsprechen würde. Bei längerer Aufbewahrung der alkalischen Lösung verringert sich wieder das Brombindungsvermögen dieses Phenols. Rosin und Just (1) erklärten sich diese Erscheinung so, daß in alkalischer Lösung eine teilweise Umlagerung zu Brenzcatechin oder Resorcin stattfindet und dann Oxydationsvorgänge einsetzen. Nicht weniger auffallend ist das Verhalten des  $\beta$ -Naphthols; die frisch bereitete alkalische Lösung hat einen Bromverbrauch, der fast doppelt so groß ist wie der für Tribromnaphthol berechnete Wert (vgl. Tab. 3).

Tabelle 3. Einfluß der alkalischen Reaktion auf die Bromaufnahme bei  $\beta$ -Naphthol.

Zugesetzte Menge	Gefunden		
	sofort	nach 24 h	nach 48 h
10 mg	19,4 mg	13,4 mg	11,3 mg

Bei der lagernden alkalischen Lösung tritt jedoch eine rasche Abnahme des Brombindungsvermögens ein, und nach 48 h werden nur noch etwa 60% der ursprünglichen Brommenge aufgenommen. Bei den anderen Phenolen der hier untersuchten Reihe haben wir ein solches von der Norm abweichendes Verhalten in demselben Maße nicht feststellen können. Im allgemeinen stimmen die Untersuchungsbefunde gut überein, gleichgültig, ob sich das Phenol vorher in alkalischer oder in neutraler Lösung befand. Nur Brenzcatechin, Pyrogallol und 1,2,4-Xylenol nehmen etwas mehr Brom auf, wenn sie sich vorher in neutraler Lösung befanden.

Möglicherweise bedingt auch die Art der Konservierung der Proben gewisse Ungenauigkeiten. Bei entsprechenden Untersuchungen wäre das Augenmerk

nicht allein auf die Zurückdrängung der biologischen Abbauvorgänge zu richten, sondern es muß auch der chemischen und physikalisch-chemischen Zersetzung der Phenole, z. B. ihrer Verharrung, Beachtung geschenkt werden. Unsere bisherigen Untersuchungen haben ergeben, daß, soweit die Carbolsäure in Frage steht, Schwefelsäure und Chloroform sich ebensogut zur Konservierung eignen wie Natriumhydroxyd.

Für die Untersuchung phenolärmer Wässer sind die empfindlicheren colorimetrischen Verfahren angebracht. Die Grenze zwischen den Anwendungsbereichen der Bromierungs- und der colorimetrischen Verfahren dürfte etwa bei einem Phenolgehalt von 10 bis 100 mg/l liegen. Im allgemeinen verdienen aber wegen der sonst erforderlichen Verdünnung der Proben die bromometrischen Verfahren bei Phenolgehalten von 10 bis 20 mg/l an aufwärts den Vorzug, es sei denn, daß besondere Verhältnisse zur Wahl eines colorimetrischen Verfahrens Veranlassung geben.

Unter den zahlreichen Verfahren der colorimetrischen Bestimmung werden im allgemeinen folgende, zumeist in abgeänderter Form benutzt:

1. das Verfahren von Hinden (8, 9, 10),
2. " " " Fox und Gause (11, 12, 13),
3. " " " Folin und Denis (14, 15, 16, 17),
4. " " " Gibbs (18, 19, 20).

Die unter 1. und 2. genannten beruhen auf der Bildung von Farbstoffen durch Umsetzung der Phenole mit Diazoniumverbindungen. Bei dem Hindenschen Verfahren handelt es sich um das p-Nitranilin, bei Fox und Gause um die Sulfanilsäure. Das Verfahren von Folin und Denis bedient sich der Neigung komplexer Wolfram- bzw. Molybdänsäureverbindungen, unter der Einwirkung reduzierender Stoffe, etwa der Phenole, in prächtig blau gefärbte niedere Oxydationsstufen überzugehen. Das Phenolreagens nach Gibbs, das 2,6-Dibrom-chinonchlorimid, bildet mit Phenolen Farbstoffe, die zur Reihe der Indophenole gehören.

Abgesehen von dem Gibbsschen Verfahren sind die der Bestimmung zugrunde liegenden Reaktionen nicht für Phenole allein kennzeichnend. Das gilt namentlich für das Verfahren von Folin und Denis, dessen Reagens auf reduzierende Stoffe überhaupt anspricht. Zur sachgemäßen Ausführung der Bestimmung müssen daher die störenden Bestandteile zuvor beseitigt werden, was im allgemeinen durch Destillation geschieht. Der colorimetrische Vergleich wird dann natürlich nur mit einem Teil der Phenole, nämlich mit den wasser dampfflüchtigen, ausgeführt, während die nichtflüchtigen unbeachtet bleiben. Man muß also unterscheiden zwischen den Werten des Gesamtphenolgehaltes und des Gehalts an flüchtigen und nichtflüchtigen Phenolen. Die Nichtbeachtung dieser Forderung führt leicht zu falschen Schlußfolgerungen, zumal wenn Angaben über die benutzten Bestimmungsverfahren fehlen.

Eine scharfe Trennung der Phenole nach ihrer Flüchtigkeit ist allerdings nicht möglich, da es neben den leichtflüchtigen Vertretern dieser Reihe auch solche gibt, die zwar zu den nichtflüchtigen Phenolen gerechnet werden, aber trotzdem bei der Destillation mit Wasserdampf in kleinen Mengen mitübergehen; so werden die Naphthole bei der Destillation unter den vorgeschriebenen Bedingungen zu rd. 50% erfaßt. In kleineren Mengen werden auch Resorcin und Brenzcatechin, in Spuren Hydrochinon mit Wasserdampf übergetrieben. Wie weit die in Frage kommenden Abwässer auch andere schwer flüchtige Phenole enthalten, ist zur Zeit nicht bekannt.

Tabelle 4. Flüchtigkeit einiger Phenole, die im allgemeinen zu den mit Wasserdampf nicht flüchtigen gezählt werden. Die verwendete Lösung enthielt 5 mg Phenol in 200 cm<sup>3</sup> Wasser.

	$\alpha$ -Naphthol	$\beta$ -Naphthol	Resorcin	Brenz- catechin	Hydro- chinon
Gefunden	2,88 mg	2,16 mg	0,37 mg	0,37 mg	Spuren

Weiterhin zeigen die Phenole bei den erwähnten colorimetrischen Verfahren, wie es eigentlich auch erwartet werden muß, hinsichtlich Stärke und Tönung der entwickelten Farben ein unterschiedliches Verhalten.

Für das p-Nitranilin führen *Splittergerber* und *Nolte* (9, 10) an, daß es mit den mehrwertigen Phenolen, wie Resorcin, Brenzcatechin und Hydrochinon, erst in der zehn- bis zwanzigfachen Menge, verglichen mit Phenol und Kresol, eine Reaktion zeitigt und daher Ergebnisse liefert, die praktisch den Werten für die wasserdampfflüchtigen Phenole vergleichbar sind. Wir fanden, daß die Kupplungsfarbe bei Phenol am stärksten ausgebildet ist und dann über o- und m-Kresol zu Xylenol, Brenzcatechin und Resorcin abnimmt. — *Hilpert* und *Gille* (13) haben die Empfindlichkeitsgrenzen der Sulfanilsäure als Phenolreagens ermittelt und dabei festgestellt, daß eine Farbreaktion noch bei folgenden Phenolkonzentrationen eintritt:

Phenol . . . . .	0,1 mg/l	$\beta$ -Naphthol . . . . .	0,2 mg/l
o-Kresol . . . . .	0,08 „	Resorcin . . . . .	0,07 „
m-Kresol . . . . .	0,04 „		

d. h.:  $\beta$ -Naphthol reagiert erst in der fünffachen Menge des m-Kresols, aber in der doppelten Menge des Phenols. Das Reagens ist gegen Phenol nicht so empfindlich wie gegen o-Kresol, m-Kresol und Resorcin. — Am günstigsten verhält sich noch das von *Folin* und *Denis* vorgeschlagene Reagens. Setzen wir die Stärke der durch das Phenol hervorgerufenen Farbe gleich 100, so ergeben sich für die anderen Phenole folgende Werte:

Phenol . . . . .	100	Resorcin . . . . .	106	1,4,5-Xylenol . . . . .	66
o-Kresol . . . . .	110	Brenzcatechin . . . . .	100	1,2,4-Xylenol . . . . .	100
m-Kresol . . . . .	74	$\alpha$ -Naphthol . . . . .	105		

Hier sind wesentliche Unterschiede gegenüber der Phenolfarbe nur beim m-Kresol und 1,4,5-Xylenol zu verzeichnen. Auch diese sind, verglichen mit den bei den anderen Reagenzien festgestellten, verhältnismäßig gering.

Das von *Gibbs* vorgeschlagene Phenolreagens kann trotz seiner großen Empfindlichkeit — die Grenze der Nachweisbarkeit liegt für Phenol bei etwa 0,05 mg/l — für die Zwecke der Wasseruntersuchung nur mit gewissen Einschränkungen empfohlen werden. Nach unseren Untersuchungen reagiert es nicht mit p-Kresol, 1,2,4-Xylenol,  $\beta$ -Naphthol, Brenzcatechin, Hydrochinon, Pyrogallol und Phloroglucinol. Die durch die übrigen Phenole hervorgerufenen Farben sind in ihrer Stärke sehr verschieden, was den Wert des 2,6-Dibrom-chinonchlorimids als Reagens für die quantitative Phenolbestimmung ebenfalls verringern muß. Am schwächsten ist die Färbung bei Phenol und  $\alpha$ -Naphthol; die Farbe des o-Kresols ist etwa fünfmal, die des m-Kresols und des 1,4,5-Xylenols viermal stärker als die des Phenols.

Hinzukommt, daß bei der colorimetrischen Bestimmung Vergleichslösungen verwendet werden, die in bezug auf das Verhältnis der in ihnen vorhandenen Phenole zueinander von dem der Untersuchungslösung notwendigerweise abweichen. Der Vergleich wird meist mit reinem Phenol oder reinem Kresol oder einem Gemisch beider angesetzt. Dem wirklichen Phenolgehalt des Wassers werden dabei die Werte derjenigen Verfahren am nächsten kommen, deren Reagens mit den vorhandenen Phenolen ebenso oder ähnlich intensive Färbungen bildet wie mit den zum Vergleich benutzten Phenolen.

Solange es sich um die Untersuchung von Vorflutern handelt, die nur durch Gas- oder Braunkohlenschwälwasser verunreinigt werden, hat man es in der Hand, den Vergleich mit

Carbolsäure- oder Kresol-Lösung vorzunehmen und somit die Ungenauigkeiten der einzelnen Verfahren wenigstens bis zu einem gewissen Grade auszugleichen. Wenn es sich aber um Verunreinigungen unbekannter Herkunft handelt oder über die Zusammensetzung der phenolartigen Bestandteile der eingeleiteten Abwässer keine Angaben vorliegen, sind naturgemäß größere Abweichungen möglich. Die Schwierigkeiten werden noch dadurch verstärkt, daß die Farbtönungen bei den einzelnen Phenolen nicht einheitlich sind. So gibt das Reagens nach *Folin* und *Denis* mit Phenol eine reine Blaufärbung (21), die aber bei Gegenwart von Kresolen mehr ins Blaugrüne übergeht. Ähnliche Unterschiede in der Farbtönung sind auch bei den anderen Verfahren zu verzeichnen.

Für die Reaktionsprodukte des p-Nitranilins mit den verschiedenen Phenolen haben wir folgende Farbunterschiede festgestellt:

Phenol	= orange	$\alpha$ -Naphthol	= goldgelb
o-Kresol	= orangefarbt	$\beta$ -Naphthol	= ziegelrot
m-Kresol	= do., aberschwächer	Resorcin	= grünlichgelb
Xylenole	= gelbgrünlich	Brenzcatechin	= gelb

Die verwendete Lösung enthielt in 20 cm<sup>3</sup> 0,02 mg des betreffenden Phenols. — Auch das 2,6-Dibrom-chinonchlorimid (Reagens nach *Gibbs*) bildet in dieser Beziehung keine Ausnahme. Hier gehen die entwickelten Farben von Ultramarin (Carbolsäure) über Blauviolett (o- und m-Kresol, 1,4,5-Xylenol,  $\alpha$ -Naphthol) in Braunviolett (Resorcin) über.

Eine vollkommen einwandfreie colorimetrische Phenolbestimmung ist eben nur möglich, wenn Untersuchungs- und Vergleichslösung in ihrer Zusammensetzung übereinstimmen. Wohl aus diesen Erwägungen heraus schlagen *Hilpert* und *Gille* (11) vor, die Vergleichslösung mit Phenolen anzusetzen, die vorher aus dem betreffenden Abwasser, z. B. mit Aktivkohle, abgetrennt worden sind. Die praktische Durchführung dieses Vorschlags dürfte aber nur dort möglich sein, wo Abwasser in genügender Menge für die Untersuchung zur Verfügung steht. Die Abtrennung der Phenole würde jedoch auch in diesem Falle zu einer bedenklichen Erschwerung der Bestimmung führen und ihren Wert als technisches Verfahren verringern.

#### Zusammenfassung.

Die derzeitigen Verfahren zur Phenolbestimmung im Wasser und Abwasser führen zu Ergebnissen, die keineswegs als genau im Sinne anderer quantitativer chemischer Bestimmungen angesehen werden können.

Soweit es sich um die Ermittlung des Gesamtpheholgehalts nach den Bromierungsv erfahren handelt, liegt die Schwierigkeit in der Ermittlung des richtigen Faktors, mit dessen Hilfe die Titrationsergebnisse in mg/l Phenol umgerechnet werden können.

Bei der getrennten Bestimmung der mit Wasserdampf flüchtigen und der nicht flüchtigen Phenole ist eine weitere Fehlerquelle dadurch gegeben, daß eine scharfe Trennung der Phenole nach ihrer Flüchtigkeit nicht möglich ist.

Die mittels colorimetrischer Untersuchungsmethoden erlangten Zahlen für den Phenolgehalt eines Wassers oder Abwassers sind gleichfalls nur Annäherungswerte, weil die meist mit Phenol oder Kresol oder einem Phenol-Kresol-Gemisch angesetzte Vergleichslösung gewöhnlich eine andere Zusammensetzung hat als die Untersuchungslösung und die Phenole gegenüber dem betreffenden Reagens ein unterschiedliches Verhalten zeigen.

Aus diesen Gründen erscheint es zweckmäßig, auf die bisher übliche, irreführende Angabe der Untersuchungsergebnisse in Milligramm zu verzichten und eine andere Bezeichnung zu wählen, die, ohne den Wert der Bestimmung für die praktische Beurteilung des Wassers zu beeinträchtigen, die Anwendungsgrenzen und -beschränkungen des Verfahrens in irgendeiner Form zum Ausdruck bringt.

So gebrauchen Rosin und Just (1) den Ausdruck „Phenolzahl“ als Maßzahl für den Rohphenolgehalt eines Wassers, und bei der Untersuchung von Braunkohlenschwälwassern hat man für den phenolhaltigen, alkalilöslichen, sauren Rückstand der Extraktion die Bezeichnung „Kreosot“ eingeführt (22), um damit anzudeuten, daß neben Phenolen (Kresolen) auch Stoffe nicht-phenolischer Natur darin enthalten sind.

Für die nähere Kennzeichnung der Phenole selbst mögen folgende Begriffe dienen:

„Flüchtigkeitszahl“ gibt den in üblicher Weise (bromometrisch oder colorimetrisch) ermittelten und berechneten annähernden Gehalt eines Liters Wasser an wasser dampfflüchtigen Phenolen wieder, jedoch unter Verzicht auf die Angabe in Milligramm/Liter.

„Gesamtphenolwert“ gibt den nach einem der gebräuchlichen Verfahren ermittelten und berechneten annähernden Gesamtgehalt eines Liters Wasser an Phenolen wieder, ebenfalls unter Verzicht auf die Angabe in Milligramm/Liter.

Da endlich die einzelnen Bestimmungsverfahren wegen des unterschiedlichen Verhaltens der Phenole gegenüber den verwendeten Reagenzien voneinander abweichende Ergebnisse zeitigen können, müssen im Analysenbefundschein auch Angaben über das benutzte Verfahren gemacht werden.

#### Schrifttum.

(1) P. Rosin u. H. Just, „Über Bestimmung und Extraktion der Phenole in den Abwässern der Braunkohlenschwälereien“, diese Ztschr. 42, 965, 984, 1002 [1929]. — (2) H. Wiegmann, „Die Arbeiten der Emscher Genossenschaft zur Gewinnung des Phenols aus dem Ammoniakwasser der Ruhrzechen“, Glückauf 1928, 397, 435. Derselbe, „Weitere Ergebnisse der Anlagen zur Gewinnung des Phenols aus dem Ammoniakwasser“, Glückauf

1928, 605. — (3) P. Hoening, „Phenolgewinnung aus den Gaswässern der Kokereien“, diese Ztschr. 43, 325 [1930]. — (4) Th. Rosenthaler, „Beiträge zur Chemie des Braunkohlenteers“, diese Ztschr. 14, 665 [1901]; 16, 221 [1903]. Braunkohle 1903, 567. — (5) G. Schulz u. H. Mengel, „Beitrag zur Trennung von Phenolgemischen, insbesondere solchen aus Braunkohlenteer“, diese Ztschr. 43, 277 [1930]. — (6) F. v. Hessert, „Zur Kenntnis der Phenole des Braunkohlenteers“, diese Ztschr. 43, 771 [1930]. — (7) Th. Weyl, „Die Methoden der organischen Chemie“, Leipzig 1911, II, 2, 769. — (8) F. Hinden, „Mitteilung. a. d. Labor. d. Gaswerks d. Stadt Zürich“, Monatsbull. Nr. 7, 169 [1923]. — (9) A. Splittergerber u. E. Nolte, „Untersuchung des Wassers“, Berlin u. Wien 1931, 402. — (10) E. Nolte, „Phenolbestimmung im Flußwasser“, Chem.-Ztg. 57, 654 [1933]. — (11) Fox u. Gause, Journ. Chem. Ind. 39, 260 [1920]. — (12) W. Donaldson u. R. W. Furman, „Quantitative studies of phenols in water supply“, Journ. Amer. Water Works Assoc. 18, 605 [1927]. — (13) S. Hilpert u. R. Gille, „Über die Bestimmung kleiner Phenolmengen in wässrigen Lösungen“, diese Ztschr. 46, 326 [1933]. — (14) Folin u. Denis, Journ. biol. Chemistry 12, 289 [1912]. — (15) L. R. Vorce, „Determination of minute amounts of phenols in polluted natural waters“, Ind. Engin. Chem. 17, 751 [1925]. — (16) R. Czerny, „Nachweis von Verunreinigungen der Fischgewässer durch teer- und phenolhaltige Abwässer“, „Vom Wasser“ III, 206 [1929]. — (17) H. Bach, „Über die Bestimmung geringster Phenolmengen im Wasser“, Gas- u. Wasserfach 72, 375 [1929]. — (18) H. D. Gibbs, „The indophenol test“, Journ. biol. Chemistry 72, 649 [1927]; Journ. physical Chem. 31, 1053 [1927]. — (19) J. R. Baylis, „An improved method for phenol determinations“, Journ. Amer. Water Works Assoc. 19, 597 [1928]. — (20) Standard Methods for the examination of Water and Sewage, 7. Aufl. 1933, 160. — (21) M. Horn, „Über die Bestimmung der Phenole im Abwasser“, Kl. Mitt. Ver. Wasser-, Boden- und Lufthygiene 5, 56 [1929]. — (22) H. Stooff, „Über die Beschaffenheit und Beseitigung der Abwässer aus Braunkohlenbetrieben“, ebenda 1930, 6. Beiheft, 131. [A. 90.]

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Tagung des Bundes Deutscher Nahrungsmittel-Fabrikanten und -Händler.

Berlin am 16. Juli 1934.

Vorsitzender: Generaldirektor Theunert, Berlin.

Der Bund setzt sich zusammen aus 240 Einzelfirmen der Lebensmittelbranche, 100 Fachverbänden, 25 Vertretern der Wissenschaft und zahlreichen Handelskammern.

Die Tagung, der als Vertreter des Reichsministeriums des Innern Ministerialrat Melior und als Vertreter des Reichsgesundheitsamts Oberregierungsrat Dr. Merres beiwohnten, gliederte sich in eine ordentliche Mitgliederversammlung zur Entgegennahme des Jahresberichtes, Prüfung der Finanzlage und Ergänzungswahlen, sowie in eine öffentliche Versammlung, in der zunächst nachstehende drei Referate gehalten wurden.

Dr. Böttger, Berlin: „Lebensmittelrecht und Lebensmittelgesetzgebung.“

Nach einem geschichtlichen Rückblick auf die einschlägige Gesetzgebung hob Vortr. hervor, daß der Kernpunkt des geltenden Lebensmittelgesetzes in der Ermächtigung zu Ausführungsbestimmungen läge. Wenn deren Bearbeitung sich teilweise über fünf Jahre erstreckt hätte, so habe zwar der jetzt beseitigte Parlamentarismus stark hemmend eingewirkt, doch sei auch das Gewerbe vielfach nicht schuldlos. Der autoritative Staat und das Führerprinzip habe aber eine neue Grundlage geschaffen, auf der schneller und erfolgreicher zum Nutzen und Vorteil für Wirtschaft und Verbraucherschaft ein Ausbau erfolgen wird. Verschiedene Zwangsverbände hätten von sich aus bereits zum Zwecke der Marktbereinigung unter Betonung der Gütebewertung Normbestimmungen aufgestellt. Ein derartiges Vorgehen sei zu begrüßen. Es würde aber dadurch nicht die Gesetzgebung überflüssig werden. Wie bisher müsse an dieser Gesetzgebung auch die Wirtschaft mitarbeiten. —

Prof. Dr. Bleyer, München: „Der gegenwärtige Stand der Lebensmittelforschung.“

Lebensmittelchemie im weitesten Sinne des Wortes ist die Erkenntnis von der stofflichen Zusammensetzung der Lebensmittel und den stofflichen Veränderungen, die durch ihre Zubereitung und Ausnützung offensichtlich oder vermutlich entstehen. Dieser Zweig der angewandten Chemie hat daher die engsten Beziehungen zur Landwirtschaft, Technologie, Volkswirtschaft, Medizin. Am Anfang der Lebensmittelchemie steht Liebig. Auf seinen Lehren fußen Pettenkofer, C. Voit, Bischoff, Pflüger bei ihrer Stoffwechsellehre, die dann durch Rubner einen neuen Anstoß erhielt, indem dieser den Energiegehalt der Nährstoffe als maßgebend herausstellte, die Vertretbarkeit der einzelnen Hauptnährstoffe untereinander zeigte und auf die beim Eiweiß von den Fetten und Kohlenhydraten abweichende Verwertung hinwies. (Bewertung nach Calorien.) Zu Ende des 19. Jahrhunderts hat die Ernährungslehre Eingang in die Medizin als Diätetik gefunden. Die Ernährungsforschung ist aber auf manche Schwierigkeiten gestoßen. Die organische Chemie, von der sie ausgegangen war, war fast ganz von ihren eigenen Ideen erfaßt. Hinzu kam, daß die Methodik immer komplizierter wurde. Der Arzt scheute sich, sich mit den hochmolekularen Nährstoffen zu befassen. Der Chemiker wiederum wurde da und dort scheel angesehen, wenn er sich mit ernährungskundlichen Fragen beschäftigte. Anders wurde es, als sich die Kinderheilkunde als Teilgebiet der Medizin absonderte. Sie hat aus der diätetischen Ernährungslehre und Forschung große Erfolge erzielt.

Die Anschauung, daß die Ausnutzbarkeit der Eiweißstoffe genügend durch den Brennwert gekennzeichnet sei, wurde durch die Beantwortung der Frage nach der Zusammensetzung der Eiweißstoffe erheblich geändert (komplette und nicht komplett Eiweißstoffe, verschiedener Ausnutzungswert 1. für den Aufbau, die Energiegewinnung und andere Sondergeschehnisse des Stoffwechsels, 2. je nach tierischer oder pflanzlicher Herkunft). Es brach sich sodann die Einsicht durch, daß die Stoffwechselvorgänge nicht mehr grobe Verbrennungs-