

Die Verwendung der Mohr-Westphal'schen Waage in der Milchanalyse.

Von
C. H. Wolff.

Bei der Qualitätsbeurtheilung von Milchproben sind es vorwiegend zwei Bestimmungen, die hierfür in Betracht kommen und maassgebend für die Beurtheilung der Güte derselben sind, das specifische Gewicht und der Fettgehalt derselben.

Für die Bestimmung des specif. Gewichtes finden gewöhnlich hierfür besonders konstruirte Aräometer Verwendung, während für die Ermittelung des Fettgehaltes zahlreiche Methoden theils in Vorschlag, theils in Anwendung sich finden, deren bei Weitem grössere Anzahl das gemeinschaftliche Verfahren mit der die betreffende Methode bedingenden Modification befolgen, das Milchfett in Äther oder Petroleumäther zu lösen und entweder wie bei Soxhlet aus dem specif. Gewicht der Ätherfettlösung den Fettgehalt direct zu ermitteln oder nach dem Verdunsten eines aliquoten Theils desselben die Menge des restirenden Butterfetts mittels der analytischen Waage zu bestimmen.

Eine allen Anforderungen hinsichtlich Einfachheit, leichter Ausführung, Genauigkeit und Übereinstimmung der erzielten Resultate entsprechende Methode ist nun das von Liebermann und Székely (Z. anal. Ch. 32, 168; d. Z. 1893, 551) veröffentlichte Verfahren der Milchfettbestimmung, welches unter Innehaltung der schon in einer früheren Arbeit (Z. anal. Ch. 22, 383 und 23, 476) gegebenen Verhältniszahlen anstatt Äther Petroleumäther von 0,663 spec. Gew. zum Ausschütteln und Aufnahme des Milchfettes verwendet. Die hierfür eingehend entwickelten Gründe nebst Beleganalysen sind in obiger Arbeit enthalten und bestätigen nur die schon von anderer Seite wiederholt gemachte Erfahrung, dass Äther, weil noch andere Stoffe aus der Milch lösend als allein das Fett, hierfür sich als ungeeignet erweist.

Eine sehr eingehende und vorzüglich übereinstimmende Resultate ergebende Arbeit über Fettbestimmung in der Milch verdanken wir Br. Röse (d. Z. 1888, 100). Auch hier kommen aus obigen Gründen, anstatt Äther allein, ein Gemisch von Äther und Petroleumäther zur Lösung des Milchfettes zur Verwendung. Ich erwähne diese Methode der Fettbestimmung in der Milch, weil sie, allen in Betracht kommenden Verhältnissen nach jeder Richtung hin Rechnung tragend, mir am geeigneten erschien, sie zum Ver-

gleich und Controle des Liebermann-Székely'schen Verfahren heranzuziehen, ebenso wie das von mir in einer früheren Arbeit modifizierte Liebermann'sche Verfahren (Pharm. Centr. 1885 No. 4 und 5) durch Verwendung von 54 cc Äther anstatt 50 cc.

Es soll nun in Nachfolgendem an der Hand analytischer Belege gezeigt werden, wie einerseits vorzüglich übereinstimmende Resultate die Liebermann-Székely-Methode der Milchfettbestimmung gibt, andererseits aber auch, wie die Mohr-Westphal'sche Waage nicht allein zur Bestimmung des specif. Gewichtes der Milch, welches ja selbstverständlich, sondern auch unter Anwendung obiger Methode mit geringer Abänderung die directe Ablesung des Procentgehaltes der Milch an Fett mit einer Genauigkeit von 0,003 Proc. gestattet, beide

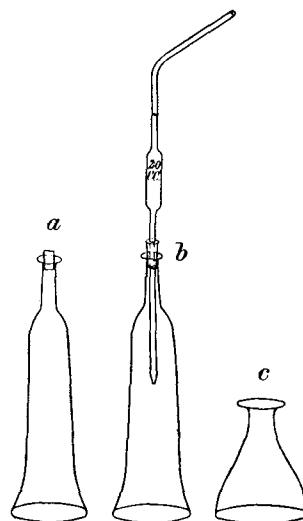


Fig. 69.

Bestimmungen also mit derselben Waage auszuführen möglich macht, so dass hierfür eine analytische Waage entbehrlich ist.

In eine mit gutem Korkstöpsel zu verschliessende Flasche von etwa 200 cc Inhalt (Fig. 69) werden 50 g Milch, wozu jede gute Tarirwaage dienen kann, eingewogen, 5 cc Kalilauge 1,27 sp. Gew. hinzugesetzt und gut durchgeschüttelt. Zu diesem Gemisch gibt man 50 cc Petroleumäther 0,663 sp. Gew., setzt den Korkstöpsel wieder auf und schüttelt so lange kräftig, bis sich eine Emulsion gebildet hat. Zu dieser Emulsion fügt man alsdann 50 cc Alkohol (95/96 proc.) hinzu und schüttelt wiederum gut durch. Nachdem die Flasche 4 bis 5 Minuten gestanden, hat sich der Petroleumäther oben wieder abgeschieden. Man schüttelt noch 4 bis 5 Mal, immer eine $\frac{1}{4}$ Minute lang, tüchtig durch, wobei man jedes Mal die Ab-

scheidung des Petroleumäthers abwartet; derselbe hat nun alles Fett aufgenommen.

Von der abgeschiedenen Petroleumätherschicht werden mit einer oben im stumpfen Winkel gebogenen Pipette, die bei 20 cc eine Marke trägt (Fig. 69) und die mittels eines mit einer Längskerbe versehenen, durchbohrten Korkes in jede Flasche lose passt, 20 cc abpipettirt und diese in einem kleinen vorher tarirten Erlenmeyer'schen Kolben (Fig. 69) verdunstet. Die restirende Fettmenge wird direct auf der Westphal'schen Waage in Procenten bestimmt.

Hierzu bedarf man einer kleinen Bügelschaale aus Aluminium, sowie 3 Reitergewichte von 2,0 g, 0,20 g und 0,02 g. Die Tarirung jedes mit laufender Nummer versehenen Kölbchens erfolgt in der Weise, dass ein kleines, mit derselben Nummer wie das Kölbchen versehenes Taragewicht etwa in Form eines gebogenen oder um den Kolben selbst befestigten Drahtes, eines Blechstreifens u. s. w. die Westphal'sche Waage genau zum Einspielen bringt, wenn auf der an Stelle des Senkkörpers hängenden, unten einen Haken zum Einhängen des Reiters tragenden, kleinen Bügelschaale der Kolben und ein 2,0 g-Reiter sich befinden (Fig. 70).

Es kommen nun zur Wägung, da 20 cc Ätherfettlösung = 20 g Milch sind, die in diesen enthaltene Fettmenge. Würde nach Wegnahme des mitttarirten 2 g-Reiters die Waage zum Einspielen gelangen, so müsste das Gewicht der im Kolben befindlichen Fettmenge 2 g betragen, welches, da aus 20 g Milch herrührend, einem Fettgehalt von 10 Proc. entspräche. Da dieser nun stets geringer als 10 Proc., so ist durch Einhängen des von der Schale abgenommenen 2 g-Reiters und seiner Unterdecimalen in die Nuten des Waagebalkens, genau wie bei der Bestimmung des specif. Gewichtes, die Waage zum Einspielen zu bringen und die Summe der abgelesenen Zahlen, unter Berücksichtigung, dass der 2 g-Reiter hier immer ganze Procente angibt, von 10 Proc. abzuziehen. Die restirende Zahl gibt den Procentgehalt an Fett in der Milch bis in die dritte Decimale genau an, da bei der bekannten vorzüglichen Arbeit und Empfindlichkeit der von dem mechanischen Institut von G. Westphal in Celle verfertigten Waagen diese noch mit dem 0,020 g-Reiter in den Zwischenräumen der einzelnen Nuten 0,003 bis 0,005 Proc. schätzen lassen und auch anzeigen.

Einige Beispiele mögen dies in Zahlen vorweg erläutern. Die im Kolben befindliche Fettmenge aus 20 g Milch betrage 0,855 g, welche mit 5 multiplicirt 4,275 Proc.

ausmachen würde. Auf der Westphal'schen Waage sind die Reiter auf 5,725 einzuhängen, um dieselbe ins Gleichgewicht zu bringen. 10—5,725 sind aber 4,275 Proc. Beträgt die im Kolben befindliche Menge z. B. nur $0,153 \text{ g} \cdot 5 = 0,765 \text{ Proc.}$, so hängen die Reiter auf 9,235 beim Einstehen der Waage. 10—9,235 sind aber wieder 0,765 Proc.

Die Methode erlaubt also Fettbestimmungen innerhalb 0 bis 10 Proc. mit demselben Grade der Genauigkeit auszuführen, und da es sich hier um Substitutions- oder Differenzwägungen handelt, unter Vermeidung aller Fehlerquellen.

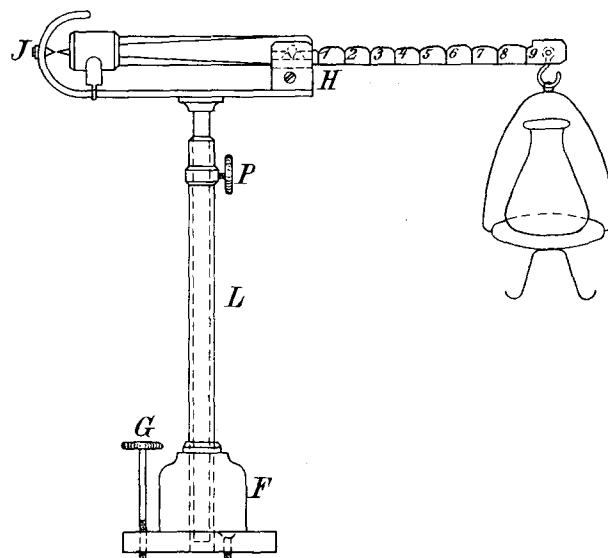


Fig. 70.

Selbstverständlich eignet sich die ältere zweiarmige Mohr'sche Waage ebenfalls zu obigen Bestimmungen. Bei Tarirung des Kolbens auf der Schale der nicht getheilten Balkenseite geben die Reiter direct die Procente auf den Theilungen der anderen Seite des Balkens an. Man kann also hier direct oder indirect durch Differenzwägung die Procente ermitteln.

Nachfolgende Analysen von Milchproben sind nun in der Weise ausgeführt, dass der das Milchfett enthaltende kleine Kolben vorher sowohl auf der analytischen Waage, wie auf der Westphal'schen specif. Gewichtswaage in oben angegebener Weise tarirt war. Es sind von derselben Milch immer gleichzeitig 3 bis 4 Analysen unter genauer Einhaltung derselben Bedingungen gemacht.

Milchprobe A.

Auf der analytischen Waage gewogen.	Auf der Westphal'schen Waage direct in Procenten bestimmt.
1. 0,5573 . 5 = 2,7865 Proc.	2,786 Proc.
2. 0,5567 . 5 = 2,7835 "	2,783 "
3. 0,5572 . 5 = 2,7860 "	2,786 "

Milchprobe B.

Auf der analytischen Waage gewogen.	Auf der Westphal'schen Waage direct in Prozenten bestimmt.
1. $0,6891 \cdot 5 = 3,4455$ Proc.	3,445 Proc.
2. $0,6893 \cdot 5 = 3,4465$ "	3,446 "
3. $0,6891 \cdot 5 = 3,4455$ "	3,445 "
4. $0,6887 \cdot 5 = 3,4435$ "	3,443 "

Milchprobe C.

1. $0,5643 \cdot 5 = 2,8215$ Proc.	2,820 Proc.
2. $0,5637 \cdot 5 = 2,8185$ "	2,820 "
3. $0,5642 \cdot 5 = 2,8210$ "	2,820 "

Methode Liebermann-Wolff.

50 g derselben Milch, 3 cc Kalilauge, 54 cc wasserhaltigen Äther.

4. $0,6161 \cdot 5 = 3,080$ Proc.	3,080 Proc.
-----------------------------------	-------------

Methode Bruno Röse (aus 20 g derselben Milch).

Ather-Petroleumätherschicht	$\cdot = 131$ cc
Davon eingedampft	$\cdot \cdot \cdot = 25$ cc
Kolben mit Milchfett	$\cdot \cdot \cdot = 10,7148$
Tara	$\cdot \cdot \cdot \cdot \cdot = 10,6063$
Milchfett	$\cdot \cdot \cdot \cdot \cdot = 0,1085$

$$25 : 0,1085 = 131 : x = 0,5685 \cdot 5 = 2,8425 \text{ Proc.}$$

Die erhaltenen Resultate nach der Liebermann-Székely'schen Methode der Milchfettbestimmung stimmen vorzüglich sowohl unter sich überein, wie auch der direct mit der Westphal'schen Waage ermittelte Prozentgehalt mit dem berechneten. Das Röse'sche Verfahren ergab im Vergleich mit diesem einen um 0,022 Proc. höheren Gehalt an Fett, während die Ausschüttelung mit Äther in Übereinstimmung mit den von Liebermann-Székely in ihrer Arbeit erhaltenen Resultaten einen um 0,26 Proc. höheren Fettgehalt aufwies.

Eine einfache Überlegung ergibt, dass man keineswegs bei der directen Prozentgehaltsbestimmung auf der Westphal'schen Waage gerade an das Volumen von 20 cc gebunden ist. Man würde dieselben Resultate erhalten, wenn z. B. 10 cc der Petroleumätherfettlösung zur Verdampfung gelangen, nur müsste alsdann ein 1 g schwerer Reiter mit vorher tarirt sein und dessen Unterdecimalen 0,10 und 0,010 vorhanden sein zum Ausgleich. Bei Verwendung von 25 cc müsste der mittarirte Reiter 2,5 g schwer sein und dessen Unterdecimalen 0,25 und 0,025 wiegen.

Das Liebermann-Székely'sche Verfahren gestattet nun, jeder Zeit mit derselben Menge (20 cc) oder 10 cc Ätherfettlösung eine Controlbestimmung auszuführen, da hierfür genug Ätherfettlösung vorhanden, was ebenfalls als ein grosser Vortheil anzusehen ist. Bei Verwendung von nur 10 cc kann dieselbe Tara der Kolben und Schale beibehalten werden, wie für die 20 cc; man hängt nur nach Wegnahme des 2 g-Reiters einen solchen von 1 g mit an die Schale und bewirkt mit einem anderen

1 g-Reiter und dessen Unterdecimalen den Ausgleich.

Zum Schlusse möchte ich mir noch einige Bemerkungen zur Ausführung der Methode selbst erlauben. Ich habe es vorgezogen, die Milch zu wägen, anstatt zu messen, da aus der Umrechnung der Gewichtsprocente aus dem specif. Gewicht sich selbst schon Fehler ergeben können, wie dies ja auch schon Liebermann-Székely in ihrer oben citirten Arbeit (S. 173) anführen.

Wo die Milch nach dem Fettgehalt im Liter, wie bei den Molkereien, zu bestimmen ist, würde man sie in cc abmessen. Sehr bequem zum Abwägen der Milch sind auch inwendig hochglanz polirte tiefe Nickelschaalen mit breitem Ausguss, da beim Ausgiessen an den Wandungen derselben nichts haften bleibt, respective etwa Haftendes mit einigen Tropfen Wasser leicht nachzuspülen ist.

Als Ausschüttelungsgefässe fand ich die im Handel befindlichen Flaschen obiger Form von 200 cc Inhalt zweckmässiger, wie die von Liebermann empfohlenen 25 cm hohen und 4,5 cm weiten Glascylinder. Sie stehen wegen der breiten Basis sehr gut, gestatten wegen der engen Öffnung einen guten Verschluss und leichte Einführung der Pipette, ohne dass man Gefahr läuft, die Wandungen des Glases mit derselben zu berühren.

Die Pipette ist oben im stumpfen Winkel umgebogen, wodurch das Aufsaugen und genaue Einstellen auf die Marke wesentlich erleichtert wird.

Die kleinen Erlenmeyer'schen Kolben müssen sehr leicht sein, da das Gesamtgewicht der Schale + Kolben + 2 g-Reiter nicht völlig dem Gewichte des Senkkörpers gleichwerthig sein darf, um mit Hülfe eines kleinen, zu jedem Kolben passenden Taragewichtes den Ausgleich herzustellen. Die Senkkörper wiegen zwischen 15 und 17,5 g, demnach dürfen die Kolben nur 6,5 bis 10 g schwer sein. Die nach meinen Angaben gefertigten Kolben fassen 40 bis 50 cc, sind oben etwa 2 cm weit, 6,5 cm hoch und haben einen Durchmesser der Bodenfläche von etwa 4,5 cm.

Man könnte schliesslich die kleine Schale auch ganz entbehren und durch eine geeignete Drahtconstruction aus Aluminiumersetzen, die den kleinen Kolben festhält oder trägt und gleichzeitig das Anhängen des Reiters und Taragewichtes gestattet.

Das Verdunsten der Petroleumätherfettlösung hat nicht im Wasserbade, welches erfahrungsgemäss die Glasgefässe angreift und dieselben dadurch Gewichtsabnahme er-

leiden, stattzufinden, eine Vorsichtsmaassregel, auf die schon Röse in seiner Arbeit hinweist, sondern entweder im Sandbade, auf einer heissen Platte, auf der Platte des Dampfapparates oder Trockenschrankes, am besten unter gleichzeitigem Durchleiten eines trockenen Luftstromes gegen Ende der Verdunstung. Alsdann genügt es, die Kolben 1 Stunde lang im Trockenschrank einer Temperatur von 95 bis 100° auszusetzen, um nach dem Erkalten im Exsiccator Gewichtsconstanz zu erzielen. Die Abwesenheit allen Wassers begünstigt hier das schnelle Austrocknen ungemein, da wasserhaltiges Fett die unangenehme Eigenschaft besitzt, geringe Antheile von Wasser hartnäckig längere Zeit zurückzuhalten.

Aluminiumschaale, Reiter, sowie mit Tara versehene kleine Kolben dazu sind von Mechaniker G. Westphal zu beziehen und genügt nur die Angabe der betreffenden Nummer der von ihm bezogenen specif. Gewichtswaage mit grossem Senkkörper, um die Schaale nebst beliebiger Anzahl von Kolben genau dem Gesammtgewichte des zu der Waage gehörenden Senkkörpers entsprechend zu erhalten. Schüttelflaschen, gebogene Pipetten zu 20 oder 10 cc, wie auch die kleinen Kolben werden gefertigt und sind zu beziehen von C. M. E. Bodien, Glasinstrumentenfabrik in Hamburg, Wilhelmstrasse.

Blankenese, Januar 1895.

Elektrochemie.

Verfahren zur Herstellung von Legirungen der Alkali- oder Erdalkali-Metalle mit Schwermetallen von L. P. Hulin (D.R.P. No. 79 435) beruht in der Benutzung zweier unabhängiger, in demselben Bade arbeitender Anoden, welches aus einem Halogen-salz eines Alkalimetall bestehet. Die eine Anode besteht aus Kohle, die andere aus dem Schwermetall, welches in die Legirung eingeführt werden soll. Jede dieser Anoden empfängt für sich eine bestimmte und der herzustellenden Legirung entsprechend geregelte Menge Stromes. Während der Elektrolyse tritt das Halogen (z. B. Chlor) theilweise an die Kohlenanode, von wo es entweicht, und theilweise an die Metallanode, von welcher es unter Bildung von Chlorid aufgenommen wird, das sich sofort in dem schmelzflüssigen Alkalibade vertheilt. Durch die gleichzeitig auf letztere Mischung einwirkende Elektrolyse wird zu derselben

Zeit am negativen Pol Alkali- und Schwermetall frei; das letztere kommt mit dem ersteren in statu nascendi zusammen und vereinigt sich dabei mit diesem trotz der geringen gegenseitigen Affinität vollständig.

In Fig. 71 zeigt *A* den zur Ausübung des Verfahrens dienenden eisernen Schmelztiegel. Um das Alkalisalz wenigstens bei Einleitung der Operation zu schmelzen, bringt man ihn in einen Ofen. *B* ist das im schmelzflüssigen Zustande befindliche, beispielsweise aus Natriumchlorid bestehende Alkalibad und *C* ein Rohrstutzen für den Austritt des frei werdenden Halogens (z. B. Chlor). Der Deckel *D* aus feuerfestem Material hat Öffnungen erhalten, durch welche die Elektroden hindurchgeführt sind, derart, dass die Öffnungen möglichst gut abgedichtet

