Ergebnisse der Prüfung der Sichler'schen „Sinacid-Butyrometrie“.

Von

Dr. Martin Klassert.

Mitteilung aus dem staatlichen Hygienischen Institut in Hamburg.

In der Milch-Zeitung erschien vor einiger Zeit¹⁾ ein Artikel, der die Interessenten bekannt machen sollte mit einem neuen Verfahren zur Fettbestimmung in der Milch, das neben dem Vorzug der absoluten Genauigkeit auch die leichte und sichere Ausführung durch Laienhand in sich vereinen sollte. Jeder Landwirt sollte damit die Leistungsfähigkeit seiner Milchkühe, jede Hausfrau die Güte der ihr gelieferten Milch in bezug auf ihren Fettgehalt genau festzustellen in der Lage sein.

Als Vorzüge des neuen Verfahrens werden vor allen Dingen angeführt die gänzliche Ungiftigkeit und Ungefährlichkeit der anzuwendenden Reagentien für die menschliche Haut, wie auch für die Kleidung, ferner die Vermeidung jeder Belästigung der Arbeitenden durch Dämpfe, dann noch Entbehrlichkeit teurer Apparate, wie Zentrifugen, geringe Zerbrechlichkeit und leichte Reinigung der Röhren u. a.²⁾

Daß ein derartiges, von jedem Milhhändler, ja von jedem Laien leicht, bequem, sicher und billig anzuwendendes Verfahren für die gesetzliche Regelung des Verkehrs mit Milch von ganz enormer Wichtigkeit sein würde, leuchtet ohne weiteres ein. Hier in Hamburg schreibt das Milchgesetz vom 18. April 1894 für Vollmilch, die in den Verkehr gebracht wird, einen Mindest-Fettgehalt von 2,7 %, für Halbmilch einen solchen von 1,8 % vor. Bislang kam es recht häufig vor, daß wegen Unterschreitung dieser Grenzen eröffnete gerichtliche Verfahren mit Freisprechung der Verkäufer endigten; man konnte diesen nicht die Pflicht auferlegen, die ihnen gelieferte Milch täglich untersuchen zu lassen, andererseits waren sie nicht in der Lage, ihre Milch selbst auf den Fettgehalt zu untersuchen. Die angeführten gesetzlichen Bestimmungen ließen sich aber streng durchführen, sobald man jeden Milhhändler in die Lage versetzte, ohne allzuhohe Kosten gefahrlos und zuverlässig jederzeit feststellen zu können, ob die ihm gelieferte Milch den gesetzlichen Bestimmungen entspricht.

Aus diesem Grunde wurde das neue Verfahren der eingehendsten Prüfung unterworfen.

Die Ausführung des von der Firma E. Richter-Leipzig zum Patent angemeldeten Verfahrens wird vom Erfinder Sichler, wie folgt, vorgeschrieben:

In das Sinacid-Butyrometer (beiderseitig offene, mit Gummipfropfen zu schließende Röhre) werden unter genau in der mitgelieferten Gebrauchsanweisung angegebenen Vorsichtsmaßregeln der Reihe nach bestimmte Mengen eingefüllt: 1. von Sichler'scher Salzlösung, 2. gut gemischter Milch und 3. Sichler'schem Alkoholgemisch.

Nach dem Verschließen des Butyrometers wird der Inhalt durch kräftigstes Schütteln gut gemischt, das Butyrometer in bis nahe zum Sieden erhitztes Wasser verbracht und der obere Butyrometer-Pfropfen gelöst. „Da die Flüssigkeit nicht bis

¹⁾ Milch-Ztg. 1904, 33, 417–419 u. 433–435.

²⁾ Auch in einer Reihe größerer Tageszeitungen (u. a. Hamburger Fremdenblatt) erschienen lobende Besprechungen des neuen Verfahrens.

in den engen Butyrometerhals reicht, haben die aufsteigenden Fetttropfchen nur einen geringen Weg zurückzulegen. Dadurch und auch durch einmaliges Schütteln der erwärmten Proben kann man die Fettausscheidung sehr beschleunigen. . . . Die völlige Abscheidung des Milchfettes erfordert je nach Umständen 10 bis 20 Minuten¹⁾. . . . In besonderen Fällen . . . wo es darauf ankommt, jeden vermeidbaren Handgriff zu sparen, empfiehlt es sich, die Proben gelegentlich zu präparieren und in heißes Wasser zu stellen, etwa am Abende, um am anderen Tage die Fettprocente abzulesen. . . .“ Bei Anwendung der Zentrifuge „läßt man die Proben 3 bis 5 Minuten im heißen Wasserbade, schüttelt den Inhalt und zentrifugiert mit Commodus 1 Minute, während bei Celeriter schon 10 Kurbeldrehungen genügen.“

Die Ablesung geschieht dann nach vorsichtigem Verschieben des unteren Pfropfens. Wenn die Fettsäule in der kalibrierten Röhre steht, temperiert man durch 2 Minuten langes Einstellen in ein Wasserbad von 45 — 60° und liest ab, wobei das Fett die Farbe des angewendeten Alkoholgemisches (es wird farblos, karmoisinrot oder smaragdgrün geliefert) zeigt Bei geeigneter Abänderung ist das Verfahren nach des Erfinders Angaben ebenso wie für normale Milch auch geeignet für saure Milch sowie für sauren und süßen Rahm.

Die Sichler'sche Salzlösung, die an Stelle der bei den Zentrifugalverfahren sonst üblichen scharfen Säuren oder Laugen verwendet wird und den Zweck hat, das in der Milch gequollene Eiweiß unter dem Einfluß der Wärme teils zu lösen, teils in sehr fein verteiltem Zustande zu Boden sinken zu lassen, erwies sich als eine Alkaliphosphat-Lösung, enthaltend 2,57% H_3PO_4 bzw. 1,86% P_2O_5 entsprechend etwa 10% Trinatriumphosphat.

Das Sichler'sche Alkoholgemisch, das, wie schon erwähnt, verschiedenfarbig geliefert wird (zur Untersuchung lag rotes Gemisch vor), ist eine klare, etwas ölige Flüssigkeit mit schwachem, aber deutlichem Amylalkoholgeruch, die bei 101—105,5° unter mittlerem Luftdruck siedet, bei 17,5° ein spezif. Gewicht von 0,808 hat und die Ebene des polarisierten Lichtes nicht merkbar dreht. Schwer löslich in kaltem Wasser bzw. Sichler'scher Salzlösung, löst sie sich in den für die Fettbestimmung in Betracht kommenden Mengenverhältnissen (1 ccm auf 20 ccm) in warmem Wasser oder warmer Sichler-Lösung leicht vollständig auf, ohne sich beim Erkalten wieder abzuscheiden. Die Flüssigkeit ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, ebenso in konzentrierter Schwefelsäure.

Gewöhnlicher Alkohol war nicht nachweisbar. Beim Oxydieren des in einzelnen Fraktionen aufgefangenen Destillats mit Chromsäuregemisch trat bei allen Fraktionen ein deutlicher Geruch nach Valeriansäure, bei den ersten außerdem noch der Geruch des Acetons auf.

Nach den Mitteilungen in der Milch-Zeitung stellte der Erfinder „aus den an der Zusammensetzung des Butterfettes beteiligten Alkoholen ein Gemisch dar“ — d. h. aus den Alkoholen, die zu Fettsäuren oxydiert, an der Zusammensetzung des Butterfettes beteiligt sind; das sind Butylalkohol (Siedepunkt 116°), Isohexylalkohol (Siedepunkt 150°), N-Octylalkohol (Siedepunkt 195,5°), N-Dekylalkohol (Siedepunkt 231°). Den Untersuchungsergebnissen nach dürfte das Alkoholgemisch rohes Amylenhydrat, vielleicht auch ein bei der Darstellung des reinen Amylenhydrats $(CH_3)_2C(OH)C_2H_5$ entstehendes Nebenprodukt oder Isobutylalkohol sein.

¹⁾ Der Artikel in der Milchzeitung (ohne Nennung des Verfassers) gestattet die Ablesung des Ergebnisses „nicht vor Ablauf von etwa 30 Minuten“.

Die Ausführung der Fettbestimmungen geschah genau nach der von dem Erfinder bzw. von der Firma Richter bei Ankauf der Apparate mitgelieferten Vorschrift. Es beteiligten sich an den Untersuchungen drei verschiedene Analytiker, die völlig unabhängig von einander, ohne Kenntnis der von den anderen erhaltenen Ergebnisse, arbeiteten. Soweit die Proben zentrifugiert wurden, wurde hierzu eine Hegershoff'sche Zentrifuge mit elektrischem Antrieb benutzt (50 cm Durchmesser und über 1000 Touren in der Minute). Gleichzeitig wurde der wirkliche Fettgehalt in der zur Prüfung dienenden Milchprobe nach Gerber ermittelt, da die Zuverlässigkeit dieses Verfahrens bei exakter Ausführung außer Frage steht.

Die Ergebnisse waren folgende:

Tabelle I.

Milch No.	Fett in Gewichts-Prozenten				Bemerkungen
	Nach Gerber	Nach Sichler			
		Ohne Zentrifuge	Mit Zentrifuge	Geringste Differenz gegen Gerber	
1	2,4	2,0	2,25	0,15	2 Minuten zentrifugiert
2	3,3	2,9	3,2	0,1	3 " "
3	2,8	—	2,45	0,35	} 2 Minuten zentrifugiert
4	2,8	2,5	2,6	0,2	
5	2,6	2,3	2,5	0,1	
6	2,5	2,1	2,35	0,15	
7	2,7	—	2,4	0,3	
8	2,9	—	2,5	0,4	
9	2,8	—	2,4	0,4	} 2 Minuten zentrifugiert
10	2,7	—	2,5	0,2	
11	3,3	—	3,15	0,15	3 Minuten zentrifugiert
12	3,0	2,2	{ 2,5 } 2,7	0,3	1 " "
13	3,5	2,8	3,2	0,3	} 2 Minuten zentrifugiert
14	3,8	2,2	3,55	0,25	
15	3,3	1,7	3,1	0,2	1,7% Fett nach 1/2-stündigem Stehen bei 90°
16	3,15	{ 1,5 } 2,7	2,8	0,35	{ 1,5% nach 20 Minuten langem Stehen bei 90° 2,7% beim Stehenlassen in heißem Wasser und Erkalten über Nacht
17	3,3	2,7	2,9	0,4	Wie No. 16
18	2,75	2,2	2,3	0,45	—
19	3,1	2,9	2,95	0,15	Wie No. 16
20	2,85	2,3	2,5	0,35	—

Wie aus dieser Tabelle ersichtlich ist, sind die Ergebnisse der Sichler'schen Methode außerordentlich schwankend und unsicher; die Tabelle bedarf keines weiteren Kommentars; die Methode, wie sie zurzeit vorliegt, ist als unbrauchbar zu bezeichnen, einerlei, ob man mit oder ohne Zentrifuge arbeitet.

Die auf die Erfindung gesetzten Hoffnungen haben sich also durchaus nicht erfüllt; die Apparate sind zwar, wie der Prospekt verhieß, leichter zu reinigen und weniger dem Bruch ausgesetzt, wie die früher bekannten Butyrometer, die Reagentien

belästigen beim Arbeiten gar nicht, sind auch so gut wie unschädlich, aber die Methode versagt.

Einige in der nachfolgenden Tabelle II aufgeführte orientierende Versuche, bei denen die Fettbestimmungen zwar im allgemeinen nach dem Verfahren von Sichler, aber unter Abänderung der Sichler'schen Ausführungs-Vorschriften ausgeführt wurden, zeigten, daß das Verfahren noch verbesserungsfähig ist; differieren doch die ohne Zentrifuge gewonnenen Ergebnisse zum Teil nur noch um 0,1 % und die mit Zentrifugieren gewonnenen sogar teilweise noch weniger bzw. gar nicht von den nach Gerber erhaltenen Werten.

Tabelle II.

Milch No.	Nach Gerber	Nach Sichler: aber in verschiedener Weise abgeändert.	
		Ohne Zentrifuge	Mit Zentrifuge
1	3,0	2,2	—
		2,9	2,8
		—	2,9
2	3,4	3,3	3,4
3	3,7	3,4	3,6
4	2,7	2,5	2,6
5	0,9	0,8	0,85
6	2,1	1,85	2,0
7	3,45	3,15	3,4

Es wäre in jeder Beziehung recht wünschenswert, wenn das Verfahren durch Verbesserungen zu einer einwandfreien Schnellmethode ausgearbeitet würde. Vielleicht bietet sich Gelegenheit, demnächst die neue Methode¹⁾ nach Verbesserung durch die Patentinhaber mit einem inzwischen von der Firma Funcke-Berlin zum Patent angemeldeten ganz ähnlichen Verfahren, das aber an Stelle von Phosphaten mit Boraten arbeitet, zu vergleichen.

November 1904.

¹⁾ In der uns Ende Juli 1904 zugegangenen Anweisung waren zwei Formen von Butyrometrie erwähnt, die nur durch ihre Zerlegbarkeit und Einteilung sich unterschieden. Später hat die Firma Richter wiederholt neue verbesserte Apparate und Reagenzien in Aussicht gestellt, aber erst während der Drucklegung dieser Mitteilung erfuhren wir durch die Veröffentlichungen in der Milch-Zeitung (1904, 33, 755, 787, 792 und 822), daß die Firma bereits neue Apparate und Reagenzien an verschiedene Interessenten gesandt hat.

Über eine Neuerung am Butter-Refraktometer.

Mitteilung aus der optischen Werkstätte von Carl Zeiß in Jena
von Dr. F. Löwe.

Bisher wurden im Okulare des Refraktometers die ganzen Skalenteile abgelesen und die Zehntel geschätzt. Dieses Verfahren ist zuverlässig, solange die Grenzlinie