

Zusammenfassung.

In dem vorliegenden Aufsatz wird eine Arbeitsweise entwickelt, die es ermöglicht, die aus der C. F. R.-Motor-Methode abgeleitete Bewertung von leichten Kraftstoffen auf Grund einfacher physikalischer Messungen vorzunehmen. Zur Bestimmung der C. F. R.-Motor-Oktanzahl

eines Benzins werden lediglich der Parachor und die Siedekennziffer gemessen.

Bei allen untersuchten Kraftstoffen verschiedenster Herkunft ist die Übereinstimmung zwischen der motorischen und der physikalischen Bewertung gut. Eine Ausnahme bilden zunächst einzelne ausgesprochen paraffinische Benzine. [A. 52.]

Ein Vergleich der Wincklerschen und der Alsterbergschen Sauerstoffbestimmungsmethode in Bachwasser, Seewasser und einige Versuche mit destilliertem Wasser.

Von H. PILWAT.

(Eingeg. 22. Februar 1935)

Aus der Seefischerei-Station Neukuhren des Fischerei-Instituts der Universität Königsberg/Pr.

Im Jahre 1933 wurden von mir an der Seefischerei-Station Neukuhren Sauerstoffuntersuchungen in der See und in küstennahen Bächen unternommen. Weil bei diesen Untersuchungen die *Alsterbergsche* und *Wincklersche* Sauerstoffbestimmungsmethode¹⁾ angewandt werden sollten, wurde eine kurze Voruntersuchung mit süßem Oberteichwasser (Königsberg) und Ostseewasser (Salzgehalt 6,5‰) vorgenommen.

Tabelle 1.

Nach Winckler Oberteichwasser				Nach Alsterberg Ostseewasser			
Fl. Nr.	O ₂ cm ³ /l	Fl. Nr.	O ₂ cm ³ /l	Fl. Nr.	O ₂ cm ³ /l	Fl. Nr.	O ₂ cm ³ /l
1	1,11	7	2,99	5	5,19	11	3,85
2	1,11	8	2,18	6	5,15	12	3,87
3	1,11	9	2,75				
4	1,17	10	3,01				

Die *Wincklerschen* Proben wurden nach etwa 2 h, die *Alsterbergschen* nach 24 h titriert. Beim Öffnen der *Alsterbergschen* Flaschen fiel schon sofort als Fehler auf, daß sich kleine Gasbläschen unter dem Stopfen infolge des langen Stehens gebildet hatten; dies wurde auch bei allen späteren Versuchen bemerkt.

Bei der *Wincklerschen* Methode ist der Fehler fast gleich Null, während bei der *Alsterbergschen* Methode Schwankungen von $-0,28$ bis $+0,55$ cm³ um den Mittelwert 2,73 vorkommen. Weil zum Ansatz der Lösungen nur handelsübliche Chemikalien verwandt wurden, wurden zu Anfang diese Schwankungen auf etwa verunreinigte Chemikalien zurückgeführt. Immerhin trat eine wesentliche Forderung *Alsterbergs* ein, sämtliche nach seiner Methode behandelten Proben zeigten einen höheren Sauerstoffgehalt als die nach *Winckler* behandelten Proben.

Für Seewasser ergab sich das Gegenteil. Daraus wurde geschlossen, daß die *Alsterbergsche* Methode für Seewasser keine Anwendung finden kann. Trotzdem wurden noch des öfteren Sauerstoffuntersuchungen des Seewassers nach *Alsterberg* angestellt, denn bei den Seewasseruntersuchungen stimmten die *Alsterbergschen* Werte mindestens ebenso überein wie die *Wincklerschen*.

Bei den weiteren Versuchen wurden nur Chemikalien der Qualität „pro analysi“ oder „reinst“ verwandt.

Die Bach- und Seewasseruntersuchungen sind der Übersicht halber nacheinander aufgeführt, obwohl sie zeitlich sehr weit auseinanderliegen.

Tabelle 2.

Station	Datum	Winckler		Alsterberg		Temp.	Sättig.
		I	II	I	II		
Rantauer B. ...	25. 9. 33	5,49	4,76	5,58	5,93	11,0	7,69
Rantauer B. ...	18. 10. 33	6,92	6,62	6,58	6,51	9,0	8,06
Rantauer B. ...	23. 10. 33	7,84	7,40	6,35	7,08	7,0	8,47
Rantauer B. ...	27. 10. 33	7,40	6,98	5,84	5,28	6,0	8,68
Rauschener B. ...	23. 11. 33	8,93	9,12	5,88	5,25	-0,1	10,20
Rauschener B. ...	25. 4. 34	8,16	8,21	10,39	10,17	15,0	7,04
Alknicker B. ...	9. 5. 34	8,87	9,66	17,5	11,60	22,0	6,11
Seewasser	25. 9. 33	7,03	—	7,12	—	12,8	—
Seewasser	18. 10. 33	6,56	—	6,00	—	—	—
Seewasser	23. 10. 33	7,42	—	6,02	—	10,8	—

I u. II sind 2 verschiedene Stationen.

¹⁾ s. Literaturverzeichnis.

Nur in drei Fällen im Bachwasser und in einem Fall im Seewasser ist der *Alsterbergsche* Sauerstoffwert höher als der *Wincklersche*. Weil alle Bäche mit organischen Stoffen verunreinigt waren, hätte man von den *Alsterbergschen* Proben immer höhere Werte erwarten müssen, aber meistens trat das Gegenteil ein. Nitrite als störende Stoffe kamen nicht so sehr in Betracht, da sie im Höchstfall Werte von 0,025 mg/l erreichten. Ammoniumverbindungen waren jedoch mit 0,5—0,6 mg/l vertreten. Ein Vergleich der Werte untereinander ist nicht möglich, weil I und II zwei verschiedene Stationen im Bach darstellen.

Um Klarheit zu gewinnen, wodurch die schlechte Übereinstimmung der Ergebnisse verursacht wurde, wurden zwischen die einzelnen Untersuchungen jeweils Versuche mit destilliertem Wasser geschaltet.

Da *Alsterberg* angibt, der Niederschlag ist mit 25%iger Phosphorsäure oder Schwefelsäure aufzulösen, niemals aber mit Salzsäure, glaubte ich zuerst, der Fehler käme durch die Verschiedenheit der Lösungsmittel bei *Alsterberg* und *Winckler* zustande. Deshalb wurden Versuche dahingehend angestellt.

Tabelle 3.

Aqua dest. (durchlüftet)					
nach Winckler			nach Alsterberg		
Fl. Nr.	O ₂ cm ³ /l	gelöst mit	Fl. Nr.	O ₂ cm ³ /l	gelöst mit
1	6,12	3 cm ³ HCl + KJ ¹⁾	4	3,77	5 cm ³ H ₂ SO ₄
2	6,38	3 cm ³ HCl + KJ	5	5,96	5 cm ³ H ₂ PO ₄ + KJ
3	6,05	3 cm ³ HCl + KJ	6	4,59	5 cm ³ H ₂ SO ₄

¹⁾ Beim Auflösen des Niederschlags KJ-Kristalle zugegeben.

Aus Tab. 3 ist ersichtlich, daß, wenn auch der Fehler bei den nach *Winckler* behandelten Proben beim Vergleich untereinander nicht null ist, er doch bei weitem nicht den Fehler erreicht, den die nach *Alsterberg* behandelten Proben zeigen. 25%ige Phosphorsäure oder konz. Schwefelsäure allein löst den Niederschlag nicht auf. Bei Fl. 5, welche in ihrem Sauerstoffwert den *Wincklerschen* Proben sehr nahe kommt, wurde der Niederschlag mit 25%iger Phosphorsäure unter Zusatz von KJ-Kristallen aufgelöst.

Wie verhält sich nun die *Wincklersche* Methode gegenüber den einzelnen Lösungsmitteln, und wie macht sich der Zusatz von KJ bemerkbar?

Tabelle 4.

Aqua dest. (durchlüftet) nach Winckler ²⁾					
Fl. Nr.	O ₂ cm ³ /l	gelöst mit	Zu- satz	Fl. Nr.	O ₂ cm ³ /l
1	5,33	5 cm ³ HCl	—	7	5,82
2	5,20	5 cm ³ HCl	—	8	5,64
3	5,68	5 cm ³ HCl	KJ	9	5,67
4	5,75 ³⁾	5 cm ³ HCl	KJ	10	5,66
5	5,53	2 cm ³ H ₂ SO ₄	—	11	5,95
6	5,67	2 cm ³ H ₂ SO ₄	—	12	5,94

³⁾ Der Mittelwert aller untersuchten Flaschen beträgt 5,65 cm³/l. Dieser Wert wurde als richtig angenommen.²⁾ Wahrscheinlich etwas übertitriert.

Fl. 1 und 2 ergeben zu niedrige Werte für den Sauerstoff; HCl allein vermag also den Niederschlag nicht aufzulösen. Setzt man dagegen wie bei Fl. 3 und 4 einige KJ-Kristalle zu, so löst sich der Niederschlag viel leichter und vollständig.

Die Werte kommen dem verlangten Mittelwert viel näher. H_2SO_4 verhält sich sowohl mit wie ohne Zusatz von KJ sehr unbestimmt. Mit Phosphorsäure lassen sich recht gute Sauerstoffwerte erzielen, allerdings dürfte das hier angegebene Verfahren in der Praxis wohl kaum Anwendung finden können, da es viel zu zeitraubend ist. Worauf die zu hohen Sauerstoffwerte der mit H_3PO_4 und KJ versetzten Proben zurückzuführen sind, müssen spätere Versuche zeigen.

Weil Schwefelsäure allein den Niederschlag nicht zu lösen vermag (Tab. 3, Fl. 6 nach *Alst.*), wurden folgende Versuche unternommen.

Tabelle 5.

Aqua dest. (durchlüftet) nach *Alsterberg*.

Fl. Nr.	O ₂ cm ³ /l	gelöst mit	Zu- satz	Fl. Nr.	O ₂ cm ³ /l	gelöst mit	Zu- satz
1	4,62	2 cm ³ H ₂ SO ₄	—	4	15,34	2 cm ³ H ₂ SO ₄	KJ
2	8,06	2 cm ³ H ₂ SO ₄	—	5	22,89	5 cm ³ H ₂ SO ₄	KJ
3	16,69	2 cm ³ H ₂ SO ₄	KJ				

Der Versuch zeigt, daß H_2SO_4 allein den Niederschlag nicht löst (Fl. 1). Die mit H_2SO_4 gelösten Proben zeigten ferner ein starkes Nachbläuen. Fl. 2 wurde deshalb immer wieder titriert, bis kein Nachbläuen mehr eintrat. Der Sauerstoffwert fiel hier zu hoch aus. Wurde aber außer H_2SO_4 noch KJ zugegeben, so stieg der Sauerstoffwert ins Unmögliche (Fl. 3, 4 und 5). Je größer das Quantum zugesetzter H_2SO_4 war, desto höher lag der Sauerstoffwert. Deshalb war es ganz klar, daß das Brom²⁾ unter Einwirkung der H_2SO_4 mit dem Kalium des KJ eine Verbindung eingehen mußte, wodurch das Jod frei und bei der Titration mitbestimmt wurde. Ein ähnlicher Versuch, bei dem auch eine Probe nach *Winckler* genommen wurde, zeigte, daß die *Alsterberg*'schen Proben ohne KJ-Zusatz zu niedrige Sauerstoffwerte ergaben.

Es war jetzt noch folgende Frage zu prüfen: *Alsterberg* sagt über die *Winckler*'sche Methode, wenn man die Proben nicht sofort titrieren kann, was ja in den meisten Fällen zutrifft,

Tabelle 6.

Aqua dest. (durchlüftet)

nach <i>Winckler</i>				nach <i>Alsterberg</i>			
Fl. Nr.	O ₂ cm ³ /l	gelöst mit	auf- gelöst	Fl. Nr.	O ₂ cm ³ /l	gelöst mit	auf- gelöst
1	5,97	5 cm ³ HCl + KJ	sofort	7	6,01	5 cm ³ H ₃ PO ₄ + KJ	n. 24 h
2	5,90	5 cm ³ HCl + KJ	sofort	8	5,90	5 cm ³ H ₃ PO ₄ + KJ	n. 24 h
3	5,94	5 cm ³ HCl + KJ	sofort	9	3,40	5 cm ³ H ₃ PO ₄	n. 24 h
4	6,13	5 cm ³ HCl + KJ	n. 24 h	10	4,23	10 cm ³ H ₃ PO ₄	n. 24 h
5	6,14	5 cm ³ HCl + KJ	n. 24 h				
6	6,19	5 cm ³ HCl + KJ	n. 24 h				

²⁾ *Alsterberg* schreibt eine Vorbehandlung mit Brom und Salicylsäure vor.

ist es besser, den Niederschlag der Proben sofort aufzulösen und sie dann so aufzubewahren. Es wurde daher der Versuch in Tab. 6 ausgeführt. Als Vergleichswerte dienten nach *Alsterberg* behandelte Proben. Diese wurden mit H_3PO_4 mit und ohne Zusatz von KJ aufgelöst, weil diese Lösungsart (besonders + KJ) im Laufe der Untersuchungen als die beste erkannt war. Alle Flaschen wurden nach etwa 25 h titriert.

Es ist also keine Zehrung eingetreten (*Alsterberg*), sondern im Gegenteil, der Wert für den Sauerstoff ist noch höher geworden, wenn die Flaschen mit ungelöstem Niederschlag 24 h stehen. Bis jetzt bot sich mir leider noch keine Gelegenheit, dieses aufzuklären. Da die nach *Alsterberg* angesetzten Proben, in denen der Niederschlag mit 5 cm³ H_3PO_4 unter Zusatz von KJ gelöst wurde, immer den besten Sauerstoffwert ergaben, habe ich die Sauerstoffwerte (Fl. 1, 2 und 3 nach *W.*) auch als die richtigen angenommen, das heißt also die Flaschen, in denen der Niederschlag sofort aufgelöst wurde, und die dann etwa 25 h bis zur Titration standen. Andererseits beträgt der Fehler, wenn man die *Winckler*'schen Flaschen mit dem ungelösten Niederschlag 24 h stehen läßt, im Höchsthalle 3—4 %. Dieser Fehler bleibt anscheinend immer konstant. Fl. 9 und 10 zeigen uns dann wiederum, daß H_3PO_4 ohne KJ den Niederschlag nicht ganz zu lösen vermag. Je mehr Säure (Fl. 10) den Proben zugesetzt wird, desto höher ist der Prozentsatz des gelösten Niederschlags.

Zusammenfassung.

Im Seewasser, das durch Stoffe, die die *Winckler*'sche Sauerstoffreaktion stören könnten, nicht erheblich verunreinigt ist, ist die *Winckler*'sche Methode der *Alsterberg*'schen immer vorzuziehen. In Süßwasser, das nicht zu sehr verunreinigt ist, sind beide Methoden, wenn man bei der *Alsterberg*'schen gewisse Vorsichtsmaßregeln beachtet, etwa gleichzustellen, obwohl auch hier die *Winckler*'sche Methode vorzuziehen ist, weil sie einfacher zu handhaben ist und mehr untereinander übereinstimmende Werte ergibt. In stark mit Abwasser verunreinigten Wässern mag die *Alsterberg*'sche Methode mit besserem Erfolg angewandt werden als die *Winckler*'sche, allerdings haben wir hierüber keine Untersuchungen angestellt. [A. 45.]

Literaturverzeichnis.

G. *Alsterberg*, *Biochem. Z.* **159**, 36 [1925]; **170**, 30 [1926]. — G. *Bruhns*, *Chemiker-Ztg.* **39**, 485 [1915] u. **40**, 985 [1916]. — H. *Noll*, diese Ztschr. **30**, 105 [1917]. — H. *Noll*, diese Ztschr. **18**, 1767 [1905]. — L. W. *Winckler*, diese Ztschr. **25**, 1563 [1912]. — L. W. *Winckler*, *Z. analyt. Chem.* **53**, 665 [1914]. — L. W. *Winckler*, *Z. Unters. Nahrungs- u. Genußmittel* **29**, 121 [1915].

Über die Bestimmung der Verdaulichkeit des Proteins in Fischmehlen usw.

Von Dr. OTTO WAGNER, Hamburg-Kl. Borstel.

(Eingeg. 8. April 1935.)

Bericht aus dem Forschungsinstitut für die Fischindustrie e. V., Altona (Leiter: Dr. phil. H. Metzner, beeid. Handelschemiker).

Bei der Bestimmung der Verdaulichkeit des Proteins in Fischmehlen usw. wurden verschiedentlich erhebliche Unterschiede in den Ergebnissen beobachtet, die zu einer Nachprüfung der Methoden von *Abderhalden*¹⁾ und *Oshima*²⁾ führten.

Außer diesen beiden Arbeiten wurde noch die Veröffentlichung von H. *Wevers*³⁾ berücksichtigt, da hier auf die Wichtigkeit der vorherigen Extraktion des vorhandenen Fettes hingewiesen wurde.

Allen bekannten Methoden gemeinsam ist die Einwirkung von reinem Pepsin in salzsaurer Lösung auf feinverteiltes Versuchsmaterial in einer Zeitspanne von 44—48 h bei einer Temperatur von 37—40°; man sucht so den natürlichen Verdauungsgang nach Möglichkeit nachzuahmen.

Als Material für die Verdauungsversuche wurden feingemahlene, gedarrte Garnelen, die an sich fettarm sind, und

Walmehl mit einem Fettgehalt von etwa 25% verwandt. Die Wahl des Materials geschah aus der Erwägung, daß die unveränderte Aufbewahrung leicht war und dadurch die Werte jederzeit leicht nachkontrolliert werden konnten.

Bei der Durchführung der Verdauungsproben fiel von vornherein auf, daß die Ergebnisse bei der Verdauung nach den Angaben der erwähnten Autoren in jeder Serie (jeder Versuch wurde mit zwei bzw. vier Einzelproben durchgeführt) sehr gut übereinstimmten, jedoch untereinander oft verschiedene Werte ergaben. Bei der Nachprüfung stellte sich heraus, daß das Umrühren (*Abderhalden*) bzw. das Umschütteln (*Oshima*) von größerer Wichtigkeit ist als angegeben⁴⁾. Wie Tab. 2 zeigt, ergeben sich zwischen viermaligem Umschütteln der Probe nach *Oshima* und fünfzehnmaligem Umschütteln während der Verdauungszeit Unterschiede bis zu 10%. Diese Tatsache tritt bei der *Abderhalden*-Methode nicht so sehr hervor, da hier bei dem

¹⁾ *Abderhalden*, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. 4, Teil 9, S. 743.

²⁾ *Kokichi-Oshima*, School of Fishery, Hokeida Imp. University, Japan, Vol. 4, July 1934.

³⁾ Diese Ztschr. **47**, 822 [1934].

⁴⁾ Vgl. hierzu die Zuschift von E. *Waltzinger*, diese Ztschr. **48**, 215 [1935].