

Ueber die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration und ihre Anwendung auf die Lebensmittelchemie

Autor(en): **Abelin, J.**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène**

Band (Jahr): **17 (1926)**

Heft 3-4

PDF erstellt am: **09.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-984166>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ueber die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration und ihre Anwendung auf die Lebensmittelchemie.

Von Privatdozent Dr. phil. et med. J. ABELIN, Bern.

Die Wissenschaft, als ein Produkt des menschlichen Geistes, macht die Schwankungen der Menschengeschichte mit und auch auf dem Gebiete der Wissenschaft folgt der einen Periode eine andere, oftmals der ersteren gerade entgegengesetzte. Einen solchen Epochewechsel in den biochemischen Anschauungen erleben wir jetzt.

Die synthetische organische Chemie hat ungeahnte Perspektiven eröffnet. Die Synthese der natürlichen Farbstoffe, wie Alizarin, Indigo u. a., die Aufklärung der Konstitution der Zuckerarten, die Auffindung der Aminosäuren als letzter Bausteine des Eiweisses, dieses und vieles andere hat dazu beigetragen, dass sich vor etwa 40—50 Jahren das Interesse der chemischen Forschung zum grossen Teil auf das Gebiet der organischen Stoffe konzentriert hat. Diesen Abschnitt in der Entwicklung der Chemie, den wir alle miterlebt und zum Teil mitgemacht haben, hat ausserordentlich viel wertvolles geschaffen. Mit genialem Blick und mit einer meisterhaften Geschicklichkeit wurde hier ein Werk erstellt, welches das Gebäude der organischen Chemie zu den schönsten Bauten des menschlichen Geistes macht. Hier ist eine Grundlage gebildet worden, auf der weiter mit Sicherheit gearbeitet werden darf. Dass aber auch dieses neue Licht seinen Schatten hatte, haben musste, erscheint uns ohne weiteres verständlich. Man verfiel leicht in eine gewisse Einseitigkeit. Was nicht «organisch» war, wurde oftmals weniger beachtet. Man wusste z. B., dass die Eiweisskörper bei der Verbrennung eine Asche hinterlassen und dass es sehr schwer gelingt, die anorganischen Salze vom Eiweiss abzutrennen. Man hat aber trotzdem die Salze als fremde Begleitstoffe des Eiweisses aufgefasst, als Produkte, die deshalb im Eiweiss gefunden werden, weil dasselbe noch nicht genügend rein ist. Von mancher Seite wurde deshalb versucht, die Eiweisskörper immer weitgehender mit chemischen Methoden zu behandeln, d. h. immer mehr und mehr zu denaturieren, um dieselben, wie es die allgemeine Vorstellung verlangte, schliesslich fast ohne Salzbeimengung zu erhalten. Wir wissen nun heute, dass die Salze integrierende Bestandteile des Eiweisses sind und dass die biologische Bedeutung mancher Eiweisstoffe zum Teil auf deren Salzgehalt beruht. Die Annahme von der überragenden Bedeutung des «organischen» war so tief in die Vorstellung der Chemiker, der Aerzte, der Industriellen eingedrungen, dass man z. B. auf therapeutischem Gebiete vielfach versucht hat, die rein anorganischen Produkte organisch zu binden. Trotzdem, dass Bromnatrium, Jodsalze, arsenige Säure, metallisches Eisen und Eisensalze seit Jahrhunderten zum Rüstzeug der Medizin

gehören, wurden doch in überaus grosser Zahl *organische* Brompräparate, *organische* Jodpräparate, *organische* Arsenpräparate, *organische* Eisenverbindungen auf den Markt gebracht, allerdings mit dem Enderfolg, dass der grösste Teil dieser *organischen* Präparate bereits vergessen ist und dass sich gegenwärtig die Therapie fester als jemals an die anorganischen Salze hält.

Im Laufe der letzten Jahrzehnte haben wir es gelernt, neben den organischen Substanzen auch die anorganischen Salze und die anorganischen Ionen einzuschätzen. Wir wissen heute mit Bestimmtheit, dass ein Leben ohne Mitbeteiligung der anorganischen Salze ebenso unmöglich ist, wie etwa ein Leben ohne die energiereichen organischen Stoffe. Ein lebender Muskel kann sich nicht zusammenziehen und reagiert nicht auf Reize, wenn in der Umgebungsflüssigkeit keine Ionen da sind. Ein Nerv oder ein Muskel ist übererregbar, wenn in der Umgebungsflüssigkeit keine Calciumionen da sind. Die anorganischen Ionen Natrium K, Ca, Mg, die Phosphate, Sulphate, Chloride gehören zu den konstanten Bestandteilen des Blutes und der anderen Körperflüssigkeiten. Ihre Verminderung oder ihr Fehlen im Blute ruft schwere Schädigungen, sogar den Tod hervor.

Unter den anorganischen Ionenarten sind 2 Ionen vorhanden, welche sich durch ihre universelle Verbreitung und durch ihre sehr grosse biologische Wirksamkeit auszeichnet, das H^+ und das OH^- . Es gibt einen einfachen und wichtigen Grund für die ausgedehnte Verbreitung der H^+ und OH^- -Ionen. Diese sind nämlich Bestandteile des Wassers, und die Anwesenheit von Wasser stellt bekanntlich die Vorbedingung jedes lebendigen Geschehens dar.

Die H^+ und OH^- greifen in die Grundprozesse des Lebens ein. Es ist eine sicherstehende Tatsache, dass die Fermente nur in Gegenwart von gewissen Mengen H^+ oder OH^- am besten aktiv sind. Es gibt ferner noch einen anderen Vorgang, der für die Lebensprozesse von fundamentaler Bedeutung ist, das ist die Aufnahme und die Abgabe von Wasser — Quellung und Entquellung — und auch dafür sind die H^+ und OH^- massgebend.

Die Kenntnis der Menge der H^+ ist deshalb für alle biochemischen Probleme von grossem Interesse. Die Lebensmittelchemie hat zum grossen Teil mit Produkten der tierischen und pflanzlichen Zelle zu tun und alle Faktoren, welche den Lebensvorgang beeinflussen, müssen auch bei der Lebensmitteluntersuchung zum Vorschein kommen. Ebenso wie in der allgemeinen Biochemie, hat auch in der Lebensmittelchemie, als einem Zweig der angewandten Biochemie, die Bestimmung der einzelnen Ionen, besonders aber die Bestimmung der H^+ eine grosse Bedeutung erlangt.

Bei der Bestimmung der H^+ müssen wir uns fragen:

1. Was messen wir und
2. Wie messen wir?

Was messen wir?

Wie schon der Name sagt, messen wir die Wasserstoffionenkonzentration, d. h. nur denjenigen Teil der Säure oder des sauren Salzes, welcher dissoziiert ist und freie H-Ionen abgibt. Bei sämtlichen Elektrolyten besteht bekanntlich ein Gleichgewicht zwischen dem dissoziierten und dem nicht dissoziierten Anteil.

Dissoziiert \rightleftharpoons Undissoziiert, oder im speziellen Fall H-Anion \rightleftharpoons H⁺ + Anion⁻.

Man spricht auch von aktiven und potentiellen Ionen, oder von aggressiven Ionen und Reserve-Ionen. Wir suchen deshalb die *freien H⁺-Ionen* zu bestimmen, weil diese für die Reaktionsfähigkeit der betreffenden Verbindung besonders massgebend sind. Das ist sozusagen der Besitz in Bar, der Besitz an flüssiger Münze, welchen die betreffende Säure aufweist. Diese Menge von H⁺-Ionen ist jederzeit disponibel und sie ist in allererster Linie für die Aktivität der Säure massgebend. Da wir bei der Titration mit Lauge das Gleichgewicht zwischen dem dissoziierten und dem nicht dissoziierten Anteil stören, so bestimmen wir durch die Titration nur die Gesamtsumme von aktiven und potentiellen H-Ionen.

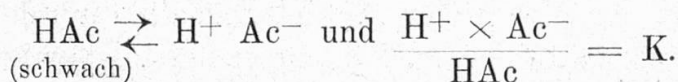
Führen wir also einmal eine Titration mit Lauge, ein anderes Mal die Bestimmung der Menge der freien H-Ionen durch, so gibt uns die Differenz beider Werte die Menge der potentiellen Ionen.

$$\begin{array}{l} \text{Titration} = \text{aktive} + \text{potentielle H}^+\text{-Ionen,} \\ \text{direkte Messung} = \text{nur aktive H}^+\text{-Ionen.} \\ \hline \text{potentielle H}^+\text{-Ionen.} \end{array}$$

Bevor wir zur Frage der Messung der H-Ionen und der speziellen Messmethoden übergehen, wollen wir uns die allgemeine Frage vorlegen, wovon die Menge der H-Ionen einer Säure abhängt. Es sind mehrere Faktoren im Spiel.

1. *Die Natur der Säure.* Ist die Säure gut dissoziiert, so ist auch die Menge der H⁺ gross. Eine starke, verdünnte Säure, etwa vom Typus der Salzsäure, ist fast total dissoziiert. Ist z. B. die Salzsäure $\frac{n}{10}$, so ist auch H⁺ = $\frac{n}{10}$.

2. Anders ist es bei den schwachen Säuren.



H⁺ ist sehr gering. Handelt es sich um eine einbasische Säure wie CH₃-COOH, so ist H⁺ = Ac⁻ und HAc, die Konzentration der undissoziierten Säure, ist fast gleich der Gesamtkonzentration der Säure.

$$\text{Also ist } \frac{\text{H}^+ \times \text{Ac}^-}{\text{HAc}} = K$$

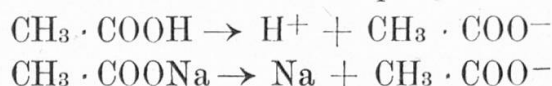
$$\text{H}^+ = \text{Ac}^-, \text{ demnach } \frac{(\text{H}^+)^2}{\text{HAc}} = \frac{(\text{H}^+)^2}{\text{Gesamtsäuremenge}} = K, \text{ oder } \text{H}^+ = \sqrt{K \cdot \text{Säuremenge}}$$

(bei schwachen Säuren)

d. h. die Wasserstoffionenkonzentration einer schwachen Säure ist der Quadratwurzel der Gesamtkonzentration der Säure gleich. Für Basen gilt das gleiche.

$$\frac{\text{OH}^-}{\text{(bei schwachen Basen)}} = \sqrt{K \cdot \text{Basenmenge.}}$$

3. Befindet sich in einer Lösung eine schwache Säure und ihr Salz, so sind die Verhältnisse etwas komplizierter. Beispiel:



Während H^+ nur einer Quelle entstammt, und zwar der $\text{CH}_3\text{-COOH}$, entstammen die $\text{CH}_3\text{-COO}^-$ 2 Quellen: der Essigsäure und dem Natriumacetat.

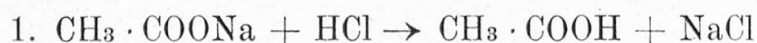
Nun ist, wie wir gesehen haben,

$$\frac{\text{H}^+ \times \text{CH}_3 \cdot \text{COO}^-}{\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}} = K. \quad \left| \quad \text{H}^+ = K. \frac{\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}}{\text{CH}_3 \cdot \text{COO}^-} \quad \right| \quad \text{H}^+ = \frac{\text{Essigsäure}}{\text{Na-Acetat}} K.$$

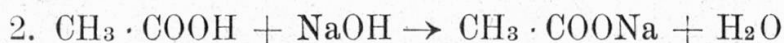
$$\text{Allgemein bei Säure} + \text{gleichnamiges Salz: } \text{H}^+ = \frac{\text{Säure}}{\text{Salz}} \cdot K.$$

d. h. bei einem Gemisch einer schwachen Säure und ihres Salzes ist die H^+ der Menge der Säure direkt, der Konzentration des Salzes umgekehrt proportional. Da $\text{CH}_3\text{-COONa}$ gut dissoziiert ist und viel $\text{CH}_3\text{-COO}^-$ liefert, so muss H^+ klein sein. Dieser Fall ist vielleicht einer der praktisch wichtigsten. Denn in der Lebensmittelchemie hat man es oft bei den Naturprodukten nicht mit starken anorganischen Säuren, sondern mit schwach dissoziierten organischen Säuren, wie Aepfelsäure, Bernsteinsäure, Citronensäure, Weinsäure etc. zu tun, die in Gemeinschaft mit den Salzen dieser Säuren vorkommen.

Nun ist aber ein Gemisch einer schwachen Säure und ihres Salzes nicht nur dadurch ausgezeichnet, dass die H^+ gering ist. Es gibt noch eine andere sehr wertvolle Eigenschaft solcher Gemische, die darin besteht, dass ein solches Gemisch befähigt ist, grössere Mengen von starken Säuren oder von Basen aufzunehmen, ohne dass es innerhalb bestimmter Grenzen zu einer erheblichen Anhäufung von H^+ oder von OH^- kommt. Betrachten wir das Gemisch aus Essigsäure und Natriumacetat beim Versetzen desselben mit einer Mineralsäure oder mit einem starken Alkali.



Viel H^+ bei der HCl , wenig bei der $\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$.



Viel OH^- bei der NaOH , wenig bei $\text{CH}_3 \cdot \text{COONa}$.

Man nennt ein solches Gemisch einer schwachen Säure und ihres Salzes ein Puffersystem oder Regulatorsystem. Es stellt eine Schutzvorrichtung gegen Störungen der Reaktion dar.

Auch hier bewundert man die Einrichtungen der Natur, wenn man findet, dass solche Puffergemische in lebenden, tierischen und pflanzlichen Organismen sehr verbreitet sind. In Blute der Säugetiere haben wir ein dreifaches Puffersystem:

ein System von Kohlensäure und Natriumbikarbonat,

ein System von Mono- und Di-Natriumphosphat,

ein System aus Eiweiss und Eiweissnatrium.

Da nach der Formel $H^+ = \frac{\text{Säure}}{\text{Salz}} \cdot K$, so kann das Puffergemisch verschieden eingestellt werden. Man kann das Puffer durch geeignete Mischung von Salz und Säure entweder auf den Neutralpunkt, oder auf einen beliebigen Säure- oder Basengrad einstellen. Ueberwiegt die Säuremenge über dem Salz, so hat man ein sauer reagierendes Puffersystem. Befindet sich dagegen in der Lösung mehr Salz als Säure, so reagiert das Puffersystem schwach alkalisch.

Wie messen wir?

Messen heisst vergleichen, und es erhebt sich die Frage, womit vergleichen wir die Menge der H^+ . Aus theoretischen und praktischen Gründen ist es vorteilhaft, wenn wir von einem Naturprodukt ausgehen, welches, wie bereits erwähnt, bei sämtlichen biochemischen Reaktionen beteiligt ist, nämlich vom Wasser. Auch das Wasser ist, wenn auch zum kleinsten Teil, in H^+ und OH^- zerlegt und auch hier ist das Verhältnis dissoziierter Anteil: undissoziierter Anteil konstant. Es wird also nach der allgemeinen Regel $H^+ \times OH^-$ eine Konstante, allerdings eine sehr kleine Grösse darstellen. Sie schwankt je nach Temperatur. Diese Konstante ist bei 18° ermittelt worden zu

$$H^+ \times OH^- = 0,63 \times 10^{-14}.$$

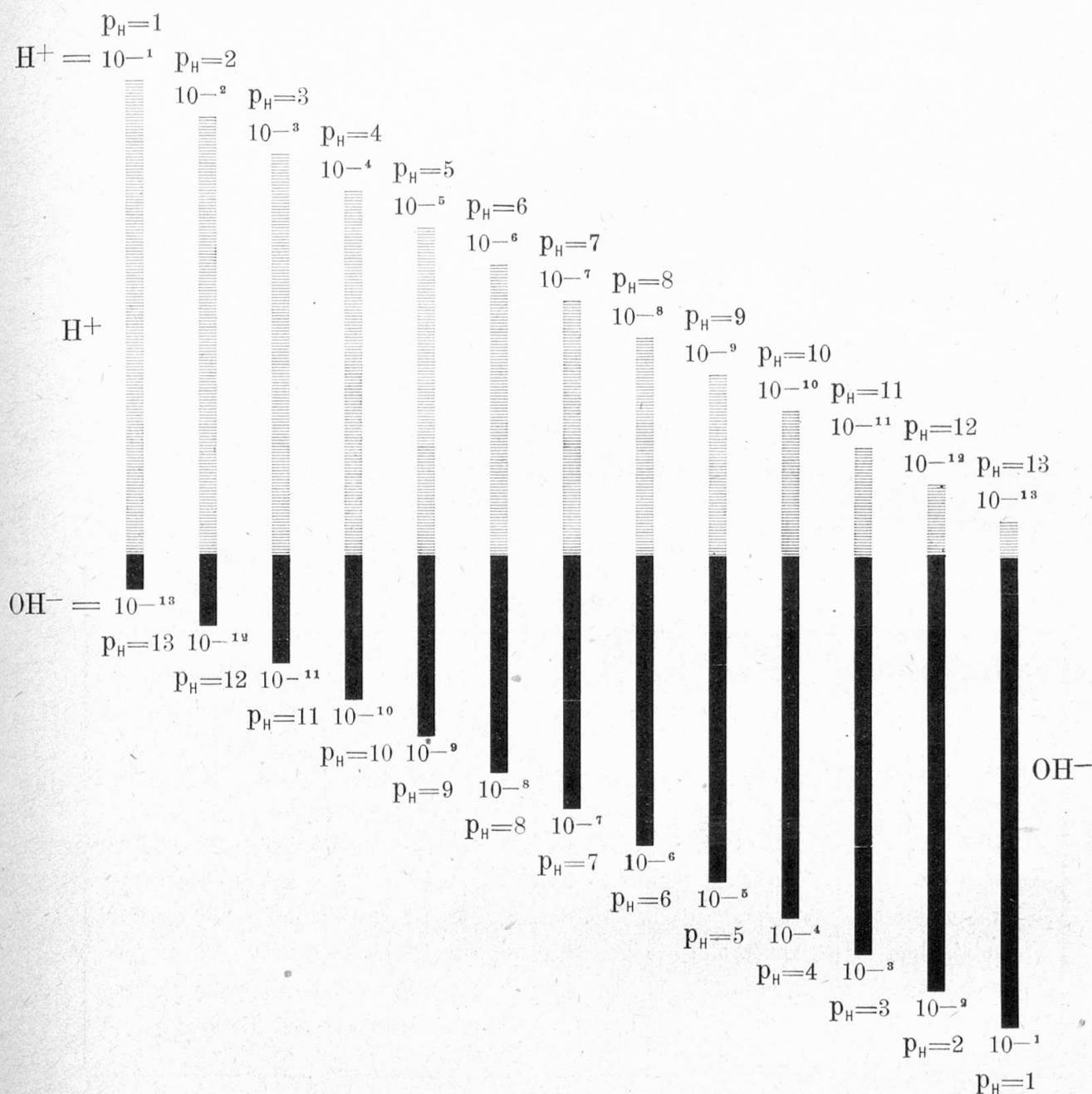
Wasser ist ein binäres Elektrolyt, d. h. es zerfällt in 2 Ionen. Jedesmal, wenn ein Molekül Wasser zerlegt wird, entsteht H^+ und OH^- in gleicher Menge. Das Produkt dieser Ionen ist uns durch die Messung gegeben, es ist gleich 10^{-14} . Da nun H^+ und OH^- in gleicher Anzahl vorhanden sind, so muss jedes von ihnen die Konzentration von 10^{-7} haben. Bei dieser Konzentration von 10^{-7} , kommt es zu keinem Ueberwiegen der H^+ über die OH^- , oder der OH^- über die H^+ , beide sind ausgeglichen. Die Reaktion ist neutral. Das ist der Ausgangspunkt oder die Einheit der H^+ -Konzentration. Ist die H^+ -Konzentration grösser als 10^{-7} , so bezeichnen wir die Lösung als sauer.

Ist die H^+ -Konzentration kleiner als 10^{-7} , so bezeichnen wir die Lösung als alkalisch.

Jede wässrige Lösung enthält somit H^+ und OH^- , es wechselt nur das Mengenverhältnis diesen beiden Ionen. Zu jeder H^+ -Konzentration gehört auch eine bestimmte Konzentration von OH^- -Ionen und umgekehrt. Man begnügt sich mit der Angabe der H^+ -Ionen auch dort, wo die OH^- -Ionen überwiegen (also im alkalischen Gebiet).

Nachfolgendes Schema erläutert das Gesagte. Die H^+ -Ionenkonzentration ist schraffiert, die OH^- -Ionenkonzentration ist schwarz gezeichnet. Nur bei $p_H = 7$ ist die Konzentration beider Ionen gleich. In allen übrigen Fällen überwiegt entweder die H^+ - oder OH^- -Konzentration. Das Produkt der beiden Ionen ist immer 10^{-14} .

Schema der H^+ - und der OH^- -Ionenkonzentration.



Die üblichen Bezeichnungen der H^+ sind folgende:

H^+ -Konzentration wird bezeichnet: $[H^+] = 10^{-7}$.

Man kann auch schreiben: $\log [H^+] = -7$, oder $-\log [H^+] = 7$. Statt $-\log [H^+]$ schreibt man p_H . p_H ist also der negative log der H^+ -Konzentration. Man benutzt besser den negativen Log, weil wir durch die direkte Messung immer den $-\log$ von $[H^+]$ resp. p_H bestimmen. Umrechnung von $[H^+]$ in p_H . Beispiel $H^+ = 2,0 \times 10^{-7}$. Dann ist $\log H^+ = \log$ von 2 $- 7 = 0,301 - 7$. Oder $p_H = 6,699$.

Bei der Messung der H^+ kann man von verschiedenen Grundprinzipien ausgehen.

1. Man kann solche chemische Vorgänge wählen, bei denen H^+ oder OH^- mitbeteiligt sind und deshalb durch H^+ oder OH^- beeinflusst wer-

den. Man benutzt am besten solche Reaktionen, bei welchen man den Reaktionsverlauf leicht verfolgen kann, z. B. Farbenreaktionen oder Indikatoren. Indikatoren sind ja Farbstoffe von schwach saurer oder schwach alkalischer Natur. Wir haben also bei ihnen ebenfalls mit H^+ und Anion $^-$ (bei sauren Farbstoffen), oder mit OH^- und Kation $^+$ (bei basischen Farbstoffen) zu tun. Nur ist hier der dissoziierte und der nicht dissoziierte Teil des Farbstoffes verschieden gefärbt. Ist der Indikator eine relativ starke Säure, d. h. enthält es viel H^+ , so wird es auch viel H^+ brauchen, um die Eigendissoziation des Indikators zurückzudrängen und den Farbenumschlag zu bewirken. D. h. ein solcher Indikator wird nur mit starken Säuren, nicht aber mit schwachen Säuren umschlagen, denn die schwachen Säuren haben zu wenig H^+ , um die eigene Dissoziation des Indikators sichtbar zu beeinflussen. Nachfolgende Tabellen 1 und 2 enthalten ein Verzeichnis der gebräuchlichsten Indikatoren.

Tab. 1.

Indikator	Farbenumschlag alkalisch-sauer	Anwendungsbereich pH	Herstellung der Lösung
Tropäolin 00	gelb-rot	1,4 - 2,6	0,1 pro Mille wässrige Lösung
Rotkohlauszug	blau-rot	2,0 - 4,5	500 g zerschnittener Rotkohl, 2 Tage mit 500 cm ³ 96% Alkohol extrahiert, dann filtriert.
Methylorange	gelb-rot	3,1 - 4,4	0,1 pro Mille wässrige Lösung
Methylrot	gelb-rot	4,2 - 6,3	0,1 g in 300 cm ³ Alkohol + 200 cm ³ Wasser
<i>p</i> -Nitrophenol	gelb-farblos	4,0 - 6,4	0,1 g in 15 cm ³ Alkohol + 235 cm ³ Wasser
Neutralrot	gelb-rot	6,5 - 8,0	0,1 g in 500 cm ³ Alkohol + 500 cm ³ Wasser
α -Naphtholphtalein	blaugrün-blaugelb	7,3 - 8,7	0,1 g in 150 cm ³ Alkohol + 100 cm ³ Wasser
Phenolphthalein	rot-farblos	8,3 - 10,0	0,1 g in 100 cm ³ Alkohol + 100 cm ³ Wasser
Thymolphthalein	blau-farblos	9,3 - 10,5	0,1 g in 125 cm ³ Alkohol + 125 cm ³ Wasser
Alizarin gelb R	rot-gelb	10,1 - 12,1	0,1 pro Mille wässrige Lösung.

Tab. 2.

Indikator		Farbenumschlag alkalisch-sauer	Anwendungsbereich pH	Konzentration der angewendeten alkohol. Lösung
Chemische Bezeichnung	Gewöhnliche Bezeichnung			
Thymolsulfophtalein	Thymolblau	rot-gelb	1,2 - 2,8	0,04 %
Tetrabromphenol-sulfophtalein	Bromphenolblau	gelb-blau	3,0 - 4,6	0,04 %
<i>o</i> -Carboxy-benzol-azodimethylanilin	Methylrot	rot-gelb	4,4 - 6,0	0,02 %
Dibrom- <i>o</i> -Kresol-sulfophtalein	Bromkresolpurpur	gelb-purpur	5,2 - 6,8	0,04 %
Dibrom-Thymol-sulfophtalein	Bromthymolblau	gelb-blau	6,0 - 7,6	0,04 %
Phenol-sulfophtalein	Phenolrot	gelb-rot	6,8 - 8,4	0,02 %
<i>o</i> -Kresol-sulfophtalein	Kresolrot	gelb-rot	7,2 - 8,8	0,02 %
Thymolsulfophtalein	Thymolblau	gelb-blau	8,0 - 9,6	0,04 %
<i>o</i> -Kresolphthalein	Kresolphthalein	farblos-rot	8,2 - 9,8	0,02 %

Wie ersichtlich, kann man eine Reihe von Indikatoren aufstellen, welche bei verschiedener H^+ -Konzentration umschlagen. Geben wir zu der unbekanntem Lösung eine Reihe von Indikatoren hinzu und ändert ein bestimmter Indikator seine Farbe, so wissen wir, dass die H^+ -Konzentration der Lösung so und so gross ist, denn bei dieser H^+ -Konzentration schlägt dieser Indikator um.

Sehr brauchbar sind die sogenannten einfarbigen Indikatoren. *Michaëlis* benutzt 2 Mono- und 2 Dinitrophenole.

Das α -Dinitrophenol hat einen Messbereich von p_H 2,8 bis 4,8;

Das γ -Dinitrophenol hat einen Messbereich von p_H 4,0 bis 5,4;

Das p -Nitrophenol hat einen Messbereich von p_H 5,2 bis 7,0;

Das m -Nitrophenol hat einen Messbereich von p_H 6,8 bis 8,4.

Man stellt sich folgende Reihen dieser Indikatorenlösungen dar:

Erste Reihe. α -Dinitrophenol.

Messbereich: $p_H = 2,8-4,8$.

Röhrchen	No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
p_H		2,8	3,0	3,2	3,4	3,6	3,8	4,0	4,2	4,4	4,6	4,8
Eine wässrige Lösung von α -Dinitrophenol (0,1 : 200) aufs 10-fache mit 0,1 n -Sodalösung verdünnt (in den Röhrchen 10 und 11 ohne Verdünnung) cm^3		0,51	0,78	1,2	1,74	2,5	3,4	4,6	5,7	6,7	0,77	0,85
0,1 n -Sodalösung . . . cm^3		6,49	6,22	5,8	5,26	4,5	3,6	2,4	1,3	0,3	6,23	6,15
		7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0

Zweite Reihe. γ -Dinitrophenol.

Messbereich: $p_H = 4,0-5,4$.

Röhrchen	No.	1	2	3	4	5	6	7	8
p_H		4,0	4,2	4,4	4,6	4,8	5,0	5,2	5,4
Eine wässrige Lösung von γ -Dinitrophenol (0,1 : 400) aufs 10-fache mit 0,1 n -Sodalösung verdünnt . . . cm^3		0,74	1,1	1,65	2,4	3,4	4,5	5,5	6,6
0,1 n -Sodalösung . . . cm^3		6,26	5,9	5,35	4,6	3,6	2,5	1,5	0,4
		7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0

Jedes Röhrchen enthält 7 cm^3 Flüssigkeit und ist luftdicht verschlossen. Man achtet darauf, dass die Gläschen von möglichst gleichem Durchmesser sind. Die Indikatorenlösungen sind nicht dauernd haltbar und müssen von Zeit zu Zeit erneuert werden.

Dritte Reihe. *p*-Nitrophenol.

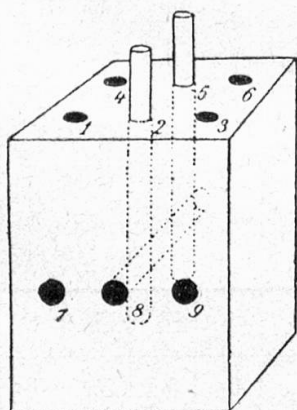
Messbereich: pH = 5,2—7,0.

Röhrchen	No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
pH		5,2	5,4	5,6	5,8	6,0	6,2	6,4	6,6	6,8	7,0
Eine 0,1 % wässrige Lösung von <i>p</i> -Nitrophenol, aufs 10-fache mit 0,1 <i>n</i> -Sodalösung verdünnt . . . cm ³		0,1	0,16	0,25	0,4	0,63	0,94	1,4	2,08	3,0	4,05
0,1 <i>n</i> -Sodalösung cm ³		6,90	6,84	6,75	6,60	6,37	6,06	5,6	4,92	4,0	2,95
		7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0

Vierte Reihe. *m*-Nitrophenol.

Messbereich: pH = 6,8—8,4.

Röhrchen	No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
pH		6,8	7,0	7,2	7,4	7,6	7,8	8,0	8,2	8,4
Eine 0,3 % wässrige Lösung von <i>m</i> -Nitrophenol, aufs zehnfache mit 0,1 <i>n</i> -Sodalösung verdünnt cm ³		0,27	0,43	0,66	1,0	1,5	2,3	3,0	4,2	5,2
0,1 <i>n</i> -Sodalösung cm ³		6,73	6,57	6,34	6,0	5,5	4,7	4,0	2,8	1,8
		7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0



Für die Messung ist ferner ein sogenannter Komparator von *Walpole* nötig. Dieser lässt sich aus einem kleinen Holzblock leicht anfertigen. Seine Form ist aus nebenstehender Abbildung ersichtlich. Die Löcher 1 bis 6 sind für die Aufnahme der Reagenzgläser bestimmt. Durch die Löcher 7, 8 und 9 blickt man hinein. Hinter diesen Löchern befinden sich (auf der Rückseite) eine blaue und eine Mattscheibe aus Glas.

Bei der Ausführung der Bestimmung verfährt man wie folgt:

Von der zu untersuchenden Lösung werden 6 cm³ abgemessen, in ein Reagenzglas gebracht und mit 1 cm³ des entsprechenden Indikators versetzt. Das Reagenzglas kommt in das Loch 2 des Komparators. In das Loch 5 bringt man ein Reagenzglas mit destilliertem Wasser. In das Loch 3 kommt ein Reagenzglas mit 6 cm³ der zu untersuchenden Lösung (ohne Indikator) und 1 cm³ destilliertes Wasser. In das Loch 6 kommen nacheinander verschiedene Röhrchen aus der Indikatorenreihe, bis Farbgleichheit zwischen den Reagenzröhren 2—5 und 3—6 festgestellt wird. In die Löcher 1 und 4 kann die zu untersuchende Flüssigkeit mit einem Indikator aus einer anderen Reihe verglichen werden.

2. Die Indikatorenmethode ist sehr einfach, sehr brauchbar und ergibt zuverlässige Resultate. Wo es aber auch auf sehr grosse Genauigkeit ankommt, benutzt man die *elektrometrische Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration*.

Das Prinzip der elektrometrischen Bestimmung beruht kurz auf folgendem: Befindet sich in einer Lösung irgend ein Elektrolyt, z. B. HCl, so haben wir in jedem Teil der Lösung regellos nebeneinander H^+ und Cl^- , die entgegengesetzt geladen sind und deshalb nach aussen kein elektrisches Kraftfeld erzeugen. Sobald es aber gelingt, die H^+ von den Cl^- auch nur teilweise abzutrennen und an der einen Stelle einen Ueberschuss von H^+ und an der anderen Stelle einen Ueberschuss von Cl^- zu erzeugen, dann ist Gelegenheit zur Bildung einer Potentialdifferenz gegeben.

Eine solche einseitige Anhäufung der H^+ erfolgt z. B. dann, wenn in eine H^+ -Ionenhaltige Lösung eine Wasserstoffelektrode eintaucht. (Wasserstoffelektrode = Platinschwamm + Wasserstoffgas.) Dann hat man nach *Nernst* folgenden Vorgang: Das Wasserstoffgas der Elektrode sucht, in die Lösung H^+ -Ionen zu senden, ebenso etwa wie sich Kupfermetall in einer Kupferlösung zum Teil auflöst. Das ist nach *Nernst* der elektrolytische Lösungsdruck des Metalls, der für verschiedene Metalle verschieden gross ist, für das gleiche Metall aber konstant und unabhängig von der Grösse des Metallstückes, in unserem Fall also unabhängig von der Grösse der Wasserstoffelektrode, ist. Das ist die eine Kraft. Diese sucht die Lösung an H^+ reicher zu machen. Andererseits werden die in der Lösung befindlichen H^+ -Ionen bestrebt sein, sich am Metallpol, d. h. an der Wasserstoffelektrode, zu entladen und sich als Wasserstoffgas, unter Abgabe ihrer elektrischen Ladung, niederzuschlagen. *Nernst* bezeichnet das den Entladungsdruck. Der Entladungsdruck ist im Gegensatz zum elektrolytischen Lösungsdruck nicht konstant, sondern hängt von der Konzentration der Lösung ab. Eine konzentrierte Lösung sendet viel Ionen an die Elektrode, eine schwächere Lösung weniger Ionen. Diese Differenz zwischen dem elektrolytischen Lösungsdruck und dem Entladungsdruck lässt sich als solche nicht fassen. Zu ihrer Messung kann man einen Kunstgriff anwenden, indem man das System H^+ -Elektrode : H^+ -Ionenlösung zu dem einen Teil einer galvanischen Kette macht. Als zweiten Teil der galvanischen Kette kann man eine H^+ -Elektrode, die in einer Lösung von bekannter H^+ -Konzentration (n-HCl) eintaucht, benutzen. Der elektrolytische Lösungsdruck ist auf beiden Seiten gleich, da wir in beiden Fällen Wasserstoffelektroden haben. Der Entladungsdruck der H^+ -Ionen wird in beiden Gefässen nur dann gleich sein, wenn die H^+ -Konzentration in beiden Gefässen gleich ist. Das wird wohl äusserst selten der Fall sein. Viel häufiger wird die unbekannte Lösung eine andere H^+ -Konzentration haben, als die n-HCl. Dann wird auch der Entladungsdruck in beiden Gefässen nicht gleich sein. Es wird eine Potentialdifferenz entstehen, die dem Konzentrationsunterschied der

H^+ auf beiden Seiten direkt proportional ist. Verbinden wir nun die beiden H^+ -Elektroden mit einem Draht, so bekommen wir einen elektrischen Strom. Wir brauchen nun diesen Strom zu messen, um den Konzentrationsunterschied und somit auch die H^+ quantitativ bestimmen zu können. Die Messung des Stromes erfolgt so, dass man dem Strom aus den H-Elektroden einen entgegengesetzten Strom sendet, der ihn kompensiert. Die Anwesenheit des Stromes oder die Stromlosigkeit wird mit Hilfe eines Kapillar-Elektrometers festgestellt. Das ist kurz zusammengefasst das Prinzip der Messung.

Das Potential der Wasserstoff-Elektrode, welche in die H-Ionenlösung eintaucht, oder allgemein gesagt, das Potential eines Metalls gegen eine Lösung, mit der dasselbe in chemischem Gleichgewichte ist, hängt ab von:

1. der chemischen Natur des Metalls, C. (konstant),
2. absoluten Temperatur T. (ziemlich konstant),
3. von der Konzentration derjenigen Ionenarten, welche das Metall liefert, c (bei H-Elektrode H^+ , bei Kupferelektrode Kupfer⁺⁺ usw.)

$$E = \frac{R \cdot T}{F \cdot n} \ln \frac{C}{c}$$

(Volt)

F = Aequivalentladung eines Mols der Ionen = 96 540 Coul.

R = Gaskonstante = $\frac{p \cdot v}{T} = 0,08207$.

T = absolute Temperatur.

N = Wertigkeit des Ions.

Setzt man die entsprechenden Werte ein, so erhält man für einwertige Ionen:

$$E = 0,0001983 T \log_{10} \frac{C}{c}$$

Eine Konzentrationskette, welche aus 2 Elektroden des gleichen Metalls und aus zwei Lösungen mit den Ionenkonzentrationen c_1 und c_2 besteht, hat eine E. M. K.:

$$E = 0,000 1983 T \left(\log \frac{C}{c_2} - \log \frac{C}{c_1} \right)$$

C hebt sich auf (der elektrolytische Lösungsdruck)	$T = 273 + 18 = 291$.
--	------------------------

Dann ist:

$$E = 0,000 1983 \times 291 \log \frac{c_1}{c_2} = 0,0577 \log \frac{c_1}{c_2}$$

Daraus ist:

$$-\log \frac{c_1}{c_2} = \frac{E}{0,0577}, \text{ oder } -\log [H]^+ = \frac{\text{Potentialdifferenz}}{0,0577},$$

$$\text{oder } p_H = \frac{\text{Potentialdifferenz}}{0,0577}$$

Es würde viel zu weit führen, hier die elektrometrische Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration näher zu beschreiben. Wir wollen uns mit dem Hinweis auf das «Praktikum der physikalischen Chemie» von *L. Michaelis* begnügen, wo die Apparatur und die Methode genau geschildert sind.

Mit Hilfe der kolorimetrischen und der elektrometrischen Methoden wurde im letzten Jahrzehnt eine überaus grosse Fülle von Bestimmungen der H^+ -Konzentration ausgeführt. Dieselben haben ergeben, dass eine ganze Reihe biologischer Vorgänge, welche auch für die Lebensmittelchemie von Interesse sind, durch die H^+ -Konzentration beeinflusst wird.

Bailey und *Sherwood* (Industr. and engineer. chem., Bd. 15, S. 624, 1923) haben die Aenderung der Wasserstoffionenkonzentration beim *Backen des Brotes* verfolgt. Der frisch zubereitete Teig hat meist ein p_H von 6,0. Beim Aufgehen wird der Teig saurer, das p_H ist dann = 5,0. Interessanterweise liegt das Wirkungsoptimum der bei der Brotbereitung so wichtigen Diastasen und Maltasen ebenfalls bei p_H 5,0. Je gröber das Mehl ist, desto langsamer tritt die natürliche Säuerung beim Aufgehen des Brotes ein. Beim Backen nimmt die Azidität wieder ab; dieses spricht für ein Entweichen flüchtiger Säuren.

Nach den Untersuchungen von *E. Duncombe* (Journ. of dairy science, Bd. 7, S. 86 und 245, 1924) tritt beim Erwärmen von frischer Milch eine Erhöhung der Wasserstoffionenkonzentration, sowie eine Vermehrung der mittelst Alkali titrierbaren Säure ein. Beim Uebergang vom Winter zum Sommerfutter bleibt bei der Kuh die H^+ -Konzentration der Milch unverändert, während die Menge der titrierbaren Säure abnimmt.

Ueber die H^+ -Konzentration der Milch und der Milchprodukte liegen einige Angaben vor. *V. Lester* (Journ. of agric. science, Bd. 14, S. 634, 1924) fand folgende Werte:

Vollmilch	$p_H = 6,61$ bis $6,67$,
Sahne	$p_H = 6,48$ bis $6,62$,
Molken	$p_H = 5,53$ bis $6,02$,
Buttermilch	$p_H = 4,46$ bis $4,78$.

J. Tillmann's und *Obermeier* (Z. U. N. G., Bd. 40, S. 23, 1920) geben folgende Zahlen an:

Frische Milch	$p_H = 6,63$,
Essigsäureserum	4,80,
Essigsäureserum nach Reich	4,90,
Chlorcalciumserum	5,71,
Tetraserum I nach <i>Pfyl</i> und <i>Turnan</i>	3,23,
Tetraserum II nach <i>Pfyl</i> und <i>Turnan</i>	3,36.

Das Optimum des vegetativen Wachstums der Hefe in der Bierwürze liegt bei $p_H = 4,8$ bis $5,2^1$),

Das Optimum der Gärtätigkeit der lebenden Hefe in der Bierwürze liegt bei $p_H = 4,5^2)$,

Das Optimum der Sporenbildung der Hefe in der Bierwürze liegt bei $p_H = 7,2^1)$.

Die Optima des vegetativen Wachstums der Hefe und der Gärtätigkeit fallen fast zusammen. Ein ähnliches Verhalten findet man auch bei vielen andern Pilzen.

Die *Reinigung des Wassers* mittelst $Al(OH)_3$ (durch Alaunzusatz) erfolgt nach *W. D. Hatfield* (Journ. of industr. and engin. Chem., Bd. 14, S. 1038, 1922) am besten bei einem $p_H = 7,6$ bis $7,8$.

Diese wenigen Angaben, die sich wesentlich ergänzen lassen, zeigen die vielfache Anwendbarkeit der H^+ -Bestimmung in der Lebensmittelchemie.

Die H^+ beeinflussen auch die Stabilität und die elektrische Ladung von Kolloiden und sind auch auf diese Weise biologisch aktiv.

Ferner sind die H^+ auch für die Erregbarkeit der wichtigsten Lebenszentren im Organismus von grosser Bedeutung. Eine Erhöhung der H^+ -Konzentration des Blutes führt zu einer verstärkten Tätigkeit des Atemzentrums und zu einer erhöhten Lungenventilation und zu verstärkter Atmung. Durch die ausgiebigere Atmung wird ein Teil der Kohlensäure aus dem Blute entfernt, dadurch sinkt die H^+ -Konzentration. Es gibt jetzt eine spezielle Chemie oder eine Biochemie des H^+ -Ions. Nun müssen wir aber im Auge behalten, dass die H^+ und OH^- zwar die wichtigsten, aber nicht die einzigen Ionen sind und es entsteht allmählich eine Biochemie des Calciumions, des Phosphations, des Fluorions, der Jodsalze. Von ganz besonderem lokalem Interesse ist z. B. das Jod und sein Vorkommen in verschiedenen Nahrungsstoffen.

Dieses Problem hat in letzter Zeit, besonders Dank den Arbeiten von Dr. *v. Fellenberg* aus dem Schweiz. Gesundheitsamte, eine grosse Förderung erfahren. Ebenso wie H^+ und OH^- lässt sich auch das Jod fast überall nachweisen und auch das Jod beeinflusst Wachstum, Entwicklung und Funktion von Tier und Pflanze.

Gewiss werden die Probleme der Chemie durch das Heranziehen all dieser Faktoren immer komplizierter. Es gibt aber nur einen Weg, die Naturerscheinungen *richtig* zu erforschen. Nämlich, die Dinge so zu nehmen, wie sie tatsächlich sind. Nichts überschätzen, aber auch nichts unterschätzen. Und in diesem Sinne müssen die Ergebnisse der Chemie des H^+ -Ions und der anderen Ionen als ein grosser Fortschritt bezeichnet werden.

¹⁾ *F. Oehlkers*, Jahrb. f. wiss. Botanik, **63**, S. 142, 1924.

²⁾ *E. Hägglund* und *Augustion*, Biochem. Ztschr., **155**, S. 334, 1925.