

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1903. Heft 51.

Ueber den Gebrauch des Amylalkohols bei der Milchfettbestimmung nach Gerber.

(Mitteilung aus dem Milchwirtschaftlichen Institut Hameln.)

Von Dr. M. Siegfeld.

In No. 19 dieser Zeitschr. findet sich eine Abhandlung von J. van Haarst, in welcher auf eine Fehlerquelle der Fettbestimmung nach Gerber hingewiesen wird, die dadurch entstehen kann, daß aus dem Amylalkohol beim Mischen mit der Schwefelsäure unlösliche Produkte abgeschieden werden, welche als Fett mit abgelesen werden. van Haarst fand, daß bei Anwendung eines aus der chemischen Fabrik von E. Merck in Darmstadt bezogenen Amylalkohols „nach der Ph. G.“ um 0,60 bis 0,95 Proz. höhere Resultate erzielt wurden als bei Anwendung eines anderen Amylalkohols oder nach der Thörnerschen Methode, und zieht daraus den Schluß, „daß der beste Amylalkohol für die Gerbersche Methode gänzlich ungeeignet ist“, und des weiteren, daß „die Methode zur Beurteilung des Amylalkohols nach Dr. Gerber als nicht genügend zu betrachten ist“. Da ich ebenfalls vor kurzem Gelegenheit hatte, mich mit einem von der Firma E. Merck gelieferten für die Milchuntersuchung unbrauchbaren Amylalkohol zu beschäftigen, so übergebe ich die hier gewonnenen Ergebnisse der Öffentlichkeit. Das fragliche Präparat, welches die Aufschrift „Mercks garantiert reine Reagentien. Amylalkohol, Alcohol amylicus puriss. pro analysi“ trug, war zur Untersuchung eingesandt worden von einem Molkereiverwalter, welcher bei der Fettbestimmung nach Gerber unzweifelhaft falsche Resultate damit erzielte. Der Alkohol war wasserhell und hatte das spez. Gew. 0,815 bei 15° C., gab aber bei vergleichenden Fettbestimmungen viel zu hohe Resultate, welche im folgenden aufgeführt sind. Auch die Vergleichsbestimmungen wurden nach Gerber ausgeführt, benutzt wurde dazu ein Amylalkohol der Firma de Haën in Hannover, welcher hier seit vielen Jahren gebraucht wird und stets zufriedenstellende Ergebnisse geliefert hat.

¹⁾ Diese Bezeichnung ist nicht recht verständlich; im „Deutschen Arzneibuch“ ist Amylalkohol nicht aufgeführt.

	Amylalkohol			
	von de Haën	von Merck		
1.	3,20	3,15	4,15	4,20
2.	3,00	3,05	4,10	4,05
3.	3,20	3,20	4,10	4,15
4.	3,30	3,35	4,25	4,30
5.	3,00	3,00	4,00	4,00
6.	2,80	2,70	3,70	3,65
7.	0,15	0,15	1,00	1,00
8.	0,15	0,15	0,90	0,90
9.	0,15	0,15	0,95	0,95

Bei einer Anzahl von blinden Bestimmungen wurden Abscheidungen erhalten, welche zwischen 0,90 und 1,00 Proz. der Gerberschen Skala schwankten. Da 1 Proz. der Gerberschen Skala etwa 0,122 ccm faßt und 1 ccm Amylalkohol verwendet wurde, wurden also 11—12 Proz. desselben in unlöslicher Form abgeschieden. Auch der Siedepunkt entsprach nicht der von Gerber gegebenen Vorschrift. Von 39,5 ccm gingen über:

°C.	ccm
zwischen 110—120	0,5
- 120—128	1,25
- 128—130	7,00
- 130—132	26,5
- 132—140	3,25
Rest	1,00

Je höher der Siedepunkt der einzelnen Fraktionen war, desto größer war die Menge der bei der Gerberschen Probe abgeschiedenen unlöslichen Substanz; die Fraktion von 132 bis 140° ergab eine Abscheidung von 1,9 Proz., der im Kolben zurückbleibende Rückstand eine solche von 3,9 Proz. der Gerberschen Skala.

Um wenigstens einige Anhaltspunkte über die Natur der unlöslichen Substanz zu gewinnen, wurden die aus 120° blinden Bestimmungen herrührenden Flüssigkeiten zusammengegossen, im Scheidetrichter getrennt, die unlösliche Substanz sechsmal mit Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,5 und sechsmal mit Wasser gewaschen. Es hinterblieb ein gelbliches Öl, welches ein farbloses Destillat lieferte. Dieses besaß einen schwach esterartigen Geruch, der nach längerem Stehen stärker wurde. Der S.-P. war bei der dritten Rektifikation konstant bei 169—170° C. unkorrig.

Die Elementaranalyse, welche von Herrn Dr. M. Popp im chemischen Laboratorium der Universität Halle ausgeführt wurde, ergab folgende Werte:

- I. Angewandt 0,112 g
 $\text{CO}_2 = 0,284 \text{ g}$; $\text{H}_2\text{O} = 0,131 \text{ g}$
- II. Angewandt 0,241 g
 $\text{CO}_2 = 0,609 \text{ g}$; $\text{H}_2\text{O} = 0,284 \text{ g}$.

	Gefunden	II.	Berechnet für C ₅ H ₁₂ O
C	69,20 Proz.	68,91 Proz.	68,19 Proz.
H	13,04	13,09	13,64
O	17,76	18,00	18,17

Die einzige Formel, auf die diese Zahlen einigermaßen stimmen, ist C₅H₁₂O, die Formel des Amylalkohols. Leider konnte das Molekulargewicht nicht bestimmt werden; es läßt sich also über die Natur der vorliegenden Substanz immer noch nichts Näheres angeben. Amylalkohol kann es nicht sein, denn die 8 der Theorie nach möglichen isomeren Amylalkohole sind sämtlich bekannt, ihre Siedepunkte liegen zwischen 102,5 und 137° C. Ob die fragliche Substanz als Verunreinigung des Amylalkohols vorhanden ist, oder aus einer solchen erst bei der Behandlung mit Schwefelsäure entsteht, muß dahingestellt bleiben. Fest steht, daß der Amylalkohol, aus dem sie gewonnen wurde, in erheblichem Maße verunreinigt war; und van Haarst ist im Irrtum, wenn er angibt, daß der beste im Handel vorkommende Amylalkohol für die Fettbestimmung nach Gerber nicht zu gebrauchen ist, denn auf das, was auf der Etikette steht, kommt es nicht an. Es muß hervorgehoben werden, daß die Firma E. Merck auf die von hier aus erfolgte Reklamation sofort ein Präparat einsandte, welches allen Anforderungen entsprach. Dasselbe war bezeichnet: „Alcohol amylicus pur., für die Fettbestimmung nach Gerber“; es war wasserhell, hatte das spez. Gew. 0,815 bei 15° C., ging vollständig zwischen 128—130,5° C. über und gab bei der Gerberschen Probe keine Spur einer Abscheidung. Es muß also angenommen werden, daß nur eine Fabrikation durch irgend einen Zufall verunreinigt worden ist.

Die vorstehenden Erfahrungen veranlaßten mich, eine Anzahl von Handelspräparaten auf ihre Beschaffenheit unter besonderer Berücksichtigung ihrer Brauchbarkeit für die Fettbestimmung nach Gerber zu untersuchen, darunter auch einige rohe Fuselöle.

Der hier gebrauchte Amylalkohol wird seit 10 Jahren von der Firma de Haën bezogen und hat noch niemals zu Beanstandungen Anlaß gegeben. Er ist gelb gefärbt, das spez. Gew. beträgt 0,815 bei 15° C. und bei der Gerberschen Probe gibt er keine Spur einer

Abscheidung. Bei der fraktionierten Destillation gingen von 100 ccm über:

°C.	ccm
zwischen 127—128	8,5
- 128—130	28,0
- 130—130,5	der Rest.

Im Kolben verblieb ein stark gelb gefärbter Rückstand von einigen ccm. Eine mit diesem Rückstand vorgenommene Gerbersche Probe ergab ein vollkommen negatives Resultat.

Ein rohes Fuselöl von de Haën war hellgelb gefärbt und hatte das spez. Gew. 0,835 bei 15° C. Von 100 ccm gingen über:

°C.	ccm
zwischen 90—100	27,0
- 100—120	22,0
- 120—128	28,0
- 128—130,5	20,0
Rückstand	3,0
Gerbersche Probe	negativ

Rohes Fuselöl von Merck war gelb gefärbt und hatte bei 15° C das spez. Gew. 0,838. Von 100 ccm gingen über

°C.	ccm
zwischen 89—90	10,0
- 90—100	22,5
- 100—120	12,0
- 120—128	9,5
- 128—130	9,5
- 130—131	34,5
Rückstand	2,0
Gerbersche Probe	negativ.

Gereinigter Amylalkohol von Merck bezeichnet: „Amyloxyhydrat, gereinigt, S.-P. 128—132° Spez. Gew. 0,815“. Das Präparat war wasserhell und hatte das angegebene spez. Gew. Von 100 ccm gingen über

°C.	ccm
zwischen 124—128	5
- 128—130	der Rest
Gerbersche Probe	negativ.

Amylalkohol von König in Leipzig war wasserhell und hatte das spez. Gew. 0,822 bei 15° C. Von 50 ccm gingen über

°C.	ccm
zwischen 121—128	10,5
- 128—131	35,0
- 131—133	3,5
Rückstand	1,0

Gerbersche Probe negativ, auch die mit dem Destillationsrückstand vorgenommene.

Einige mit den verschiedenen Alkoholen vorgenommenen Fettbestimmungen ergaben folgende Werte:

Firma	Präparat	1.	2.	3.	4.	5.	6.
de Haën	Amylalkohol . .	3,55	3,60	3,60	3,60	3,40	3,35
-	Rohfuselöl . .	—	3,55	—	—	3,40	3,40
Merck	Amyloxyhydrat . .	3,60	3,55	3,60	3,60	3,40	3,40
-	Rohfuselöl . .	3,55	3,55	3,55	3,60	3,45	3,45
-	Amylalkohol für Fettbestimmung nach Gerber . .	3,55	3,55	3,60	3,60	3,90	3,85
König	Amylalkohol . .	3,55	3,55	3,60	3,60	3,40	3,40

Hierzu ist zu bemerken, daß die mit rohem Fuselöl behandelten Proben nach 3 Minuten langem Zentrifugieren an Stelle der Fettschicht eine hellfarbige Emulsion zeigten, also aussahen wie Proben ohne Amylalkoholzusatz. Bei den mit Merckschem Rohfuselöl behandelten Proben war die Ausschleuderung nach 9 Min. erfolgt, bei den mit de Haënschem auch nach 12 Min. noch nicht in allen Fällen. Wie die fraktionierte Destillation zeigt, enthielten beide Fuselöle erhebliche Mengen von Äthylalkohol und Wasser. Diese Bestandteile wirken bei der Fettbestimmung an und für sich nicht schädlich; die in 1 ccm des Fuselöls enthaltene Menge Amylalkohol ist aber zu gering, um die erwünschte Wirkung auf das Fett ausüben zu können. Die hier vorliegenden Öle sind also für die Fettbestimmung nicht brauchbar; es ist damit natürlich nicht gesagt, daß im Handel nicht Rohfuselöle vorkommen, die gehaltreich genug sind, um direkt Verwendung zu finden.

Daß Schwefelsäure auf den Amylalkohol chemisch einwirkt, und daß diese Einwirkung von Bedeutung für die Fettbestimmung nach Gerber werden kann, ist bekannt²⁾. Die sich hierbei abspielenden chemischen Vorgänge sind ziemlich komplizierter Natur. Wenn man Amylalkohol mit starker Schwefelsäure mischt, so verschwindet alsbald der Geruch des ersten; nach einiger Zeit scheidet sich eine unlösliche ölige Substanz ab, während gleichzeitig ein petroleum- oder benzinartiger Geruch und weiterhin schweflige Säure auftritt, ein Beweis, daß auch eine Oxydation des Amylalkohols stattfindet. Man wird erwarten dürfen, daß durch Wasserentziehung zunächst Diamyläther, dann Amylen entsteht, letzteres besitzt aber, besonders bei Gegenwart von Schwefelsäure, eine außerordentlich große Neigung sich zu polymerisieren. Da nun außerdem noch Oxydation stattfindet, so liegt auf der Hand daß, für die zunächst entstehenden Reaktionsprodukte die Möglichkeit verwickelter Polymerisations- und Condensationsvorgänge gegeben ist.

150 ccm Amylalkohol wurden mit 750 ccm Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,81 gemischt und 8 Stunden bei 50° C. stehen gelassen, dann in 1 l Wasser gegossen, das entstandene Öl im Scheidetrichter von der Säure getrennt, mit Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,5 gewaschen, bis letztere nur noch schwach gefärbt abließ, dann mit Wasser, bis dieses nicht mehr sauer reagierte. Es hinterblieb ein dickes trübes graugrünes Öl von eigenartigem, gleichzeitig an Petroleum und an

²⁾ Vergl. Richmond und O' Shanghnessy, The Analyst 1899, S. 146. Siegfeld, Molk.-Ztg. 1899, S. 433.

Terpentin erinnernden Geruch, welches reichlich Wassertröpfchen einschloß und sich nicht filtrieren ließ. Auch eine Destillation war nur möglich, solange noch Wasserdämpfe übergingen, danach brannte die Substanz fest unter Entwicklung weißer erstickend riechender Dämpfe. Es wurde daher mit Wasserdämpfen destilliert, das übergehende rötlich gefärbte Öl im Scheidetrichter vom Wasser getrennt, entwässert und destilliert. Der S.-P. stieg allmählich und gleichmäßig von 150—240° C., irgend eine charakterisierte Substanz konnte nicht daraus gewonnen werden.

Aber nicht nur eine konzentrierte Schwefelsäure wirkt wasserentziehend auf den Amylalkohol ein, sondern auch eine so verdünnte, wie sie bei der Milchuntersuchung nach Gerber entsteht. Siedel und Hesse³⁾ machten zuerst darauf aufmerksam, daß nach Gerber behandelte Proben, wenn sie nach dem Zentrifugieren in das auf 60—70° C. geheizte Wasserbad gelegt und dann noch einmal durchgeschüttelt und zentrifugiert werden — eine Behandlung, wie sie Gerber für die Rahmuntersuchung vorschreibt —, nun einen höheren Fettgehalt ergeben als vorher und daß bei einer Wiederholung dieser Behandlung die Fettschicht sich abermals vergrößert. Verf.⁴⁾ konnte diese Beobachtung bestätigen und auf eine Einwirkung der Schwefelsäure auf den Amylalkohol zurückführen, denn beim Aufkochen von 1 Teil Amylalkohol, 10 Teilen Schwefelsäure und 11 Teilen Wasser und Zentrifugieren der Mischung wurden dunkel gefärbte Abscheidungen erhalten.

Siedel und Hesse⁵⁾ erklären meine Versuche nicht für beweiskräftig, weil sie sich nicht mit der Ausführungsweise des Gerberschen Verfahrens decken. Ich habe in der Folge noch mehrere Versuche in derselben Richtung angestellt.

1. 10 ccm Amylalkohol, 100 ccm Schwefelsäure spez. Gew. 1,81 und 110 ccm Wasser wurden 3 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Schon nach wenigen Minuten begann die Flüssigkeit sich dunkel zu färben und an der Oberfläche ein Öl abzuscheiden, dessen Menge allmählich zunahm. Nach Beendigung des Versuches war die Flüssigkeit dunkelrotgelb gefärbt und es schwamm ein dunkles schmieriges Öl darauf, dessen Menge etwa 5 ccm betrug. Gleichzeitig war eine beträchtliche Entwicklung von schwefliger Säure wahrzunehmen.

³⁾ Berl. Molk.-Ztg. 1901, S. 337.

⁴⁾ Molk.-Ztg. 1901, No. 44, S. 797.

⁵⁾ Jahresber. d. Milchw. Zentr.-Stelle Güstrow 1901, S. 62.

2. 1 ccm Amylalkohol, 10 ccm Schwefelsäure spez. Gew. 1,81 und 11 ccm Wasser wurden gemischt, 3 Stunden lang bei 65° C. gehalten und zentrifugiert. Es trat keine Abscheidung auf, auch nach weiterem 4stündigen Behandeln bei 65° und abermaligem Zentrifugieren nicht.

3. 50 ccm Amylalkohol, 500 ccm Schwefelsäure spez. Gew. 1,81 und 550 ccm Wasser wurden direkt abdestilliert. Neben Wasser und schwefliger Säure ging ein Öl über, welches zum größten Teil aus Amylalkohol bestand. Die beiden Flüssigkeiten wurden im Scheidetrichter getrennt; das Öl gab bei der Gerberschen Probe Abscheidungen von 1,7—1,8 Proz. der Skala. Es wurde zur Entfernung des Amylalkohols mehrere Male mit je 700 ccm Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,5 gewaschen, dann mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion, durch mehrstündigtes Stehen über Chlorcalcium entwässert, filtriert und destilliert. Der S.-P. stieg gleichmäßig von 160—225° C., das Destillat besaß einen angenehm esterartigen Geruch.

Aus diesen Versuchen geht mit Sicherheit hervor, daß ein Gemisch von 10 Raumteilen Schwefelsäure und 11 Teilen Wasser auf den Amylalkohol höchst wahrscheinlich gleichzeitig wasserentziehend und oxydierend einwirkt unter Bildung von unlöslichen, oder, besser gesagt, schwerlöslichen Produkten. Die Menge dieser Produkte ist nur, wenn die Einwirkung bei höherer Temperatur stattfindet, groß genug, um sich freiwillig abzuscheiden; bei 60—70°, der Temperatur des Gerberschen Wasserbades, findet auch bei stundenlanger Einwirkung keine Abscheidung statt. Wohl aber zeigt sich bei Gegenwart von Fett eine Vermehrung der Fettschicht. Es liegt also nichts näher als der Schluß, daß auch bei 60—70° schon Zersetzungprodukte des Amylalkohols entstehen und daß sie der sauren Lösung durch das Fett entzogen werden.

Was nun die Zuverlässigkeit der Gerberschen Probe anbelangt, so liegt nach den zuletzt mitgeteilten Versuchen die Möglichkeit vor, daß ein Amylalkohol durch Substanzen verunreinigt ist, die bei der Gerberschen Probe keine Abscheidung geben, wohl aber bei der Analyse eine Vermehrung der Fettschicht. Man wird also gut tun, mit jedem neuen Alkohol außer der Gerberschen Probe eine Reihe von Vergleichsbestimmungen unter Zuhilfenahme eines bewährten Präparates vorzunehmen. Die übrigen von Gerber für die Brauchbarkeit des Amylalkohols angegebenen Kriterien sind als neben-sächlich anzusehen, vor allem ist es gänzlich

gleichgültig, ob der Alkohol wasserhell ist oder nicht. Ich habe mit gelbfärbten Präparaten viele Jahre lang die besten Erfolge erzielt. Über die praktische Brauchbarkeit entscheidet am besten der praktische Versuch.

Bei sachgemäßer Ausführung der Bestimmung und Anwendung eines guten Präparats, das ja, wie u. a. auch die Prüfung der oben erwähnten aufs Geratewohl zusammengekauften Proben ergibt, überall zu haben ist, lassen sich alle Fehlerquellen, welche aus der Anwendung des Amylalkohols entstehen können, mit Leichtigkeit vermeiden. Diese Verwendung ist also nicht ein Nachteil der Gerberschen Methode, sondern ein großer Vorzug gegenüber den anderen Schnellmethoden, denn dadurch wird eine Abscheidung des Fettes in wasserklarer Schicht mit einer Sicherheit bewirkt, welche bei den anderen Methoden nicht vorhanden ist. Bei der Babcockschen Methode ist die Fettschicht in der Regel trübe und es scheiden sich häufig, besonders bei Magermilchproben, zwischen der Säure- und Fettschicht Propfen von Eiweißstoffen ab, die das Ablesen außerordentlich erschweren und unter Umständen unmöglich machen. Verf.⁶⁾ ist aus diesem Grunde schon vor Jahren dazu übergegangen, den Amylalkohol auch bei der Fettbestimmung nach Babcock zu verwenden.

Bei der Thörnerschen Methode bleiben sehr leicht Emulsionen zwischen der Fett- und Säureschicht zurück, welche sich nur sehr schwierig, sei es durch lange dauerndes Zentrifugieren, sei es durch Erhitzen über der Flamme scheiden lassen und die jedenfalls nicht dazu beitragen, die Methode angenehmer und genauer zu machen. Meiner Meinung nach ist die Gerbersche Methode jeder anderen Schnellmethode weit vorzuziehen.

Die Zerlegbarkeit des Praseodyms.

Von C. R. Böhm.

Einleitung.

Im Jahre 1885 zeigte bekanntlich Auer v. Welsbach, daß das bis dahin als Element angesehene Didym aus zwei Komponenten: Neodym und Praseodym besteht.

Zieht man vom Spektrum des Didyma dasjenige dieser beiden Elemente ab, so restieren zwei Banden λ 462,0 und λ 475,0, sodaß Auer das Didym in drei Körper zerlegt hätte. Crookes nimmt an, daß die

⁶⁾ Molk.-Ztg. 1899, S. 51.