

569 mg an Fettsäurebromiden, welche in Petroläther von 0° C unlöslich waren. Beim Auskochen mit Äther.

I. gingen in Lösung 297 mg; der Rückstand, mit Petroläther ausgekocht und heiß filtriert, ergab		II. blieben ungelöst 272 mg vom Schmelzpunkt 175° C.
a) unlöslich 79 mg vom Schmelzpunkt 175 ¹ / ₂ ° C	b) als Rückstand des Filtrates 210 mg vom Schmelzpunkt 97 ¹ / ₂ ° C	

Die vereinigten und aus Benzol umkrystallisierten Anteile Ia und II ergaben nunmehr als Schmelzpunkt: 177°, 178¹/₂° und 179° C für die einzelnen Fraktionen. Der aus Petroläther umkrystallisierte Anteil Ib ergab nacheinander Krystallisationen vom Schmelzpunkt 100¹/₂°, 104° und 108° C.

Auf Grund der Schmelzpunkte kann demnach die Gegenwart von Linolsäure wie auch von Linolensäure im Preißelbeersamenöl als erwiesen gelten.

Von Interesse wäre es gewesen, auch noch die Samen anderer Vacciniumarten zu prüfen. Hierfür kämen in Betracht

1. als der Preißelbeere ähnlich: die in Nordamerika kultivierte Kranbeere (Cranberry) *Vaccinium macrocarpus* Ait., ferner die namentlich in Rußland massenweise vorkommende Moosbeere *Vaccinium oxycoccos* L.,

2. als der Heidelbeere ähnlich: *Vaccinium uliginosum* L., ebenfalls Moosbeere genannt.

Der Mangel an Samenmaterial zwang mich jedoch, einstweilen von diesen Untersuchungen Abstand zu nehmen.

Abgeänderter Apparat zur Fettbestimmung in der Milch nach Röse-Gottlieb.

Mitteilung aus dem Chemischen Untersuchungsamte
der Stadt Harburg a. E.

Von

W. Bremer und W. Greifenhagen.

[Eingegangen am 23. September 1912].

Das Verfahren der MilCHFettbestimmung nach Röse-Gottlieb wird heute wegen seiner schnellen Ausführbarkeit überaus häufig angewendet. Ermöglicht es doch eine gewichtsanalytische Bestimmung des Fettes in der Milch in kaum einem Drittel der Zeit, die bei der Extraktion des Fettes aus der mit Seesand und Gips eingetrockneten Milch erforderlich ist.

Der Apparat, der zur Ausführung des Röse-Gottlieb'schen Verfahrens dient, hat im Laufe der Jahre mancherlei Änderungen erfahren. Röse¹⁾, welcher als erster das Fett aus der unveränderten Milch extrahierte und wog, bediente sich einer einfachen Scheidebürette, welche aber 230 ccm fassen mußte, weil Röse noch 20 g einwog, die entsprechend mehr Alkohol und Äther-Petroläther verlangten als

¹⁾ Zeitschr. angew. Chem. 1888, , 100—107.

die heute angewendeten 10 g. Die Bürette war zwar mit Gradeinteilung versehen, gestattete aber die Entnahme der Fettlösung nicht anders als mit einer Pipette. Die Größe der Bürette und die Entnahme der Fettlösung mit einer Pipette waren entschieden technische Mängel des Verfahrens, welche seiner Einführung vielfach hindernd im Wege standen. Gottlieb¹⁾, der Röse's Verfahren nachprüfte und recht bedeutend „simplifizierte“, wie er sich ausdrückte, wendete zuerst etwa 10 g Milch an, welche in einem Kölbchen abgewogen wurde. Die Milch wurde in einem Glaszylinder von 40 ccm Inhalt und $\frac{1}{2}$ ccm-Teilung übergeführt. Der Zusatz des Ammoniaks, des Alkohols, des Äthers und des Petroläthers erfolgte ebenfalls in diesem Zylinder. Als Verschuß setzte Gottlieb der Röhre einen auserlesenen Korkstopfen auf. Nach Trennung der Schichten drückte Gottlieb mittels eines feinen Glashebers einen für die nachherige Berechnung bequemen Teil der Fettlösung in ein gewogenes Kölbchen und verfuhr mit der Lösung, wie es jetzt noch geschieht. Auch die Gottlieb'sche Form des Röse-Verfahrens war für den Laboratoriumsbetrieb noch zu umständlich. Ein langes leicht zerbrechliches Heberrohr mit Druckrohr in einem doppelt durchbohrten Korken sind bei häufigem Gebrauch des Apparates keine besonders praktischen Instrumente, und das Verfahren scheint sich trotz der wesentlichen Vereinfachung wenigstens nicht in Deutschland besonders schnell eingeführt zu haben.

Weibull²⁾ empfiehlt das Verfahren Röse's in der Gottlieb'schen Abänderung allerdings als Einheitsverfahren, weil es bei der Untersuchung von Vollmilch, Buttermilch und Magermilch durch verschiedene Analytiker im Vergleich mit den übrigen Verfahren die am meisten übereinstimmenden Werte gibt. In Deutschland scheint Siegfeld³⁾ zuerst das Verfahren Röse-Gottlieb angewendet und mit denen nach Adams und Gerber verglichen zu haben. Siegfeld sagt, daß bei Doppelbestimmungen die Werte, die nach Röse-Gottlieb gefunden sind, gute Übereinstimmung zeigen. Im übrigen hält Siegfeld dieses Verfahren für nicht besser und schlechter als die nach Gerber und nach Adams.

Das Verdienst Farnsteiner's⁴⁾ ist es, durch handlichere Gestaltung der Meßbürette dem Röse-Gottlieb-Verfahren weitere Anhänger gewonnen zu haben. Farnsteiner erweiterte die Bürette unten und noch etwas mehr in der Mitte, graduierte den Teil der Röhre zwischen beiden Erweiterungen wie auch den oberen Teil und verschloß die Röhre, deren Inhalt auf 85—90 ccm bemessen war, mit einem Glasstöpsel. Die Schüttelröhren wurden entweder mit einer Klemmfeder festgehalten oder zu mehreren in einem Holzstativ vereinigt. Die Entnahme der Fettlösung geschah bei den Farnsteiner'schen Röhren ebenso wie bei Röse selbst durch eine Pipette, was entschieden kein Vorzug ist, denn bei mehreren Untersuchungen verursachen die Dämpfe der Äther-Petroläthermischung im Munde ein äußerst unangenehmes Gefühl; auch pflegen, wenn mehrere Analysen hintereinander ausgeführt werden, von den eingeatmeten Ätherdämpfen Kopfschmerzen zu entstehen. Diesen Übelstand vermied Adorjan⁵⁾ dadurch, daß er die untere Erweiterung der Meßröhre in eine Spitze mit einer Hahndurchbohrung auslaufen ließ. Dieser Hahn gestattete das Ablassen der wässrig-

¹⁾ Landwirtsch. Versuchsstationen 1892, 40, 1—27.

²⁾ Tidskrift f. Landtmän 1898, 165, 168; diese Zeitschrift 1898, 1, 413.

³⁾ Diese Zeitschrift 1903, 6, 259—271.

⁴⁾ Bericht d. Hygienischen Instituts Hamburg 1903, 26; diese Zeitschrift 1907, 14, 588.

⁵⁾ Zeitschr. f. landw. Versuchsw. Österreich 1906, 9, 1063—1066; diese Zeitschrift 1907, 14, 588.

alkoholischen Flüssigkeit wie auch einer beliebigen Menge der Fettlösung, deren erste Tropfen zur Fortnahme etwa haften gebliebener Teile der wässerigen Schicht dienten. Den Glasstöpsel hatte Adorjan außerdem noch zu einem Becherchen zur Abwägung der Milch umgestaltet. Dieser Apparat scheint ebenso wie der von Dominikiewicz¹⁾ modifizierte eine weite Verbreitung nicht gefunden zu haben. Dominikiewicz verfuhr genau so wie Gottlieb, nur beförderte er die Fettlösung durch den Druck der Ätherdämpfe in das Wägegöläschen. Den Äther verdampfte er einfach dadurch, daß er den betreffenden Teil der Bürette mit der Hand umschloß und so erwärmte. Das Abfließen der Fettlösung nahm aber acht volle Minuten in Anspruch, während deren man den Apparat in der Hand behalten mußte.

Die Übelstände, welche bei den bis jetzt beschriebenen Apparaten bei dem einen mehr und bei dem anderen weniger stark hervortraten, versuchte Röhrig²⁾ durch Anbringung eines seitlichen Abflußhahnes zu vermeiden. Man brauchte nach erfolgter Schichtentrennung nur den Hahn zu öffnen und konnte eine beliebige Menge der Ätherfettlösung abfließen lassen. Diese Abänderung wäre eine ideal vollkommene gewesen, wenn die Hähne mit Glasschliff nicht auch ihre großen Nachteile in der Verwendung hätten. Einmal sind die Glasschliffhähne gegen Äther-Petroläther nicht selten undicht, und was noch besonders unangenehm ist, die Undichtigkeit wird meist nicht sofort bemerkt, sondern erst nach einiger Zeit, wenn man am Sinken des oberen Flüssigkeitsmeniskus gemerkt hat, daß Flüssigkeit verschwunden ist. Ein Abtropfen aus dem undichten Glasschliffhahn bemerkt man meist nicht, da bei der Temperatur im Laboratorium das ausgetretene Tröpfchen sofort verdunstet. Erst wenn sich eine merkliche Menge Fett als Verdunstungsrückstand angesammelt hat, verrät sich die undichte Stelle selbst. Schließt nun aber der Hahn wirklich dicht ab, so besteht die Gefahr, daß sich das Hahnkücken zu fest in die Hahnbohrung einsetzt und nur noch schwierig bewegt werden kann.

Da es sich um Fettbestimmungen handelt, so ist es natürlich nicht angängig den Hahn zur Erhöhung der Beweglichkeit leicht einzufetten, und so ist uns schon mancher Abflußhahn abgebrochen. Diesen Nachteil hat E. Rieter³⁾ zur Konstruktion einer Abänderung des Röse-Apparates bewogen. Rieter gießt die Äther-Fettlösung aus seiner Bürette aus, ähnlich, wie es bei den medizinischen Tropfgläsern der Fall ist. Durch tieferes oder weniger tiefes Einsetzen des Korkstopfens wird erreicht, daß die Ausflußöffnung und das Luftloch frei oder geschlossen wird. Das Mitfließen der wässerig alkoholischen Lösung verhütete Rieter dadurch, daß er den Apparat etwa in ein Drittel der Höhe im Winkel von 45° umbog. Der Apparat wird hierdurch nach Rieter's Mitteilung billiger, aber wegen seiner Knieform, welche ein Hinstellen erschwert, nicht handlicher.

Alle die oben erwähnten Mängel veranlaßten uns, über eine Abänderung nachzudenken, derart, daß alle Schliffstellen zum Abdichten vermieden werden, während die geradlinige Form des Apparates beibehalten wurde. Daß als Verschuß ein guter Korkstopfen bessere Dienste leistet als ein geschliffener Glasstöpsel war uns ohne weiteres klar, denn, ist der eingeschliffene Stöpsel einmal zerbrochen oder verloren gegangen, so bekommt man so gut wie nie einen dicht abschließenden Glasstöpsel wieder, und man muß alsdann doch zum Korkstopfen greifen. Nur erschien es uns

¹⁾ Milch-Zeitung 1904, 33, 711—712.

²⁾ Diese Zeitschrift 1905, 9, 531—537.

³⁾ Chem.-Ztg. 1906, 30, 531.

wünschenswert, die Einfüllöffnung zu verengen, wie es bei den Gerber-Butyrometern der Fall ist, um nicht zu große Stopfen zu gebrauchen. Die Entleerung der Fettlösung mußte, um möglichst viel Lösung anwenden zu können, nicht zu weit über der wässerigen Schicht erfolgen, doch durften von dieser selbst nicht die geringsten Mengen mitgerissen werden. Da jeglicher Hahnverschluß vermieden werden sollte, versuchten wir die Entnahme der Lösung durch ein angeschmolzenes Heberrohr nach Art der Gay-Lussac'schen Bürette. Um aber sicher keine Teile der wässerigen Schicht mitzunehmen, ließen wir das Rohr in die Bürette einmünden, und zwar so, daß die Ebene der Röhrenöffnung mit der Horizontalen einen Winkel von 45° bildete. Will man sich mit etwas weniger Lösung für die Bestimmung begnügen und den Abfluß etwas höher anbringen, so ist die Einmündung in die Meßröhre selbst nicht nötig, denn der Apparat braucht nicht so weit geneigt zu werden, daß ein Abfließen von Teilen der wässerigen Schicht zu befürchten ist. Die Konstruktion unseres Apparates ist aus nebenstehender Fig. 1 ersichtlich und seine Handhabung ist kurz die folgende:

Vor dem Gebrauch versieht man die Ausflußöffnung des Heberrohres mit einem Gummiverschluß. Wir bedienten uns eines Stückchens dickwandigen Gummischlauches (Verbrennungsschlauch), welches einseitig durch ein Glasstäbchen verschlossen war. Alsdann wird die Milch, 9,7 ccm, in den unteren nicht graduierten Teil der Röhre eingemessen. Eine Graduierung dieses Teiles ist vollkommen überflüssig, da die Milch wegen der größeren Genauigkeit doch mit einer besonderen Pipette eingemessen werden muß. Das Niveau der Milchfläche steht jetzt beim Teilstrich 0 oder 1 der Skala. Jetzt werden 2 ccm starkes Ammoniakwasser zugesetzt und mit der Milch durch Schütteln gemischt. Nach genügender Durchmischung werden 10 ccm Alkohol hinzugefügt. Die Flüssigkeit reicht jetzt bis zum Teilstrich 10. Sollten geringe Mengen mit in die Abflußröhre übergetreten sein, so lassen sie sich durch Neigen der Röhre leicht mit der Hauptmenge vereinigen. Nach erfolgtem Ätherzusatz steht die Flüssigkeit bei Teilstrich 35—38, jedenfalls oberhalb der Einmündungsstelle des Abflußrohres.

Trotzdem kann nichts von der Flüssigkeit in die Abflußröhre übertreten, solange der Verschluß dicht hält. Auch nach Zusatz des Petroläthers wird man beobachten, daß nur in der Krümmung der Abflußröhre sich einige Tröpfchen Flüssigkeit befinden, welche infolge des entstandenen Druckes aus der Bürette austraten. Lüftet man jetzt bei verschlossen gehaltener Abflußspitze den Korkstopfen etwas, so werden die Tröpfchen wieder in die Bürette zurückgesaugt. Ein winziger Rest Flüssigkeit, der in dem Abflußrohre verbleibt kann keinen Analysenfehler bedingen. Einmal beträgt er viel weniger als $\frac{1}{4}$ ccm, zum anderen ist er bei der Graduierung der Röhre mit berücksichtigt worden. Sollte eine Spur der wässerigen Flüssigkeit von dem Abflußrohr mit aufgefangen sein, so läßt sich diese unschwer durch Neigen des Apparates aus-

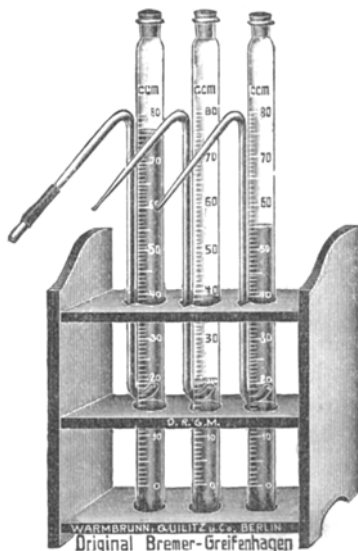


Fig. 1.

gießen. Nach erfolgter Schichtentrennung, die nach zwei Stunden ruhigen Stehens sicher eingetreten ist, wird das Volumen der Ätherfettlösung bei verschlossener Abflußspitze festgestellt. Sollte einmal der Verschuß vor dem Ablesen geöffnet werden, und die Flüssigkeit in das Abflußrohr übergetreten sein, so braucht die Bestimmung, deshalb nicht verworfen zu werden, man hat alsdann nur nötig, die aus dem Abflußrohr stammende Menge mit zu berücksichtigen. Eine Einteilung des Abflußrohres kann man sich unschwer selbst dadurch herstellen, daß man kubikzentimeterweise aus der Meßbürette Flüssigkeit in das Abflußrohr übertreten läßt. Das Lumen der Abflußröhre wird meist so gewählt sein, daß 4—5 cm einen Kubikzentimeter ausmachen. Zur Entnahme der Fettlösung lüfte man zuerst den Korkstopfen, nehme den Apparat in die linke Hand, sodaß der Zeigefinger unmittelbar in dem Knie der oberen Umbiegung liegt. Bei dieser Haltung kann man den Gummiverschuß leicht abnehmen, ohne im geringsten Gefahr zu laufen, die Abflußröhre abzubringen. Durch Neigen des Apparates (Fig. 2) kann man jetzt jede gewünschte Menge der Fettlösung abgießen.

Meist wird man wegen der größeren analytischen Sicherheit so viel der Lösung in Arbeit nehmen, als man nur irgend abgießen kann. Will man aber das Abgießen

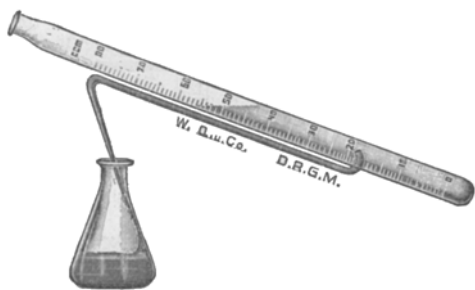


Fig. 2.

unterbrechen, so braucht man nur den Verschußkorken aufzusetzen oder die Bürettenöffnung mit dem Daumen zu verschließen, wodurch jeglicher weiterer Abfluß sofort verhütet wird. Die in dem kurzen Schenkel der Abflußröhre befindliche Flüssigkeit lasse man sofort in die Bürette zurückfließen. Natürlich muß bei der Ablesung der abgelassenen Menge das in der Abflußröhre stehen gebliebene mit berücksichtigt werden. Ist der Apparat so weit als möglich entleert, so bemühe man

sich um die letzten Reste der Fettlösung, welche in der ausgezogenen Spitze der Abflußröhre durch Kapillarität zurückbehalten sind, weiter nicht. Man richte die Spitze nach oben und lasse die geringe Menge zurückfließen.

Unsere Abänderung der Röse-Bürette bedarf keines besonderen Fußes, vielmehr kann sie in jedem Reagensglasgestell aufgestellt werden, sodaß die Verwendbarkeit auch hierdurch eine leichtere wird.

Der Apparat macht auf den ersten Blick den Eindruck, als ob er leicht zerbrechlich und schwierig zu reinigen wäre. Beides ist nicht der Fall. Faßt man den Apparat so, wie oben angegeben, an, daß das Abflußrohr mit umspannt wird, so ist es geradezu unmöglich, dieses zu zerbrechen. Die Reinigung wird gründlich durch Ausgießen der Flüssigkeitsreste besorgt und durch einfaches Nachspülen mit kaltem Wasser. Am besten hält man den Apparat unter den Strahl einer Wasserleitung und läßt etwa 1 Minute lang das Wasser durch den Apparat fließen. Wir haben uns in vielen Fällen überzeugt, daß dann auch nicht eine Spur von Milchbestandteilen insbesondere kein Fett an den Wandungen des Apparates haften bleibt.

Nachstehend teilen wir einige Ergebnisse von Fettbestimmungen in einer Milchprobe mit, welche wir mit dem Apparate von Röhrig und mit dem unserigen erhalten haben. Zur Kontrolle beider führten wir noch einige Bestimmungen nach Gerber aus. Es wurde folgender prozentuale Fettgehalt gefunden:

Mit dem Apparate nach Röhrig	Mit unserem Apparate	Nach Gerber
3,18; 3,16	3,14; 3,10	3,18; 3,10
3,13;	3,13; 3,18	3,15; 3,15
	3,17; 3,16	
	3,17; 3,17	
	3,19;	

Wir dürfen es dem Urteile der Fachgenossen überlassen, ob unser Apparat der unter Nr. 523483 in die Rolle der Gebrauchsmuster eingetragen ist, zuverlässig ist oder nicht. Der Alleinvertrieb ist der Firma Warmbrunn, Quilitz & Co. in Berlin NW. übertragen worden.

Referate.

Allgemeine analytische Methoden und Apparate.

W. Alberda van Ekenstein und J. J. Blanksma. Über die Liebermann'sche Eiweißreaktion. (Chem. Weekbl. 1911, 8, 313—315.) — Die Liebermann'sche Eiweißreaktion (Dunkelblaue Färbung beim Kochen mit rauchender Salzsäure) wird verursacht durch die Einwirkung von ω -Oxymethylfurfurol auf Tryptophan. Verff. untersuchten die Farbstoffbildung von Tryptophan mit den verschiedenen Furfurolen, welche sich beim Kochen mit Salzsäure aus Hexosen, Pentosen und Methylpentosen bilden. — Mit ω -Oxymethylfurfurol und Salzsäure gibt Tryptophan zunächst eine rote Farbe, welche in eine violette übergeht. Durch Erwärmen wird dieser Übergang beschleunigt. Weil Hexosen beim Erhitzen mit Salzsäure Oxymethylfurfurol liefern, bekommt man die gleiche Reaktion beim Erwärmen von Tryptophan mit Salzsäure und Hexosen. Mit Rhamnose und Salzsäure oder mit δ -Methylfurfurol entsteht eine rote, ins Violette spielende Farbe. — Eiweißsubstanzen, welche keine Hexosengruppe, wohl aber Tryptophan enthalten (Wolle, Seide, Haare u. s. w.), ändern beim Erwärmen mit Salzsäure ihre Farbe fast nicht. Auf Zusatz von nur einer Spur Oxymethylfurfurol färben sie sich zunächst rot, später violett. Mit δ -Methylfurfurol entsteht eine rosa bis purpurrote Färbung; die gleiche Farbe bildet sich, wenn man statt δ -Methylfurfurol Methylpentosane verwendet. Mit Pentosen oder Furfurol wird die Farbe grau oder schmutzigbraun. — Eiweißsubstanzen, welche kein Tryptophan enthalten (Leim), geben beim Erwärmen mit ω -Oxymethylfurfurol, δ -Methylfurfurol oder Furfurol keine Farbenreaktion. Enthalten sie aber Tryptophan neben einer Hexosengruppe (Hühnereiweiß), so bildet sich beim Erwärmen mit Salzsäure Oxymethylfurfurol, welches mit dem Tryptophan eine violette Färbung hervorruft. — Tyrosin und Phenylalanin geben beim Erwärmen mit Salzsäure und Oxymethylfurfurol, δ -Methylfurfurol oder Furfurol keine Farbenreaktion. — Skatol gibt mit Hexosen und Salzsäure (oder mit ω -Oxymethylfurfurol) eine violette Färbung; mit Methylpentosen (oder δ -Methylfurfurol) eine dunkelrote, mit Furfurol eine schmutzigrotbraune Färbung, wie schon von Weehuizen (Z. 1908, 16, 690) angegeben wurde. — Wird Indol mit konzentrierter Salzsäure und Oxymethylfurfurol erwärmt, so entsteht, je nach der Konzentration, eine hellgelbe bis orangegelbe Farbe; gleiches gilt für δ -Methylfurfurol, während mit Furfurol eine braunrote Farbe entsteht. — Von obigen Reaktionen geben Verff. folgende Übersicht: