

achtenden Farbenunterschiede zu gering. Das Verschwinden einer Färbung ist zudem immer viel weniger gut festzustellen als das Auftreten einer solchen.

Außer den bisher erwähnten habe ich noch eine Reihe von Aminen und Phenolen auf ihre Brauchbarkeit für die Storchsche Reaktion geprüft. Die Ergebnisse sind in vorstehender Tabelle zusammengestellt.

Damit ist natürlich der Kreis der in Frage kommenden Reagentien nicht erschöpft. Freunden schöner Farbenreaktionen kann nur empfohlen werden, alle ihnen zur Verfügung stehenden aromatischen Amine, Phenole und deren Derivate auf ihr Verhalten gegenüber der Storchschen Reaktion zu prüfen. Das eine oder das andere mag wohl auch in der Praxis recht gut brauchbar sein.

Die schönste und intensivste Reaktion gibt m. E. das Dimethyl-p-phenylendiamin. Dasselbe hat allerdings in Form des salzsäuren Salzes etwa den fünffachen, in Form der freien Base etwa den zwanzigfachen Preis des p-Phenylendiamins, aus welchem Grunde auch Storch dem letzteren den Vorzug gegeben hat. Die von Storch, dem geistigen Eigentümer der Reaktion, angegebene Ausführung mit der von mir vorgeschlagenen unwesentlichen Verbesserung halte ich nach wie vor für die beste. Das p-Phenylendiamin genügt in jeder Hinsicht vollkommen. Bei Anwendung einer unzersetzten Lösung gestattet es 5 Teile roher Milch in 95 Teilen erhitzter mit aller Schärfe nachzuweisen, und mehr ist für die Praxis nicht nötig. Die Reaktion tritt momentan ein; die entstehende Färbung ist sehr intensiv und sehr beständig; erst nach mehreren Stunden bis mehreren Tagen verblaßt sie zu einem hellen Rosa. Allerdings treten bei stundenlangem Stehen an der Luft auch in erhitzter Milch Verfärbungen auf, die den durch die Storchsche Reaktion erzeugten ähnlich sind; aber da schon bei einem Gehalt von 5 Proz. roher Milch die Reaktion momentan eintritt, so sind Verwechselungen ausgeschlossen. Es ist in chemisch reinem Zustande leicht zu haben und, in gut verschlossenen Gefäßen gegen Licht geschützt aufbewahrt, jahrelang haltbar, allerdings bis auf eine leichte Verfärbung. Und wo man nur ein technisches Präparat zur Hand hat, kann man die geringe zur Herstellung einer Lösung notwendige Menge mit der größten Leichtigkeit durch Sublimation zwischen zwei Uhrgläsern in Form schneeweißer Krystalle rein herstellen. Die Lösung zersetzt sich allerdings allmählich und muß von Zeit zu Zeit erneuert werden, ein Übelstand, den sie mit einer großen Anzahl von Reagenslösungen,

in erster Linie mit allen für den vorliegenden Zweck verwendbaren teilt. Die Herstellung einer frischen Lösung macht aber nicht die geringsten Schwierigkeiten. Die Zersetzung der Lösung gibt sich durch Dunkelfärbung und einen dunklen Absatz an den Gefäßwandungen zu erkennen.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich noch erwähnen, daß in den meisten Arbeiten über diesen Gegenstand als ein ganz besonderer Vorzug irgend eines zu empfehlenden Verfahrens hervorgehoben wird, daß es von jedem Laien leicht ausgeführt werden kann. Mit Verlaub, für den Laien sind derartige Reaktionen nichts. Für kein einziges Verfahren werden unzersetzliche Reagentien verwendet, und wer derartige Arbeiten ausführt, muß zum mindesten im stande sein, seine Reagentien zu prüfen, eine Lösung herstellen und filtrieren und eine chemische Reaktion richtig deuten zu können. Es ist also nicht wünschenswert, daß derartige Prüfungen von Laien ausgeführt werden, und besonders auch nicht, daß eine auf solche Reaktionen gestützte Kontrolle der Molkereien den unteren Polizeiorganen übertragen wird.

Einige Betrachtungen über Milchuntersuchung.

Von J. van Haarst.

Seit man den Grundsatz in Anwendung bringt, die Milch ausschließlich nach ihrem Fettgehalt zu bezahlen, tritt die Milchuntersuchung stets mehr in den Vordergrund. Will man dieses Prinzip in der Praxis durchführen, dann ist die notwendige Folge davon, daß zu bestimmten Zeiten eine große Anzahl von Fettbestimmungen gemacht werden muß, weshalb die dazu anzuwendende Methode der Untersuchung bestimmten Anforderungen zu genügen hat. — Es liegt auf der Hand, daß dazu nur Schnellmethoden verwendbar sind.

Von den Schnellmethoden wurden dieserseits drei einer vergleichenden Prüfung unterzogen, nämlich die Methoden von Gerber, von Thörner und von Babcock-Lister. Dazu befolgten wir den folgenden Gang der Vergleichung. — Dasselbe Milchmuster wurde nach jeder dieser Methoden untersucht und sobald wir Abweichungen in den Resultaten fanden, wurden dieselben mit denjenigen einer Kontrollmethode verglichen. Als Kontrollmethode gilt noch stets die Gewichtsanalyse, welche aber den Nachteil hat, daß sie viel Zeit in Anspruch nimmt. In der Literatur findet man die aräometrische Me-

thode Soxhlets der gewichtsanalytischen an Genauigkeit gleichgestellt, und wo diese Methode bedeutend schneller zum Resultat führt, haben auch wir zu derselben unsere Zuflucht zu nehmen versucht.

Wir halten es für überflüssig die Ausführung der verschiedenen Methoden eingehend zu erörtern, weil sie doch in jedem Werke, das den Gegenstand bearbeitet, beschrieben werden. — Die hier zu behandelnden Schnellmethoden beruhen alle auf demselben Prinzip, nämlich alle Milchsubstanzen, ausgenommen das Fett, bringt man in Lösung mittelst Chemikalien, und das in dieser Weise erhaltene Gemenge erwärmt man bis zur Temperatur über dem Schmelzpunkt des Fettes, um derartig zwei Flüssigkeiten zu erhalten. — Bringt man dieses Gemenge von Flüssigkeiten in speziell dazu konstruierte Röhrchen (Butyrometer) und unterwirft es mittelst einer Zentrifuge einer Rotation, dann wird die spezifisch leichtere Flüssigkeit, also hier das Fett, sich dem Rotationszentrum zunächst lagern und kann nach Ablauf der Rotation wahrgenommen werden.

Bei der Gerberschen Methode wird rohe Schwefelsäure als Lösungsmittel angewandt. — Als Bedingung gilt ein spez. Gewicht von 1,820 — 1,825. Diesem Lösungsmittel wird ein bestimmtes Quantum Amylalkohol zum Klären des Fettes hinzugesetzt. Anstatt der rohen Schwefelsäure wenden wir stets die gereinigte von derselben Konzentration an.

Babcock-Lister wendet ebenfalls Schwefelsäure an, jedoch von 1,831 — 1,834 spez. Gew.

Bei der Thörner-Methode wird die Milch vorher während zwei Minuten in siedendem Wasser der Einwirkung von 50-proz. Kalilauge ausgesetzt und danach die Auflösung mittelst Eisessig zu stande gebracht. Eine auffallende Erscheinung ist es, daß unter diesen Umständen keine Verseifung des Fettes eintritt, sodaß wir nach der Operation das Fett wahrnehmen können.

Die große Anzahl der Resultate hier wiederzugeben, welche bei der Vergleichung übereinstimmen, erscheint uns nicht erwünscht. Nur die Fälle werden wir verzeichnen, wo Abweichungen von einiger Bedeutung auftraten.

Aus diesen Ergebnissen ersehen wir, daß die aräometrische Methode dann und wann bedeutende Abweichungen von der gewichtsanalytischen ergibt. — Dürfen wir diese Methode noch einer Kontrollmethode gleichsetzen? Doch findet man sie beinahe überall in der Literatur als eine solche bezeichnet.

Unseres Wissens kam nur Duclaux¹⁾ zu demselben Resultat, wie wir oben mitteilten. — Bei der Ausführung der aräometrischen Methode war die einzige abnormale Erscheinung, die sich dann und wann zeigte, daß wir anhaltend zentrifugieren mußten, um zur Abscheidung des Fettes zu gelangen.

Soxhlet- aräometrisch	Gewichts- analyse	Gerber	Thörner	Babcock- Lister
Proz	Proz	Proz	Proz	Proz.
3,12	—	3,50	—	—
3,96	4,26	4,25	—	—
3,24	—	3,60	—	—
2,64	—	2,90	—	—
2,84	—	3,10	—	—
3,92	4,27	4,30	—	—
3,99	—	4,15	4,10	4,00
3,53	—	3,75	3,70	3,55
3,55	3,89	3,90	3,95	3,70
3,67	4,05	4,00	4,00	3,60
2,42	2,77	2,70	2,70	2,70
3,90	4,39	4,55	4,45	—
4,03	4,28	—	4,30	—
—	4,22	4,40	4,30	—
2,44	—	2,55	2,60	—
3,68	—	3,80	—	—
3,49	—	3,95	—	—
3,83	—	4,20	4,20	3,85
—	—	3,85	3,80	3,60
—	—	4,30	4,30	4,10

Die Gewichtsanalyse fand hier teilweise statt nach Adams, nachdem wir uns vorher von der Güte der Papierstreifen überzeugt hatten. Durch die Untersuchungen von Dr. Siegfeld²⁾ hat sich herausgestellt, daß gegenwärtig die Papierstreifen von Schleicher und Schüll öfter zu viele in Äther lösliche Stoffe enthalten. — Auch wurde die Gewichtsanalyse teilweise ausgeführt, indem ein abgewogenes Milchquantum in einer bestimmten Substanz eingetrocknet wurde. Dabei wurde mit gutem Erfolg die Substanz angewandt, welche zur Zeit von Prof. Nilson³⁾ angegeben wurde: nämlich geschlämmtes und bei hoher Temperatur gebranntes Kaolin. Diese Substanz bietet den Vorteil, ein großes Absorptionsvermögen zu besitzen und unlöslich in Äther zu sein. Es sei hier beiläufig darauf hingewiesen, daß diese Substanz uns auch ausgezeichnete Dienste geleistet hat bei der Bestimmung der Trockensubstanz der Milch.

Die Schnellmethoden liefern ebenfalls gute Resultate bei der Untersuchung der abgerahmten Milch, der Buttermilch, der Molke, der Biestmilch und der Sahne. Die drei erstgenannten bieten überhaupt keine Schwierigkeiten, sie werden ebenso wie Milch unter-

¹⁾ Duclaux. Principes de laiterie.

²⁾ Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- und Genußmittel. 1903.

³⁾ Milch-Zeitung 1891.

sucht. Bei der Untersuchung der Biestmilch (diese wird in der Praxis wohl nur selten vorkommen) nach Gerber ist die Auflösung mit Schwefelsäure öfter beschwerlich; jedoch nach anhaltendem Schütteln gelingt sie doch; die Thörner-Methode versagt aber in diesem Fall. Der Gehalt an Eiweiß ist in der Biestmilch ein zu hoher, weshalb die Zersetzung mit der Kalilauge keine vollständige ist, und infolgedessen kann die Auflösung der Zersetzungsprodukte in Eisessig keine vollkommene sein. Es kommt selbst öfter vor, daß die ganze Masse festgerinnt, wenn der Biestmilch Kalilauge zugesetzt wird. Dennoch kann man mit der Thörner-Methode Biestmilch untersuchen, wenn dieselbe nur genügend verdünnt wird; wir fanden eine zweifache Verdünnung stets ausreichend. Da diese Milchart sehr viskos ist, führt das Pipettieren zu Ungenauigkeiten und tut man darum besser, ein bestimmtes Quantum zu wiegen, dann mit Wasser zu verdünnen, von neuem zu wiegen, gut zu mischen, um danach nach Thörner den Fettgehalt zu bestimmen. Eine einfache Umrechnung gibt dann den Fettgehalt der Biestmilch. Bei der Untersuchung von Sahne verfährt man in derselben Weise.

Abgerahmte Milch.

Gewichts- analyse Proz.	Gerber Proz.	Thörner Proz.	Babcock- Lister Proz.
0,66	0,60	0,60	0,45
—	0,40	0,40	0,35
0,33	0,30	0,30	0,20
—	0,60	0,60	0,50
—	0,40	0,40	0,30
—	0,20	0,25	0,20
0,53	0,50	0,50	0,40
0,43	0,40	0,35	0,30

Buttermilch.

Gewichts- analyse Proz.	Gerber Proz.	Thörner Proz.
0,28	0,40	0,35
—	0,35	0,35
0,24	0,20	0,25
0,70	0,70	0,70

Biestmilch.

1,70	1,60	1,70
—	2,30	2,30
2,06	2,10	2,05
3,96	4,05	3,91
2,03	2,10	2,05

Aus der Übersicht geht hervor, daß die Methode von Babcock - Lister im allgemeinen die größten Abweichungen aufweist und stetig in negativem Sinne, im Vergleich

mit der Gewichtsanalyse. Außerdem hat diese Methode noch die Unbequemlichkeit, daß die Fettabcheidung oft undeutlich wird, indem sich ein Fettballen bildet. Das Fett ist stets getrübt, weshalb Gerber bei seiner Methode Amylalkohol anwendet, um dasselbe zu klären. Von einer Anwendung in der Praxis kann also bei der Methode Babcock - Lister wohl kaum die Rede sein. Von befugter Seite wurde uns aber doch mitgeteilt, daß diese Methode ausschließlich in Amerika angewandt wird und daselbst weder nach Gerber noch nach Thörner verfahren wird.

Will man in der Praxis zur Milchuntersuchung übergehen, dann muß man die Wahl treffen zwischen den Methoden Gerbers und Thörners; m. a. W., es fragt sich: welche der beiden Methoden ist für die Praxis am meisten geeignet? Mancher wird sich dabei gleichzeitig die Frage stellen: Wie hoch stellen sich die Kosten für Anschaffung und für eine Untersuchung? Sowohl Anschaffung als Gebrauch stellen sich für Gerbers Methode niedriger als für die Thörnersche, jedoch ist der Unterschied nicht von solcher Bedeutung, daß er für die Praxis ein Gegenstand der Erwägung sein könnte. Die Methode muß sich leicht erlernen lassen und wenig Zeit beanspruchen, soll sie praktisch sein. (Bei diesen praktischen Betrachtungen bleibt natürlich der Chemiker gänzlich außer Rechnung.) Auch in dieser Hinsicht genügen beide Methoden.

Gerber hebt in seinem Werke: „Die praktische Milchprüfung“ hervor, daß seine Methode sehr schnell ein Resultat gibt, und auch wir müssen diese Behauptung bestätigen, weisen aber ausdrücklich darauf hin, daß sie nur gilt für eine kleine Anzahl von Bestimmungen. Hat man hingegen viele Bestimmungen zu machen, dann kommt seine Methode nicht schneller zum Ziel als die Thörnersche. Zur Gerber-Methode braucht man Schwefelsäure von einem spez. Gew. von 1,820—1,825 und Amylalkohol. Das Arbeiten mit Schwefelsäure von dieser Konzentration ist weniger erwünscht; weshalb denn auch Gerber in seinem Werke den guten Rat gibt, immer Ammoniak zur Hand zu stellen.

Auf den Amylalkohol kommt viel an, dieser ist gänzlich ein Vertrauensartikel, da wir bereits nachgewiesen haben⁴⁾, daß die Untersuchung des Alkohols, wie Gerber sie angibt, ungenügend ist, und weil ungeeigneter Amylalkohol Veranlassung werden kann zu viel zu hohen Resultaten.

⁴⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. 1903.

Für die Thörner-Methode braucht man weiter nichts als Kalilauge (500 g Kali in 1 Liter Wasser gelöst) und Eisessig. Die Reagentien bereiten also nicht die mindeste Unannehmlichkeit und man ist ihrer Brauchbarkeit sicher.

Bei der Wahrnehmung des Fettgehaltes kommen bei Gerbers Methode keine Schwierigkeiten vor, wenn die Fettabcheidung eine deutliche ist. In einzelnen Fällen ist diese Beobachtung wohl beschwerlich durch das Auftreten von schwarzen Rändern an der unteren Grenzfläche des Fettes, welche vermutlich entstehen durch die Einwirkung der Säure auf den Kautschukpfropfen. Der Gebrauch dieser Pfropfen ist in jeder Beziehung ein Übelstand dieser Methode, weil dieselben ziemlich schnell untauglich werden. Selbst bei aller möglichen Fürsorge erhärten sie ziemlich schnell, wenn sie nicht anhaltend im Gebrauch sind.

Bei der Thörner-Methode ist die Fettabcheidung immer eine tadellose.

Das Resultat der Gerber-Methode kann etwas höher ausfallen als das nach Thörner.

Die Zentrifuge „Rapid“ ist jedenfalls die geeignete für die Gerber-Methode, weil man mit einmaligem Rotieren auskommen kann; dagegen muß bei der abgerahmten Milch stets zweimal rotiert werden.

Für die Thörner-Methode verwenden wir hier eine Zentrifuge mit Flottmechanismus. Dieser Apparat ist sehr gediegen konstruiert und die Geschwindigkeit übertrifft die des „Rapid“ um ein bedeutendes, sodaß man stets mit einer Rotation auskommen kann, gleichgültig welches Produkt zur Untersuchung gelangt. Diesseitige Versuche mit der „Rapid“-Zentrifuge in der Thörner-Methode ergaben stets zu niedrige Resultate, weil die Geschwindigkeit eine ungenügende war.

Bei der Thörner-Methode wird erst die Milch in die Butyrometer gefüllt, was besonders für die Musternahme sehr bequem ist. Bei der Gerber-Methode dagegen wird erst die Schwefelsäure eingefüllt und dies ist weniger zweckmäßig, weil dadurch die Milch zu lange der Schwefelsäureeinwirkung ausgesetzt ist.

Die fertigen Bestimmungen nach Thörner bleiben sehr lange unverändert, bei denjenigen nach Gerber kann ziemlich schnell eine Änderung (Braunfärbung) eintreten.

Diese praktischen Betrachtungen rechtfertigen die Folgerung, daß die Thörner-Methode die für die Praxis meist empfehlenswerte ist.

Wageningen, Mai 1903.

Silber im Cyankalium des Handels.

(Mitteilung aus dem metallurgischen Laboratorium der Kgl. Bergakademie Freiberg.)

Von K. Friedrich.

Für eine größere Reihe von Untersuchungen, über welche in allernächster Zeit berichtet werden soll, mußte eine Anzahl Legierungen hergestellt werden. Dies geschah in der Weise, daß man die einzelnen Metalle unter einer Decke von Cyankalium zusammenschmolz. Da es sich um sehr genaue Untersuchungen handelte, war man darauf bedacht, möglichst reine Materialien zu verwenden. So benutzte man unter anderem auch Cyankalium, welches von der Firma E. Merck in Darmstadt unter der Bezeichnung „Kalium cyanatum puriss. pro analysi“ bezogen worden war.

Im Laufe der Untersuchungen nun aber erhielt man Resultate, welche die Vermutung nahe legten, daß das verwendete Cyankalium silberhaltig sei. In der Tat bestätigte eine nähere Prüfung diese Annahme voll und ganz.

Die Untersuchung wurde in der Weise ausgeführt, daß man 44 g Substanz unter einer Decke von Probierblei in einer Tutte im Muffelofen einschmolz. Von dem resultierenden König wurde die Hauptmenge des Bleis auf einem Scherben entfernt und das Treiben schließlich auf einer Kapelle beendet, wobei ein ganz deutlich sichtbares Silberkörnchen zurückblieb. Nach Abzug der aus dem Probierblei stammenden Silbermenge und unter Berücksichtigung des beim Ansieden und Abtreiben entstandenen Verlustes berechnete sich der auf das Cyankalium allein entfallende Betrag an Silber zu 0,53 mg. Dies entspricht bei einer Einwage von 44 g einem Silbergehalte des Cyankaliums von 12 g pro Tonne.

In ganz gleicher Weise untersuchte man nun auch Kalium cyanatum fusum purum von der Firma Dietz und Richter in Leipzig, konnte aber in dieser Marke selbst bei Anwendung von 150 g Substanz Silber nicht nachweisen.

Der Silbergehalt in dem erstgenannten Cyankalium dürfte darauf zurückzuführen sein, daß bei der Darstellung desselben silberne Gefäße oder Gerätschaften verwendet wurden.

Schließlich braucht wohl nicht noch besonders betont zu werden, daß ein Silbergehalt in der Höhe von 12 g pro Tonne so geringfügig ist, daß er in der Regel ohne störenden Einfluß sein wird. Die Fälle, in denen er der Verwendung des Cyankaliums hinderlich ist, dürften nur ganz vereinzelte bleiben.