

353. Ettore Molinari: Scheide- und Ausschüttelapparat zur Fettbestimmung in der Milch.

(Eingegangen am 29. Juni.)

Eine schnelle, genaue und billige Methode zur Fettbestimmung in der Milch war bis jetzt sehr wünschenswerth. Die aräometrische Methode Soxhlet's verlangt einen sehr theueren Apparat (65—105 Mk.) und giebt nur dann sehr genaue Resultate, wenn man eine ganze Reihe von Bedingungen berücksichtigt, welche bisweilen sehr umständlich sind; sie ist ferner nicht sehr vortheilhaft, wo man nicht viele Milchanalysen auszuführen hat. Eine andere ebenso genaue aber einfachere ist die Fließpapiermethode von Adams¹⁾, und sie wäre auch die günstigste, wenn sie nicht zuviel Zeit in Anspruch nehmen würde (4—5 Stunden). Die gewichtsanalytische Bestimmungsmethode verlangt noch mehr Zeit und wird nicht gern angewendet. Die Fettbestimmung mit dem Lactobutyrometer von Marchand ist sicher die schnellste und einfachste, aber trotz aller Verbesserungen von Dietzsch, Gerber u. A. giebt sie noch immer sehr unsichere und unbeständige Resultate, und es ist nicht selten der Fall, dass kein Fett sich ausscheidet, wie es mir noch letzte Woche zweimal vorgekommen ist²⁾, und wie auch Liebermann sehr oft beobachtet hat. Uebrigens wurde das Lactobutyrometer auch von dem Verein der Schweiz. analyt. Chemiker als ungenügend erklärt³⁾, um eine Milch zu beurtheilen.

Mehrere andere Methoden wurden in letzter Zeit vorgeschlagen, so z. B. die von Röse, Patrick, Lezé u. s. w., welche aber keine besonderen Vortheile gegenüber den früheren Methoden haben.

Im Jahre 1888 hat Werner Schmid in wenigen Zeilen folgendes Verfahren empfohlen⁴⁾: in einem graduirten Reagirglas werden 10 ccm Milch mit 10 ccm concentrirter Salzsäure gekocht, dann abgekühlt, mit 30 ccm Aether das Fett extrahirt und ein bestimmter Theil der Aetherschicht in tarirtem Glas eingedunstet, getrocknet und gewogen; daraus kann man den Procentgehalt des Fettes in der Milch berechnen.

Eine so einfache und schnelle Methode war sehr auffallend und sie wurde bald von mehreren Chemikern geprüft. Schon im Jahre 1889 berichtete A. W. Stockes⁵⁾ über die befriedigenden Resultate,

¹⁾ Tho Analyst 1885, S. 48.

²⁾ Einmal waren die ersten beim Melken gewonnenen Antheile verwendet worden.

³⁾ Schweiz. Milchzeit. 1890 S. 52.

⁴⁾ Zeitschr. f. anal. Chem. XXVII, S. 464.

⁵⁾ The Analyst 1889, S. 29.

die er nach dieser Methode erhalten hatte, und bemerkte, dass dieselbe die einfachste und fast ebenso genau wie die Adams'sche Methode ist. — In einer zweiten Mittheilung nach Hunderten von Analysen und bei kleinen Modificationen des Verfahrens bestätigte A. W. Stockes¹⁾ die sehr guten Resultate, welche man mit der Schmid'schen Methode ausserordentlich schnell erhalten kann.

Auch St. Bondzynsky²⁾ hat viele vergleichende Bestimmungen mit der Schmid'schen, der Soxhlet'schen und der gewichtsanalytischen Methode ausgeführt und immer sehr gut übereinstimmende Resultate erhalten. Er hat auch das graduirte Reagirglas besonders modificirt.

Auch Hill³⁾ hat nach zahlreichen Analysen die vortheilhafte Anwendbarkeit des Verfahrens vor Kurzem bestätigt.

Wie man sieht, könnte die Methode mit Vortheil alle anderen, bis jetzt bekannten Methoden ersetzen, aber für genaue Bestimmungen kann dieselbe noch nicht angewendet werden, weil sie nach den genannten Chemikern und meiner langen Erfahrung noch mit mehreren Fehlern behaftet ist, die ich hier erwähnen will.

Wenn der Aether, den man zur Extraction des Fettes anwendet, kleine Mengen von Alkohol beigemischt enthält, so fallen die Resultate zu hoch aus, weil ausser dem Fett noch andere Substanzen in Lösung gehen. Wenn das Gemisch aus Salzsäure und Milch zu lange gekocht wird, so bildet sich eine caramelartige Substanz, welche von Aether aufgenommen wird. Das Ablesen des Volumens der in der graduirten Röhre verbliebenen ätherischen Lösung wird sehr oft dadurch erschwert, dass sich oberhalb der Grenzlinie zwischen dem braunen Gemisch aus Salzsäure und Milch und der farblosen Aetherlösung eine schaumige Caseinschicht bildet. Ferner bleibt, wenn man nur einmal mit Aether extrahirt, noch eine ganz kleine Menge Fett in der sauren Lösung zurück, wie auch Allen³⁾ hervorgehoben hat.

Wenn man alle diese Fehler umgehen könnte, dann wäre die Schmid'sche Methode eine der genauesten und bequemsten. Ich glaube das Ziel erreicht zu haben durch einen einfachen Apparat, welcher auch für andere analytische Zwecke dienen kann, und der

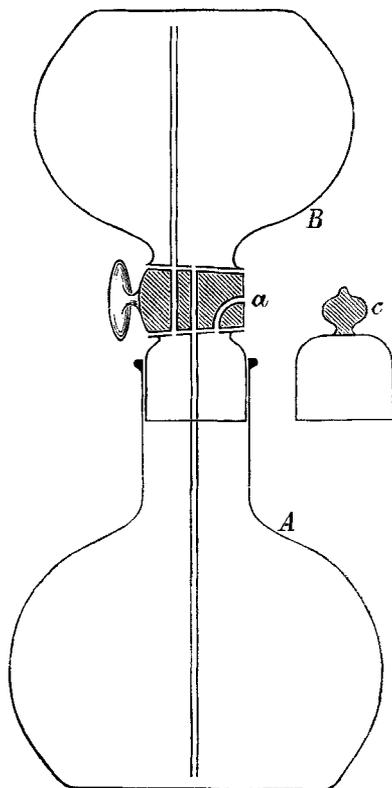
¹⁾ Chem. News 1889, 214, durch Chem. Zeit. Rep. 1889 S. 334. Es wird ein Beispiel angeführt von einer Milch mit 1.031 spec. Gewicht und 12 pCt. festen Bestandtheilen, woraus der Fettgehalt zu 3.54 pCt. berechnet und 3.54 gefunden wurde. Mit der Fleischmann'schen Formel aber lässt sich für die genannte Milch nur 3.32 pCt. Fett berechnen, danach wären also die mit der Schmid'schen Methode gefundenen Resultate zu hoch.

²⁾ Landwirthsch. Jahrb. der Schweiz 1889 durch Chem. Zeit. Rep. 1890, S. 20.

³⁾ Society of Public Analysts. Sitzung vom 4. März 1891 durch Chem. Zeit. 1891, S. 331.

den wichtigen Vortheil hat, die Milch ganz bequem abwägen zu können statt sie abzumessen¹⁾).

Der Apparat besteht, wie die nachstehende Figur zeigt, aus einer circa 75 ccm fassenden Flasche *B*, welche mit einem eingeschmolzenen Glashahn verbunden ist und durch eine nach oben und eine nach unten gerichtete Capillarröhre mit der circa 90 ccm fassenden Flasche *A* mit gut eingeschliffenem Hals in Verbindung gesetzt werden kann.



Die Flaschen *A* und *B* können mit der äusseren Luft durch die Oeffnung *a* communiciren. Die Flasche *A* kann von dem Apparat getrennt und mit dem Deckel *c* ein- für allemal genau tarirt werden.

Der Aether, welcher zur Ausschüttelung dient, muss vorher mit 1 bis 2 Zehntel seines Volumens Wasser gewaschen werden, um ihn

¹⁾ Die Untersuchungen von Ritthausen (Journ. f. prakt. Chem. 1877, 336), von Gerber und Radenhausen (Forschungen auf dem Gebiete der Viehhalt. 1879) und von H. Vogel (Zeitschr. f. anal. Chem. 1881, 295, ferner Vereinbarungen etc. von A. Hilger 1885, 13) zeigen die Wichtigkeit dieses Punktes.

von kleinen Spuren Alkohol zu befreien. Die Fettbestimmung in der Milch kann, wenn man ein wenig Übung hat, in 30 bis 35 Minuten beendigt werden und wird in folgender Weise ausgeführt:

In der Flasche *A* werden ca. 10 ccm gut gemischter Milch genau abgewogen (oder 10 ccm genau abgemessen), dazu giebt man 10 ccm concentrirte Salzsäure und erhitzt vorsichtig auf einer Asbestplatte, bis die Flüssigkeit zu sieden anfängt. Das Sieden muss nicht mehr als anderthalb Minuten fortgesetzt und die Flüssigkeit von Zeit zu Zeit geschüttelt werden. Die Milch, welche von der Salzsäure coagulirt wurde, geht nach und nach in Lösung, das Fett ausgenommen, und färbt sich zuerst rosa, dann braun bis dunkelbraun (nicht schwarz!) Diese Farbe rührt von der Wirkung der Säure auf Milchezucker und Casein her. Man kühlt dann die Flasche in kaltem Wasser auf gewöhnliche Temperatur ab und fügt 25 ccm Aether hinzu.

Jetzt schliesst man die Flasche gut mit dem Apparat, wie die Figur zeigt; der Hahn wird auch geschlossen. Das ganze wird ein paar Minuten durchgeschüttelt und durch die Oeffnung *a* die Flasche *A* zwei oder drei Mal gelüftet. Der ganze Apparat wird dann umgekehrt, so dass die Flasche *A* oben und die Flasche *B* unten sich befinden. Man lässt in dieser Stellung 5—6 Minuten stehen, bis die Aetherschicht sich klar abgeschieden hat, und lässt dann nur durch Oeffnen des Hahnes die dunkle saure Flüssigkeit in die Flasche *B* hinunter fließen, sodass die Bohrung *a* in Verbindung mit der Flasche *B* steht; durch paarmaliges Schütteln des Aethers kann man auch die letzten Tropfen der sauren Flüssigkeit, welche an den Wänden adhären, hinunterbefördern. Das Ganze wird darauf wieder umgekehrt und die Flasche *A* von dem Apparat getrennt. In die Flasche *B* fügt man 10 ccm Aether, indem man die Oeffnung *a* mit der Flasche verbindet. Der Hahn wird dann geschlossen und die Flüssigkeit gut durchgeschüttelt; wenn die Aetherschicht sich abgeschieden hat, lässt man die dunkle saure Flüssigkeit herausfließen und bringt die ätherische Lösung in die Flasche *A*. Das Ganze wird darauf zwei oder drei Mal mit wenig Wasser gewaschen und letzteres wie gewöhnlich mittelst des Apparates genau von der Aetherschicht getrennt. Jetzt ist die Operation fertig; die Flasche *A* wird losgemacht, der darin enthaltende Aether auf dem Wasserbad eingedunstet¹⁾, dann wenigstens 20 Minuten im Trockenkasten bei 107—110° getrocknet und ein paar Mal stark geschüttelt, sodass die letzten Wassertröpfchen entweichen können, dann im Exsiccator erkalten lassen und das Fett bis zum constanten Gewicht gewogen. Daraus kann man den Fettgehalt von 100 g Milch ausrechnen.

¹⁾ Bei mehreren Bestimmungen kann man den Aether destilliren

Sind mehrere Milchsorten vorhanden, so kann man alle Bestimmungen gleichzeitig ausführen, wenn mehrere Flaschen (A) zur Verfügung stehen.

Ich lasse hier einige Milchanalysen, welche nach einander ausgeführt wurden, folgen:

	I.	II.	III. 1).
Specificisches Gewicht der Milch	1.032	1.0318	1.031
» » des Serums	1.029	1.030	1.0285
Trockene Substanz	11.906	12.935	12.66 pCt.

	I.	II.	III.
Fett nach Soxhlet (aräomet. M.) . . .	3.09	3.93	3.81 pCt.
» » Schmid (mit mein. App.) . .	3.12	3.99	3.80 »
» » Marchand (Lactobutyrom) . .	2.90	3.90	3.80 »
» » der Fleischmann'schen Formel	3.03	3.94	3.86 »

Wie man sieht, sind die Resultate mit der Soxhlet'schen Methode sehr gut übereinstimmend. Die grössten Differenzen, die ich beobachtet habe, sind beim Wägen + 0.08 pCt., beim Abmessen — 0.04 pCt. Die Adams'sche Methode, welche die officielle in England ist, giebt auch solche Differenzen (+), sodass man annehmen kann, dass diese mit der Schmid'schen auch sehr gut übereinstimmen wird.

Ein Vortheil gegenüber der Soxhlet'schen Methode ist auch der, dass man nur 35 ccm Aether statt 60 ccm und 10 ccm Milch statt 200 ccm braucht. Gegenüber der gewichtsanalytischen Methode wird hier vom Anfang bis zum Ende immer in demselben Gefäss gearbeitet und gewogen.

Die saure Milch kann auch ganz bequem analysirt werden, nur muss man in diesem Fall die Milch wägen und nicht abmessen. Sehr vortheilhaft ist diese Methode auch für die Fettbestimmung im Rahm (ca. 5 g Rahm mit 10 ccm Salzsäure).

Zum Schluss will ich noch angeben, zu welchen anderen Zwecken der Apparat²⁾ Anwendung finden kann. Ausser der allgemeinen Anwendbarkeit als Scheide- und Ausschüttelapparat für qualitative und quantitative organische und analytische Arbeiten kann er auch mit Vortheil bei vielen anderen Fettbestimmungsmethoden in der Milch und anderen Substanzen dienen. So z. B. könnte man bei der Liebermann'schen Methode das ganze Fett, und nicht nur einen Theil, abscheiden. Ebenso wäre er sehr bequem bei der Fettbestimmung nach

1) Bei dieser Analyse wurde die Milch für Fett (10 ccm) und für trockene Substanz (20 ccm mit 50 g Seesand) nicht gewogen, sondern genau abgemessen.

2) Der Apparat kann für einige Mark bei C. Desaga in Heidelberg bezogen werden.

Hoppe-Seyler (1883). Auch bei der alten Adams'schen Methode¹⁾ könnte er das Galactometer ersetzen, sowie die graduirte Bürette der Röse'schen Methode²⁾. Auch bei der Seifenanalyse kann der Apparat zur Bestimmung der Fettsäuren dienen, so z. B. nach Röse oder Saupe-Huggenberg³⁾, ebenso für die quantitative Bestimmung der Salicylsäure im Wein, Bier u. s. w. nach der Röse-Ripper'schen Methode (Pharm. Zeitg. XXXIII, S. 317), für die Benzoësäurebestimmung in der Milch nach Meissle; für die Butteranalyse⁴⁾; zur indirecten Wasserbestimmung in den mit Seifen gemischten Fetten nach den Angaben von Benedikt⁵⁾ und noch für viele andere Zwecke, die ich hier nicht alle anführen will.

Heidelberg, im Juni 1891. Städtisch. chem. Laboratorium.

354. K. Auwers und R. Bernhardt: Ueber Structurbestimmung aliphatischer Säuren durch Bromirung.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 1. Juli.)

Einleitung.

Bislang stehen uns nur wenige Methoden zur Verfügung, um die Structur aliphatischer Mono- und Polycarbonsäuren festzustellen, so dass in vielen Fällen die Bestimmung der Constitution einer solchen Säure eine kaum zu lösende Aufgabe darstellt. Eine Bereicherung unserer Hilfsmittel in dieser Beziehung ist um so mehr zu wünschen, als in den letzten Jahren die aliphatischen Säuren, speciell die Dicarbonsäuren, durch die Arbeiten verschiedener Forscher mehr in den Vordergrund des Interesses gerückt worden sind, und sich bei dem Studium dieser Säuren nicht unwichtige theoretische Probleme ergeben haben, zu deren erfolgreicher Bearbeitung eine sichere Kenntniss der Structur der einzelnen Säuren die unerlässliche Vorbedingung bildet.

Es ist schon mehrfach, zuerst von V. Meyer und Auwers⁶⁾, später von Auwers und Jackson⁷⁾, darauf hingewiesen worden,

¹⁾ Compt. rend. LXXXVII, 383.

²⁾ Zeitschr. f. ang. Chem. 1888, 100.

³⁾ Chem. Zeitg.-Rep. 1891, 33.

⁴⁾ Pinette, Chem. Zeitg. 1890, 1570.

⁵⁾ Böckmann, Chem. techn. Unters.-Methode 1888 II, 861.

⁶⁾ Diese Berichte XXIII, 294.

⁷⁾ Diese Berichte XXIII, 1601, 1609.