Volumetrische Methode zur Bestimmung des Fettgehaltes der Milch.

Von

Prof. Dr. Leo Liebermann.

Zur raschen Bestimmung des MilCHFettes, besonders für die Zwecke der Marktcontrole, habe ich eine Methode ausgearbeitet, die keiner eigenen Apparate bedarf, überall, auch ausserhalb eines Laboratoriums, leicht auszuführen ist und, wie die unten angeführten Beleganalysen zeigen, in der Genauigkeit den gewichtsanalytischen Methoden nicht nachsteht.

Erfordernisse: 1. Ein etwa 26 cm hoher, gut verschliessbarer Glaszylinder mit einem Durchmesser von $3-3\frac{1}{2}$ cm.

2. Eine gewöhnliche, genau in Cubikcentimeter getheilte Quetschhahnbürette von circa 40 cc Inhalt. (Man kann jedoch auch kleinere verwenden.)

3. Eine kleine, dünne, 2 cc fassende Messpipette, genau und zwar so getheilt, dass $\frac{1}{100}$ cc noch deutlich abgelesen oder geschätzt werden kann.

4. Ein etwa 50 cc fassendes Glaskölbchen mit flachem Boden. Der Hals, respective die Mündung des Kölbchens soll einen lichten Durchmesser von 1 cm haben. Die Mündung soll genau und gerade abgeschliffen sein.

5. Kalilauge von 1,2 spec. Gew.

6. Durch Destillation gereinigter, wasserhaltiger Aether, der so bereitet wird, dass man den Aether mit etwas Wasser schüttelt, dann absitzen lässt und hierauf den klaren Aether abhebt.

7. Zwei Pipetten zu 50 cc, eine zu 20 cc und eine zu 5 cc.

8. Ein Thermometer nach Celsius.

Ausführung. Man bringt 50 cc der gut durchgeschüttelten Milch in den oben beschriebenen Cylinder (1), fügt 5 cc der Kalilauge und 50 cc Aether zu, verschliesst sofort mit einem eingeschliffenen Glas- oder gut passenden Korkstöpsel, schüttelt 1—2 Minuten tüchtig durch, bis die Milch eine gelbliche, homogene Flüssigkeit geworden und die weissen Krümel alle verschwunden sind, legt den Cylinder dann etwas schief und lässt absitzen, was in 10—15 Minuten in einer für die Analyse hinreichenden Weise geschieht.

Mittlerweile oder noch vor Beginn des Versuchs, wird das unter 4 erwähnte Kölbchen auf folgende Weise geeicht:

Die Bürette (2) wird bis zum Nullpunkt mit destillirtem Wasser von Zimmertemperatur gefüllt. Aus der Bürette lässt man das Wasser in das vorher genau getrocknete Kölbchen (4) fließen, füllt es jedoch nicht an, sondern lässt noch $1-1\frac{1}{2}$ cc leer. Der Meniscus des in der Bürette zurückgebliebenen Wassers muss genau auf einen Theilstrich einschneiden, man muss daher bis zum Ablesen mindestens 5 Minuten warten, bis das Wasser von der Büettenwand ab- und zusammengeflossen ist. Hierauf notirt man die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter. Ist dies geschehen, so wird die kleine Messpipette (3) bis zum Nullpunkt mit demselben Wasser gefüllt. Nach Entfernung eines, etwa an der Spitze der Pipette haftenden überflüssigen Tropfens, lässt man nun aus dieser, vorsichtig und tropfenweise in das schon früher mit Wasser versehene Kölbchen Flüssigkeit tröpfeln und zwar so lange, bis die Oberfläche des an der Mündung des Kölbchens zu Tage tretenden Wassers aus der **concaven** Form in die **convexe** übergeht, was durch einen einzigen Tropfen bewerkstelligt wird und sogar von weniger Geübten äusserst scharf zu beobachten ist. Die bis zu diesem Punkt aus der Messpipette abgefllossene Anzahl Cubikcentimeter Wasser wird notirt und dann derjenigen zugezählt, welche man früher beim Abfließen aus der Bürette erhalten hat. Die Summe gibt den Rauminhalt des Kölbchens in Cubikcentimetern in einer für unsere Zwecke hinlänglichen Genauigkeit.

Ist das Kölbchen auf diese Weise geeicht worden, so kann nun zur eigentlichen Fettbestimmung geschritten werden. Zu diesem Zweck entnimmt man der Aetherlösung, welche sich im Cylinder abgeschieden hat, mit einer Pipette 20 cc und bringt diese in das vorher mit Alkohol und 2—3 mal mit Aether gewaschene Kölbchen von bekanntem Rauminhalt. Den Aether lässt man auf dem Wasserbade bei $40-50^{\circ}$ C. verdunsten, trocknet dann 15 Minuten lang bei $100-105^{\circ}$ oder erwärmt über einer sehr kleinen Flamme bis zur beginnenden Gelbfärbung und senkt dann das Kölbchen in Wasser von Zimmertemperatur, wo dann das Fett erstarrt und eine fest an dem Boden des Kölbchens haftende Schicht bildet.

Man hat darauf zu achten, dass das erstarrte Fett keine Luftblasen einschliesse. Es pflegt dies zwar nicht zu geschehen, wenn man es vermieden hat, das noch flüssige Fett zu schütteln, doch kann man sich, für den Fall dass noch Luftblasen zu bemerken wären, leicht in

der Weise helfen, dass man die Butter bis zum Verschwinden aller Gasblasen abermals über einer kleinen Flamme erhitzt. Ein solches mässiges Erhitzen beeinflusst die spätere Bestimmung durchaus nicht, selbst dann nicht, wenn sich der Geruch nach zersetzter Butter bemerkbar zu machen beginnt. Es haben dies eigene Versuche dargethan. In das die erstarrte Butter enthaltende Kölbchen lässt man nun wieder, zuerst aus der Bürette, dann aus der Messpipette, gemessene Mengen destillirten Wassers von Zimmertemperatur fliessen und zwar auf dieselbe Weise und unter den nämlichen, ganz unerlässlichen Cautelen, wie das früher bei der Bestimmung des Rauminhalts des Kölbchens angegeben wurde. Es ist von grösster Wichtigkeit, dass alle Messungen mit möglichster Genauigkeit ausgeführt werden, da ein Tropfen zu viel oder zu wenig das Resultat beeinflusst. Bei einiger Aufmerksamkeit jedoch ist dem leicht zu genügen.

Ich will noch bemerken, dass es Nichts zu bedeuten hat, wenn sich winzige Partikelchen der erstarrten Butter ablösen und in der Flüssigkeit schwimmen.

Die Anzahl der ganzen, zehntel und hundertstel Cubikcentimeter Wasser, welche man zur Anfüllung des die erstarrte Butter enthaltenden Kölbchens (bis zum Uebergang der an der Mündung des Kölbchens zu Tage tretenden Wasseroberfläche aus der concaven in die convexe Form) verbraucht hat, wird von der früher erhaltenen, den Rauminhalt des Kölbchens angehenden, abgezogen. Die Differenz drückt die Menge Fettes in Cubikcentimetern aus, welche in 20 cc Aether, respective Milch enthalten war. Diese Zahl mit 5 multiplicirt gibt die Volumprocente an Fett bei der Temperatur des zum Versuche verwendeten Wassers.

Zur Umrechnung dieser Volumprocente in Gewichtsprocente dient die unten mitgetheilte Tabelle. Um diese benutzen zu können, hat man nach Beendigung des Versuchs in das Kölbchen ein Thermometer einzusenken und die Temperatur des Wassers, respective der Butter, zu bestimmen.

Tabelle zur Umrechnung der Volumprocente in Gewichtsprocente.

Volum- procente	Die den verschiedenen Temperaturen (Celsius) entsprechenden Gewichtsprocente.							
	15°	16°	17°	18°	19°	20°	21°	22°
1.	0,91109	0,90831	0,90642	0,90377	0,90170	0,90034	0,89897	0,89626
2.	1,82218	1,81662	1,81284	1,80754	1,80340	1,80068	1,79794	1,79252
3.	2,73327	2,72493	2,71926	2,71131	2,70510	2,70102	2,69691	2,68878
4.	3,64436	3,63324	3,62568	3,61508	3,60680	3,60136	3,59588	3,58504
5.	4,55545	4,54155	4,53210	4,51885	4,50850	4,50170	4,49485	4,48130
6.	5,46654	5,44986	5,43852	5,42262	5,41020	5,40204	5,39382	5,37756
7.	6,37763	6,35817	6,34494	6,32639	6,31190	6,30238	6,29279	6,27382
8.	7,28872	7,26648	7,25136	7,23016	7,21520	7,20272	7,19176	7,17008
9.	8,19981	8,17479	8,15778	8,13393	8,11530	8,10306	8,09073	8,06634

Volum- procente	Die den verschiedenen Temperaturen (Celsius) entsprechenden Gewichtsprocente.							
	23°	24°	25°	26°	27°	28°	29°	30°
1.	0,89216	0,88822	0,88703	0,87584	0,87463	0,87327	0,87191	0,87055
2.	1,78432	1,77644	1,77406	1,75168	1,74926	1,74654	1,74382	1,74110
3.	2,67648	2,66466	2,66109	2,62752	2,62389	2,61981	2,61573	2,61165
4.	3,56864	3,55288	3,54812	3,50336	3,49852	3,42308	3,48764	3,48220
5.	4,46080	4,44110	4,43515	4,37920	4,37315	4,36635	4,35955	4,35275
6.	5,35296	5,32932	5,32218	5,25504	5,24778	5,23962	5,23146	5,22330
7.	6,24512	6,21654	6,20921	6,13088	6,12241	6,11289	6,10337	6,09385
8.	7,13728	7,10576	7,09624	7,00672	6,99704	6,98616	6,97528	6,96440
9.	8,02944	7,99398	7,98327	7,98256	7,87167	7,85943	7,84719	7,83495

Folgendes Beispiel mag zeigen, in welcher Weise die nach der oben beschriebenen Methode ausgeführten Analysen berechnet werden.

Die Eichung des Kölbchens hat einen Rauminhalt von 48,25 cc ergeben. Nach dem Verdunsten der 20 cc Aetherfettlösung haben wir zur Anfüllung des Kölbchens 47,3 cc Wasser verbraucht; das Volum des in 20 cc Aetherlösung enthaltenen Fettes ist daher = 48,25 minus 47,3 = 0,95 cc. Es enthalten daher 100 cc Aetherlösung (respective Milch, da zum Versuche gleiche Volumina Milch verwendet wurden!) $5 \times 0,95 = 4,75$ cc (Volumprocente) Fett.

Zur Umrechnung auf Gewichte haben wir die Temperatur des Wassers (respective Fettes) bestimmt und diese = 17° C. gefunden.

Wir suchen nun in der ersten Columnne der Tabelle (links) die Zahl 4, gehen von dieser nach rechts, bis zur Columnne, deren Kopf die Zahl 17 trägt, und notiren die dort gefundene Zahl 3,62568. Hierauf suchen wir wieder in der ersten Columnne die Zahl 7, gehen wieder bis zur Columnne 17 nach rechts und notiren die dort gefundene Zahl unter die frühere, mit Versetzung des Decimalkommas um eine Stelle nach links; wir notiren also: 0,634494. Die letzte Nummer 5 wird in der nämlichen Weise aufgesucht und die dieser, in der Columnne 17 entsprechende Zahl mit der Verrückung des Decimalkommas um zwei Stellen nach links (weil es sich hier um Hundertstel handelt!) notirt. Man setzt also unter die zwei früheren die Zahl 0,045321. Diese 3 Zahlen werden addirt. Die Summe repräsentirt die Gramme Butter in 100 cc Milch.

$$\begin{array}{r} 3,62568 \\ 0,634494 \\ 0,045321 \\ \hline 4,305495. \end{array}$$

Die fragliche Milch enthält daher 4,3 Procente Fett.

Wünscht man die Gewichtsmenge Butter in 100 Grammen (nicht Cubikcentimetern wie früher!) zu erfahren, so hat man vorher das specifische Gewicht der Milch zu bestimmen und nach folgender Formel zu rechnen,

$$P = \frac{p \cdot 1000}{S}$$

worin P die gesuchte Zahl, p die für 100 cc gefundene Fettmenge und S das specifische Gewicht der Milch bedeutet.

Die theoretischen Grundlagen vorstehender Methode sind folgende:

1. Die specifischen Gewichte verschiedener Buttersorten als constant oder nur innerhalb enger Grenzen schwankend angenommen (s. unten) ist klar, dass aus einem bestimmten Buttersvolum dessen Gewicht berechnet werden kann, wenn man 1. das specifische Gewicht der Butter bei verschiedenen Temperaturen ermittelt hat, 2. die Temperatur kennt, bei welcher das Volum der Butter bei jedem Versuch bestimmt wurde.

Mein Assistent, Herr Alexander Asbóth, hat auf meinen Wunsch die specifischen Gewichte einer Butter, welche im Laboratorium aus Milch dargestellt wurde, innerhalb der Temperaturen 15—30° C. bestimmt. Das Ergebniss dieser Bestimmungen ist folgendes:

Temperatur in Graden C.	Spec. Gew. der Butter
15	0,91109
16	0,90831
17	0,90642
18	0,90377
19	0,90170
20	0,90034
21	0,89897
22	0,89626
23	0,89216
24	0,88822
25	0,88703
26	0,87584
27	0,87463
28	0,87327
29	0,87191
30	0,87055

2. Es wurde schon oben angedeutet, dass das specifische Gewicht verschiedener Buttersorten keinen grossen Schwankungen unterliegt, wenigstens keinen solchen, dass hierdurch die volumetrische Fettbestimmungsmethode erheblich beeinflusst würde.

J. Bell*) hat das specifische Gewicht von 117 Buttersorten bei 37,7° C. bestimmt und in den meisten Fällen zwischen 0,911 und 0,913, also im Mittel 0,912 gefunden. Soxhlet, dessen eigener Versuch mit den Bell'schen Zahlen übereinstimmt, citirt weiter Bestimmungen von Estcourt und Königs**). Ersterer fand das specifische Gewicht der Butter bei 97,8° C. = 0,865—0,868, letzterer bei 100° C. zu 0,865—0,868.

Unsere eigenen Bestimmungen weichen zwar von den soeben er-

*) Jahresber. f. Agriculturchemie, **20**, 523; Aräometrische Methode zur Best. des Fettgehaltes der Milch von F. Soxhlet, Sep. Abdr. a. d. Zeitschr. d. landw. Vereine in Bayern, München 1880.

) Vergl. diese Zeitschrift **18, 619.

wähnten ab, doch werden wir sogleich sehen, dass die Unterschiede so klein sind, dass die volumetrische Methode von ihnen nur in geringem Grade beeinflusst wird. Auch der Einfluss verschieden hoher Temperaturen auf das specifische Gewicht der Butter wird sich als so gering erweisen, dass man im Resultat kaum nennenswerthe Differenzen bekommt, ob man nun zur Basis der Umrechnung der Volumina in Gewichte die für $37,7^{\circ}\text{C.}$ geltende Bell'sche Mittelzahl 0,912 oder aus der oben mitgetheilten Tabelle irgend eine andere Zahl zwischen den Temperaturen $15\text{--}25^{\circ}\text{C.}$ wählt. Das folgende Beispiel soll dies beweisen:

Angenommen wir hätten in einer Milch 5 Volumprocente Butter gefunden, so würden diese bei Annahme der Bell'schen Mittelzahl $5 \times 0,912 = 4,560$ Gewichtsprocenten und bei Multiplication mit dem von Herrn Asbóth für 15°C. gefundenen specifischen Gewicht (s. oben) 4,55545 Gewichtsprocenten entsprechen. Die ganze Differenz beträgt daher 0,0045 Procent.

Angenommen jedoch der Versuch wäre bei 25°C. ausgeführt worden, so würden nach unseren Bestimmungen 5 Volumprocente 4,43515 Gewichtsprocenten entsprechen; die Differenz betrüge also noch immer nicht mehr als 0,12 Procent! Aber selbst bei einer Versuchstemperatur von 30 Graden, die kaum vorkommen dürfte, wird die Differenz 0,2 Procent nicht übersteigen.

Man sieht daher, dass es für praktische Zwecke kaum nöthig gewesen wäre eine Umrechnungstabelle auszuarbeiten, da die Umrechnung mit Hülfe einer Mittelzahl, auch ohne genauere Bestimmung der Versuchstemperatur, wenn dieselbe die gewöhnliche Zimmertemperatur nicht übersteigt, ausgeführt werden kann.

3. Die bei meiner Methode in Anwendung gebrachte Art der Fettextraction bedarf keiner weiteren Begründung. Es ist dieselbe welche Hoppe-Seyler zu seiner gewichtsanalytischen und Soxhlet (l. c.) zu seiner aräometrischen Methode verwendet. Der Umstand, dass bei mir nur ein Theil der Aetherlösung zur Bestimmung des Fettes verwendet wird, gereicht der Methode nur zum Vortheil, ja es wäre eine rasche Ausführung anders gar nicht möglich. Auch bei der Soxhlet'schen Methode kommt nur ein Theil der Aetherfettlösung zur Verwendung. Leider sind bei dieser sonst so ingeniösen Methode die Volumverhältnisse zwischen Milch und Aether nothgedrungen so ungünstig, dass dieser Mühe und Zeit ersparende Umstand nicht recht zur Geltung kommt.

Da ich in vielen Fällen diejenigen Buttermengen, welche volumetrisch bestimmt wurden, auch gewogen habe, habe ich mich auch direct davon überzeugt, dass es, was die Genauigkeit betrifft, gleichgültig ist, ob man nur einen Theil der Aetherlösung oder die Gesamtmenge des zur Extraction der Milch verwendeten Aethers zur Bestimmung des Fettes verwendet. Uebrigens sehe ich nach Beendigung meiner Versuche, dass diese Modification seiner gewichtsanalytischen Methode von Hoppe-Seyler selbst in der neuesten Auflage seines Handbuches empfohlen wird*). Ich möchte hierzu nur bemerken, dass es mir aus naheliegenden Gründen besser erscheint, auch den gewichtsanalytischen Versuch so auszuführen, wie ich oben den volumetrischen beschrieben habe, nämlich die Aetherlösung mit der Pipette herauszunehmen und nicht, wie Hoppe-Seyler angibt, in einen Messcylinder zu giessen.

Zum Schlusse sollen noch einige Beleganalysen Platz finden. Sie sind von meinen Assistenten, den Herren Julius Tóth und Sigmund Kiticsán ausgeführt und beweisen, dass diese Methode, mit Hülfe deren man eine Fettbestimmung in einer halben Stunde leicht ausführen kann, an Genauigkeit der gewichtsanalytischen von Hoppe-Seyler nicht nachsteht.

	Nach Hoppe-Seyler.	Nach meiner Methode.
Milch I	3,72 % Fett	3,69 % Fett
« II	3,035 « «	3,055 « «
« III	3,5865 « «	3,589 « «
« IV	4,146 « «	4,147 « «
« V	2,515 « «	2,73 « «

Um zu zeigen, wie zwei Versuche mit der nämlichen Milch übereinstimmen, will ich noch folgende anführen.

Milch V.

1. Versuch = 2,73 % Fett
2. « = 2,77 « «

Milch VI.

1. Versuch = 4,05 % Fett
2. « = 4,00 « «

Budapest, chem. Laboratorium des Königl. Thierarzneinstitutes, chem. Staats-Versuchsstation, im April 1883.

*) Handb. d. physiol. u. pathol. chem. Analyse. 5. Auflage 1883.