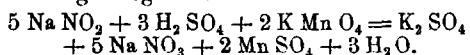


Es ist in Folge dessen günstiger, immer mit frischem Blei zu arbeiten und die Bleiglättung auf Bleipräparate zu verarbeiten. Die Bleiglättung bildet dann den Ausgangspunkt für Mennige, Bleinitrat, Bleiacetate, Bleisuperoxyd und Bleiweiss.

Die Untersuchung von Natriumnitrit wird durch Titration mit Permanganat in Gegenwart von Schwefelsäure nach folgender Gleichung ausgeführt:



Da in der Praxis die Bestimmungen rasch und bis auf Zehntelproc. genau gemacht werden müssen, so stellt man den Titre so, um die Procente direct von der Anzahl verbrauchter Cubikcentimeter ablesen zu können. 1 l Normallösung enthält dann 9,159 g KMnO_4 .

Das Molekulargewicht von $\text{NaNO}_2 = 69$, von $\text{KMnO}_4 = 316$; 0,01 g NaNO_2 braucht so zur Oxydation somit 0,009159 g KMnO_4 .

Die Normallösung aus reinem krystallisierten übermangansäuren Kalium hergestellt, ist haltbar, wenn sie vor Sonnenlicht und Staub geschützt wird; der Gehalt muss aber immer genau controlirt werden.

Die Stellung des Titres ist am zweckmässigsten durch feinsten, weichen Eisen draht vorzunehmen, welcher mit 99,6 Proc. Fe angenommen, unter Abschluss von Luftzutritt in Schwefelsäure gelöst wird.

Das Wasser, welches zur Bestimmung von Nitrit genommen wird, muss frei von geringster Spur organischer Stoffe sein und kalt verwendet werden, da sich sonst zu hohe Resultate ergeben. Die Rosafärbung verschwindet anfänglich sehr rasch, später immer nach längeren Pausen. Ist zu Ende titriert, so bleibt die Lösung längere Zeit rosaroth gefärbt. Die Resultate sind sehr genau.

Short's Methode der Milchfettbestimmung.¹⁾

Von

O. Reitmair.

Die grosse Anzahl von Methoden und Methoden, welche für die Milchfettbestimmung ausgearbeitet werden, ist Zeuge für

¹⁾ Fifth annual report of the Agricultural experiment-station of the University of Wisconsin. 1888. pag. 124. A new method for determining fat in milk. F. G. Short.

das rege Interesse, welches diesem Theil der Nahrungsmittelchemie entgegengebracht wird. Deshalb ist es wohl umso mehr angebracht, mit der Sichtung rasch vorzugehen. Nicht für die Classificirung, analog dem depuratum, purum und purissimum in genaue, sehr genaue und ganz genaue Methoden, in „Proben“ für den Halbchemiker und solche für den Nichtchemiker, sondern zwecks der Unterscheidung in brauchbare analytische Methoden und solche, die von dem öffentlichen Chemiker nicht anzuerkennen sind.

Die neue Methode von Short sollte hauptsächlich für den Gebrauch des Praktikers dienen und wurde zu diesem Zweck in der landwirthsch. Versuchsstation zu Wisconsin ausgearbeitet. Jedoch ist nach Aussässungen von Ladd, Chemikers der New-Yorker agricultural experiment station²⁾, sowie nach der Übereinstimmung vieler angeführter Resultate von gewichtsanalytischen Untersuchungen mit solchen nach dieser Methode erhaltenen, dieselbe geeignet, im Laboratorium als exacte Methode Verwendung zu finden³⁾.

In letzterer Beziehung liegt für denjenigen, welcher die Soxhlet'sche Methode kennt, kein Bedürfniss vor, für die Untersuchung von Stallmilch oder Marktmilch neue Methoden zu finden, es sei denn, dieselben gestatteten bei derselben Kürze der Ausführung und Genauigkeit der Resultate die Verwendung eines billigen und überall leicht zu beschaffenden Apparates. Die Soxhlet'sche Methode scheint nun allerdings nach den Ausführungen Short's in den unten genannten Anstalten nicht bekannt oder nicht geübt zu sein.

Ich möchte schon jetzt bemerken, dass ich die Untersuchung von Milch und Milchproducten, für welche die Soxhlet'sche Methode nicht anwendbar ist, vorläufig nicht in die Prüfung mit einbezog und gänzlich davon Abstand nahm, als die neue Methode bei der Untersuchung gewöhnlicher Marktmilch die Probe nicht ausschlielt. Ob der Zweck erreicht ist, dem Praktiker eine handliche Methode zu geben, kann unerörtert bleiben.

Das Prinzip des Verfahrens ist folgendes: In einem kleinen Fläschchen wird eine gemessene Menge Milch mit starker Alkalilösung so lange im Wasserbade erhitzt, bis

²⁾ Dieselbe Abhandlung, pag. 134. I consider Mr. Short's method the most reliable of any yet offered as a substitute for gravimetric analysis of milk. E. F. Ladd.

³⁾ Ich verweise aber gleichzeitig auf die in derselben Abhandlung angeführten Analysen von Ebermann und Short's Randbemerkung dazu.

sämmliches Fett verseift und sämmliche Eiweissstoffe gelöst sind. Dann wird durch Säurezusatz die gebildete Seife zerlegt und das Volumen der abgeschiedenen unlöslichen Fettsäuren in dem getheilten Halse des Kölbchens abgelesen, während dasselbe im kochenden Wasserbade steht oder demselben eben entnommen ist.

Das spec. Gewicht der dabei erhaltenen Fettsäuren bei 100° gibt Short zu 0,914 an und den Prozentgehalt des Butterfettes an Fettsäuren zu 87. Daraus lässt sich eine einfache Formel herleiten, um den Fettgehalt der Milch zu berechnen.

Die Arbeiten sind sehr einfach: Man pipettirt 20 cc Milch in das Kölbchen, fügt 10 cc Alkalilösung zu und stellt 2 bis 3 Stunden in ein Wasserbad, das für beliebig viele Bestimmungen eingerichtet sein kann. In dieser Zeit ist das Gemisch zu einer dunkelbraunen Lösung geworden, die man etwas abkühlen lässt, um heftige Einwirkung der Säure zu vermeiden. Man setzt 10 cc Säure zu und stellt wieder in das Wasserbad; nach Verlauf einer Stunde giesst man so viel heißes Wasser hinz, dass die Fettsäureschicht in die getheilte Röhre steigt. Man erhält eine gut abgegrenzte, klare Fettsäureschicht, deren Volumen sich sicher ablesen lässt, wenn nicht, wie dies manchmal der Fall, Zersetzungssprodukte in Form schwarzgefärberter Theilchen an der Trennungsschicht der Flüssigkeiten schwimmen.

Short verwendet als Alkalilösung eine Lösung von 250 g NaOH und 300 g KOH in 1809 g Wasser, als Zersetzungssäure ein Gemisch von gleichen Theilen „käuflicher“ Schwefelsäure und Essigsäure. Für letztere verlangt er ein spec. Gew. von 1,047.

Der Zweck des Zusatzes von Essigsäure, welcher darin besteht, dass durch Entwicklung von Dampfbläschen die Fettsäuretröpfchen an die Oberfläche geführt werden, wird wohl erreicht und ein Festsetzen derselben an den Glaswandungen verhindert, jedoch erhielt ich dieselben Resultate und der Process verlief in derselben Weise, als ich das Alkaligemisch durch Kalilauge von 31° B. (28 Proc. KOH) und das Säuregemisch durch Schwefelsäure von 50 Proc. ersetzte.

Short gibt an, dass zwei Fehler zu vermeiden sind, welche beide durch ungünstige Einwirkung des Alkali bedingt sind, nämlich das Zurückbleiben von unzersetztem Butterfett oder Ausscheidungen von ungelösten Eiweissstoffen; in beiden Fällen wird das Resultat zu hoch.

Die folgenden Bestimmungen wurden in der angegebenen Weise ausgeführt und die

verwendeten Fläschchen (von C. Gerhardt, Bonn nach Short's Angabe gefertigt) hatten einen Inhalt von ungefähr 50 cc, eine Weite des getheilten Halses von 7 mm; 51 Theilstriche entsprachen 2 cc, ein Theilstrich also 0,03921 cc.

Das Gewicht des Butterfettes in 100 g Milch ist

$$G = V \times S \times \frac{100}{P} \times \frac{5}{s},$$

wobei

V = das abgelesene Volumen der Fettsäuren in cc.

S = das spec. Gew. derselben bei 100°,

P = der Prozentgehalt des Butterfettes an Fettsäuren,

s = das spec. Gew. der Milch bedeutet.

Setzt man in obige Formel die Werthe $S = 0,914$ und $P = 87$, sowie für das Volumen V den Werth $a \times 0,03921$, wobei a = die Anzahl der abgelesenen Theilstriche, so ergibt sich die Formel

$$G = \frac{a}{s} \times 0,206.$$

Oder, wenn man ein durchschnittliches spec. Gew. der Milch annehmen würde, für $s = 1,030$ der einfache Factor 0,2.

Der Praktiker hätte in diesem Falle also, wenn er gelernt hat zu pipettiren, nur folgende einfache Rechnung: 10 Theilstriche bedeuten 2 Proc., 20 Theilstriche bedeuten 4 Proc. u. s. w. Das sieht verlockend genug aus.

Wie weit die erhaltenen Resultate verlässlich sind, möge folgende Gegenüberstellung derselben und der, nach Soxhlet's aräometrischem Verfahren erhaltenen Zahlen klarlegen.

Zur Berechnung diente die Formel

$$G = \frac{a}{s} \times 0,206.$$

No. 1. Eine Marktmilch von 1,0312 sp. G. bei 15° gab nach der sogenannten Seesandmethode 2,40 und 2,40 Proc. Fett; daraus rechnet sich nach Fleischmann-Vieth Trockensubstanz 10,94 Proc.

Gefunden wurde:

Trockensubstanz 10,93 und 10,89 Proc.; nach Soxhlet's aräometrischem Verfahren wurde erhalten:

2,30, 2,36 und 2,34 Proc. Fett;

nach Short's neuer Methode:

2,34, 2,28 und 2,24*) Proc. Fett.

Vorstehende Versuchreihe zeigt viel zu beträchtliche Differenzen zwischen den Resultaten der neuen Methode und Soxhlet's aräometrischem Verfahren, und schloss ich

*) Bei Verwendung von KOH (28 Proc.) und H_2SO_4 (50 Proc.) statt des Gemisches.

damit die Prüfung ab, ohne weiter die Gründe zu suchen, wodurch die Fehler bedingt sind.

| Markt- milch No. | Spec. Gew. bei 15° | Fett Soxhlet Proc. | Fett Short Proc. | Differenz Short gegen Soxhlet |
|------------------------|-----------------------|--------------------------|------------------------|-------------------------------------|
| 2 | 1,0307 | 2,07 | 2,05 | - 0,02 |
| 3 | 1,0307 | 2,24 | 2,15 | - 0,09 |
| 4 | 1,0336 | 2,84 | 2,39 | - 0,45 |
| 5 | 1,0335 | 3,00 | 2,69 | - 0,31 |
| 6 | 1,0328 | 2,19 | 2,14 | - 0,05 |
| 7 | 1,0326 | 2,30 | 2,44 | - 0,06 |
| 8 | 1,0337 | 2,97 | 3,09 | + 0,12 |
| 9 | 1,0351 | 3,04 | 3,18 | + 0,14 |
| 10 | 1,0326 | 3,60 | 4,29 | + 0,69 |
| 11 | 1,0286 | 2,84 | 2,95 | + 0,11 |
| 12 | 1,0325 | 3,33 | 3,89 | + 0,56 |
| 13 | 1,0320 | 2,99 | 3,69 | + 0,70 |
| 14 | 1,0343 | 3,76 | 4,48 | + 0,72 |
| 15 | 1,0328 | 3,76 | 4,19 | + 0,43 |
| 16 | 1,0340 | 3,98 | 4,58 | + 0,60 |
| 17 | 1,0336 | 1,96 | 2,39 | + 0,43 |
| | | a. 4,98 | | |
| 18 | 1,0325 | 4,46 | b. 4,98 c. 4,98 | + 0,52 |
| | | 1,70 | | |
| 19 | 1,0325 | 1,65 | 1,65 1,60 | ± 0 |

Die Beispiele No. 1, 18 und 19 zeigen, dass die nach Short erhaltenen Zahlen für dieselbe Milch nicht sehr von einander abweichen, auch bei verschiedener Einwirkungsdauer des Alkalis (bei 18 a 2 Stunden, b $2\frac{1}{2}$ Stunden, c 3 Stunden).

Die Genauigkeit des Ablesens war bei den angewendeten Fläschchen von 7 mm Halsweite etwa $\frac{1}{2}$, Theilstrich, entsprechend 0,10 Proc. Fett.

Schliesslich mag noch erwähnt sein, dass Short in seiner Abhandlung die Methode auch für die Untersuchung von Rahm und Butter empfiehlt und bezügliche Analysen mittheilt.

Bonn, Laboratorium der landwirthschaftlichen Versuchs-Station.

Zur Berichtigung.

Von

G. Lunge.

In dem von Wiernik und mir gezeichneten Aufsatze: „Neue Bestimmung der spezifischen Gewichte von Ammoniaklösungen“ (d. Zschr. 1889 S. 181) findet sich eine Umrechnung der für 12° geltenden Tabelle von Wachsmuth auf 15°, welche Rechnung, wie dort erwähnt, nach Abschluss unserer sonstigen Arbeit angestellt wurde. Dies geschah, nachdem Herr Dr. Wiernik behufs Eintritt in eine

neue Lebensstellung seinen hiesigen Aufenthalt gewechselt hatte; die betreffende Rechnung wurde von mir allein ausgeführt. Dies muss hier festgestellt werden, weil (in allzugrosser Eile unmittelbar vor Antritt einer Ferienreise gemacht) aus Versehen die Correctur addirt statt subtrahirt wurde. Selbstredend fällt mit dieser Rechnung auch der daran geknüpfte Schluss, dass die Tabelle von Wachsmuth mit der unsrigen beinahe zusammenfalle; vielmehr weicht sie von der letzteren noch mehr als diejenige von Grüneberg ab, und enthält augenscheinlich viel zu niedrige Zahlen.

Das eben erwähnte, mir allein zur Last fallende Versehen in Bezug auf Wachsmuth's Tabelle hat natürlich ganz und gar nichts mit unseren eigenen Beobachtungs-Ergebnissen und der daraus abgeleiteten Tabelle zu thun, um so weniger, als unsere Beobachtungen bei 15° angestellt wurden und gar keiner Reduction bedurften. Unsere Tabelle darf vielmehr nach wie vor als die zuverlässigste der bisher aufgestellten Ammoniaktabellen gelten, und wird auch von Herrn Dr. Grüneberg selbst laut einer Privatmittheilung desselben dafür anerkannt. Da die denkbaren Fehlerquellen sämmtlich nach der Richtung eines Verlustes von Ammoniak bei den Bestimmungen zeigen, so spricht schon der Umstand für uns, dass unsere Zahlen erheblich höher als die richtig reducierten von Wachsmuth und auch etwas höher als die von Grüneberg sind.

Zürich, 2. Mai 1889.

Brennstoffe, Feuerungen.

Verwerthung der Grubengase. Brenner (Z. Bergh. 1889 S. *70) beschreibt die Versuche, die Grubengase aus der Königsgrube im Wurmreviere abzusaugen und zu verwerthen. Das abgesaugte Gasgemenge enthielt oft 10 Proc. und mehr Grubengas, zuweilen aber auch fast gar keine brennbaren Gase. In Folge der beständigen Schwankung in der Zusammensetzung des Gasgemenges blieben die Versuche, dasselbe zum Heizen der Dampfkessel oder auch zur Beleuchtung mit Magnesiakämmen zu verwerthen, erfolglos.

Hüttenwesen.

Zur Darstellung von Siliciumkupfer wird nach W. Feld und G. v. Knothe (D. R. P. No. 47 201) ein Gemenge von 30 Th. entwässertem Kupferchlorid, 8 Th.