Chemische Mittheilungen

Autor(en): **Brunner, C.**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen der Naturforschenden Gesellschaft Bern**

Band (Jahr): **- (1857)**

Heft 401-403

PDF erstellt am: **16.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-318660

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

Nr. 401—403.

Chemische Mittheilungen von C. Brunner.

(Vorgetragen den 13. November 1857.)

I. Prüfung der Milch.

In mehreren Städten sah man sich in neuester Zeit veranlasst, den öffentlichen Milchverkauf polizeilich zu überwachen. Es wurden zu diesem Zwecke mehrere der bereits bekannten Auskunftsmittel in Anwendung gebracht, die dazu geeignet sind, durch ein möglichst leichtes und schnelles Verfahren das Verhältniss der Hauptbestandtheile dieser Flüssigkeit zu bestimmen.

Wäre die Milch einfach eine Verbindung oder auch Gemenge von Wasser und Fett (Butter), so wäre das spezifische Gewicht derselben ohne Zweifel das leichteste und sicherste Kennzeichen ihrer Güte, vorausgesetzt nämlich, dass diese sich im Wesentlichen nach dem Gehalt an Butter bestimmen liesse, indem es klar ist, dass bei zunehmendem Gehalt dieses Bestandtheiles, das spezifische Gewicht sich beziehungsweise vermindern würde. Es wäre leicht, durch Erfahrung Tafeln zu entwerfen, welche mit Correktur des Wärmegrades, den Prozentgehalt an Butter angeben würden. Man hätte dabei den gleichen Fall wie bei Mischungen von Wasser und Weingeist, dem Brandtwein.

So einfach ist jedoch die Sache nicht, denn bekanntlich enthält der wässerige Antheil der Milch nebst dem Käsestoff noch Milchzucker, einige Salze und eine kleine Menge jener noch unbekannten organischen Substanz (sogenanntes Milchextrakt) aufgelöst. Da nun diese Bestandtheile ohne allen Zweifel einiger quantitativen Ver-

änderlichkeit unterworfen sind und ihre Menge in umgekehrter Weise als diejenige der Butter auf das spezifische Gewicht Einfluss hat, so sieht man leicht ein, dass durch blosse Beobachtung des spezifischen Gewichtes der Milch nicht mit einiger Sicherheit auf den Buttergehalt oder respektive den Werth derselben geschlossen werden kann.

Wir haben hier einen ähnlichen Fall wie beim Wein, wo uns bei verändertem Zuckergehalt das Aräometer zur Bestimmung des Alkoholverhältnisses gänzlich im Stiche lässt.

So wie nun bei dieser Flüssigkeit nach allen vergeblichen Versuchen die chemische Abtrennung des Alkohols durch Destillation, das einzige Mittel gewährt, um die Menge dieses Bestandtheiles zu bestimmen, so dürfte auch bei der Milch nur die Darstellung der Butter selbst zum gewünschten Ziele führen.

Gewiss hat man dieses immer eingesehen, und nur dem Bestreben, eine von jedem Polizeibeamten oder Milchkäufer leicht auszuführende Prüfungsmethode zu besitzen, verdanken die nach und nach in Anwendung gebrachten, theils auf Aräometrie, theils auf mechanische, meist sehr unvollkommene Trennung gegründeten Instrumente und Methoden (z. B. die von Quevenne [*Instruction pour l'usage du lactodensimètre, suivie d'une notice sur le lait. Paris 1842.*] angegebene und wie es scheint, an vielen Orten gebräuchliche) ihre Entstehung.

Eine vollständige Analyse der zu untersuchenden Milch anzustellen, ist nun freilich eine Arbeit, welche zur gewöhnlichen Praxis kaum geeignet sein dürfte. Dagegen scheint ein Verfahren, durch welches man ohne zu grossen Zeitaufwand denjenigen Bestandtheil, den man mit einigem Recht als den wesentlichsten betrachten

darf, bestimmen kann, wohl in den meisten Fällen genügen zu können.

So wie nun (um wieder obige Vergleichung zu benutzen) bei dem Wein der Alkoholgehalt im Allgemeinen als massgebend betrachtet wird, so ist solches bei der Milch ihr Gehalt an Butter.

Diesen zu bestimmen, dürfte folgendes Verfahren geeignet sein:

Von der zu untersuchenden Milch wird eine genau gewogene Menge, z. B. 20 Gramm mit der Hälfte ihres Gewichtes, also 10 Gramm, gut ausgeglühter, gröblich gestossener und vom feinen Staube durch Absieben befreiter Holzkohle vermischt, das Gemenge bei gelinder Wärme (etwa 70—80° C.) vollkommen eingetrocknet, alsdann in eine an dem einen Ende etwas ausgezogene $^1/_2$ Zoll weite und etwa 2 Fuss lange Glasröhre gegeben. Damit das einzufüllende Pulver nicht durchfalle, wird die nach unten gerichtete engere Oeffnung der Röhre mit etwas Baumwolle leicht verstopft. So vorgerichtet, wird die Röhre mittelst eines Stativs senkrecht aufgestellt. Hierauf giesst man ungefähr 30 Gramm Aether auf den Inhalt derselben, welcher natürlich alsbald durch das Kohlenpulver durchdringt und, mit der aufgelösten Butter beladen, in ein untergestelltes Glas abfliesst. Damit die Auflösung vollkommener geschehe, giesst man den durchgeflossenen Aether noch 1 oder 2 Mal zurück auf das Kohlenpulver, alsdann lässt man noch 30 Gramm frischen Aether in kleinen Portionen nachfolgen und verdrängt endlich den noch in der Kohle stecken gebliebenen durch ebensoviel einer Mischung und 1 Th. Aether und 3 Th. Alkohol. Sämmtliche Flüssigkeiten werden nun in einer kleinen Porzellanschaale bei gelinder Wärme verdampft und die erhaltene Butter gewogen.

Um die Genauigkeit, welcher dieses Verfahren fähig ist, zu beurtheilen, wurden öfter mehrere Proben der nämlichen Milch dem Versuche unterworfen. Es ergaben sich Differenzen von 1—2 pro mille. Noch muss bemerkt werden, dass bei Milch von grösserem Buttergehalt, z. B. bei Rahm, eine etwas grössere Menge von Aether oder, wenn man lieber will eine kleinere Menge der zu untersuchenden Flüssigkeit genommen werden muss.

Es wurden bei mehrern Proben folgende Werthe erhalten:

Milch:

I.	aus 20	Gramm	0,612	Butter	= 3,06	p. c.
	„ „	„	0,632	„	= 3,16	„
II.	„ „	„	0,701	„	= 3,505	„
	„ „	„	0,712	„	= 3,56	„
	„ „	„	0,705	„	= 3,502	„

Rahm:

aus 20	Gramm	2,204	„	= 11,02	„
„ „	„	2,126	„	= 10,63	„

Es dürften vielleicht Manche diese Probe noch zu umständlich finden. Es muss allerdings zugegeben werden, dass sie sich nicht dazu eignet, an jedem Stadtthore unmittelbar ausgeführt zu werden und sogleich ein Urtheil zu gestatten. Dagegen wäre es ganz leicht eine Einrichtung zu treffen, dass die den einen Tag abgefassten Proben bis den folgenden beurtheilt werden könnten. Jedenfalls dürfte die Methode in besondern streitigen Fällen ein ziemlich sicheres Urtheil gewähren. Es mag immerhin ausser diesem ein Apotheker mit einem Aräometer bewaffnet als ein zweckmässiges Abschreckungsmittel von Zeit zu Zeit am Stadtthore erscheinen.

Das einzige, welches vielleicht gegen dieses Verfahren eingewendet werden könnte, wäre die Möglich-

keit, durch Zusatz von Fett zu einer Milch von geringerem Buttergehalt getäuscht zu werden. Ob eine solche Verfälschung jemals vorgekommen sei, ist mir nicht bekannt. Jedenfalls dürfte sie nicht leicht zu bewerkstelligen sein und würde sich auch wohl bald auf verschiedene Weise verrathen.

Dass das nämliche Verfahren zur Bestimmung des Fettgehaltes andrer emulsionartigen Flüssigkeiten angewendet werden könne, war wohl kaum zu bezweifeln. Nichtsdestoweniger schien es mir passend, hierüber einige Versuche anzustellen.

Es wurden zu diesem Ende genau abgewogene Quantitäten (1 — 2 Gramm) Olivenöl mit arabischem Gummi und Wasser auf die gewöhnliche Art zu Emulsion angerührt, diese mit Kohlenpulver eingetrocknet und nachher auf die angegebene Art mit Aether ausgezogen, wobei sehr annähernd die in Anwendung genommene Menge des Oeles wieder erhalten wurde.

Auf die nämliche Art kann auch der Fettgehalt der Chokolade bestimmt werden. Man lässt eine gewogene Menge derselben in warmem Wasser zergehen, trocknet die Flüssigkeit mit Kohle ein und zieht das Fett in dem Verdrängungsapparate mit Aether aus. Die erhaltene Butter ist vollkommen rein und von blendend weisser Farbe.

Da ich bei sämmtlichen auf die eben angeführte Art behandelten fetten Oelen bemerkt hatte, dass dieselben beim Verdampfen des Aethers von viel hellerer Färbung als sie ursprünglich angewandt worden, einige sogar ganz wasserhell wieder erhalten wurden, so versuchte ich auf diesem Wege ein allgemeines

II. Verfahren die fetten Oele zu entfärben zu erlangen. Der Zweck wurde bei mehrern derselben vollkommen erreicht. Man verfährt dabei am besten auf folgende Art:

Das Oel wird mit Wasser, welchem durch irgend ein Verbindungsmittel, z. B. Gummi oder Stärkekleister die gehörige Consistenz gegeben wurde, zu Emulsion angerührt, diese Emulsion mit gröblichem Kohlenpulver von der oben angegebenen Beschaffenheit gut durchgearbeitet. Auf 1 Th. Oel nimmt man ungefähr 2 Th. Kohlenpulver. Die teigartige Masse lässt man nun in einer Temperatur, die 100° nicht übersteigt, vollkommen austrocknen und zieht nachher das Oel in der Kälte in einem Verdrängungsapparate mit Aether aus. Dieser Auszug wird hierauf, nachdem sich das zuweilen beim Ausziehen mit durchgegangene Kohlenpulver zu Boden gesetzt hat, in eine Retorte gebracht und der Aether im Wasserbade abdestillirt.

Olivenöl und Nussöl wurden auf diese Weise vollkommen entfärbt.

Man könnte der Meinung sein, die Kohle wirke hier direkt auf das Oel entfärbend ein, so wie dieselbe in bekannter Weise viele wässerigen Flüssigkeiten klärt. Dieses verhält sich jedoch nicht so. Oele mit Kohle wochenlang hingestellt, erlitten nicht die geringste Entfärbung, selbst nicht, als sie in Aether gelöst mit Kohlen digerirt wurden. Die Gegenwart des in der Emulsion enthaltenen Wassers scheint die Wirkung erst zu vermitteln. Wahrscheinlich wird durch die Emulsionbereitung der Färbestoff, welcher dem Oele selbst nicht angehört, vom Wasser aufgenommen und hierauf von der Kohle absorbirt.

Die Wirkung dürfte eine ähnliche sein wie bei dem Verfahren, welches die Maler anwenden, um Oele zu bleichen, und welches darin besteht, dieselben mit ihrem gleichen Volumen Wasser gehörig durchzuschütteln und das Gemenge der Sonne auszusetzen. Das Wasser, welches sich bald wieder vom Oel abtrennt, erscheint alsdann getrübt, oft mit schleimigen Flocken gemengt. Die Operation wird wochenlange unter öfterm Erneuern des Wassers wiederholt, bis dieses nicht mehr getrübt wird und das Oel wasserhell erscheint.

Wesentlich scheint bei obigem Verfahren das gänzliche Austrocknen der mit der Emulsion angerührten Kohle zu sein. Zieht man nämlich das Oel früher mit Aether aus, so erhält man es es mit seiner ursprünglichen Farbe wieder.

Endlich ist noch zu bemerken, dass durch diese Behandlung die austrocknenden Oele eine sehr merkliche Verdickung erleiden. So erhält man das Nussöl von fast butterartiger Cosistenz. Auch hievon dürfte eine Anwendung zu machen sein.

III. Neuere Beobachtungen über die Darstellung des Mangans.

Unter den beiden Reductionsmethoden des Mangans, welche ich in meiner frühern Mittheilung beschrieb *), verdient ohne Zweifel die letztere, nämlich diejenige durch Reduction des Chlormangans mittelst Natrium, in praktischer Hinsicht den Vorzug.

Eine genaue Beschreibung des Verfahrens, welches sich seither durch die Erfahrung hinlänglich erprobt zu haben scheint, findet sich in Dinglers polytechn. Journal,

---

*) Mittheilungen, Nr. 394.

Oktober 1857. Es dürfte daher überflüssig sein, sie hier zu wiederholen.

In Folge dieser Bekanntmachung erhielt ich mehrere Mittheilungen über diesen Gegenstand, unter denen eine eine besondere Beachtung verdient.

Prof. Wöhler bemerkte, dass eine Probe des ihm übersandten Metalles beim Auflösen in Salzsäure eine nicht unbedeutende Menge eines weisslichen Rückstandes lieferte, den er für das kürzlich von ihm entdeckte Siliciumoxydhydrat $Si_2 O_3 + 2HO$ erkannte. Er glaubte hieraus zu schliessen, dass das nach der von mir beschriebenen Methode dargestellte Metall eine Verbindung von Mangan mit Silicium sei, und vielleicht die grössere Schmelzbarkeit desselben, als diejenige des bisher bekannten, in dieser Beimischung begründet sein könnte.

Nachdem ich mich von der Richtigkeit der Beobachtung dieses ausgezeichneten Naturforschers überzeugt hatte, boten sich zur Aufklärung dieses Verhaltens zwei Fragen dar.

1) Ist der Siliciumgehalt eine nothwendige Folge der angewandten Darstellungsmethode, und somit das erhaltene Metall nothwendigerweise Siliciummangan, oder findet sich das Silicium in demselben nur als zufälliger Nebenbestandtheil?

2) Kann durch irgend ein Mittel der Siliciumgehalt des Mangans künstlich vermehrt oder vermindert oder gänzlich entfernt werden?

Was die erstere Frage anbelangt, so zeigte es sich sogleich durch Untersuchung von 12 Proben, die von verschiedenen Darstellungen herrührten, dass dieser Gehalt sehr veränderlich ist. 1 Gramm (von jeder Probe) hinterliess beim Auflösen in Salzsäure 0,016—0,068 jenes Oxydes. Bei einigen erschien der Rückstand mehr

schmutzig bräunlichgrau, dem amorphen Silicium ähnlich. Es war dieses besonders bei denjenigen der Fall, wo seine Menge gering war. Da wo sich ein grösserer Rückstand zeigte, ging, wie auch Wöhler beobachtet hatte, die Auflösung des Metalles schwieriger vor sich, indem das weisse Oxyd die noch ungelösten Metallstückchen einhüllte. Erst nach öfterem Zerdrücken und fortgesetzter Einwirkung gelang es dasselbe vollständig aufzulösen.

Ich versuchte nun den Silicumgehalt künstlich zu vergrössern, vorzüglich in der Absicht, zu erfahren, ob durch eine solche Vermehrung dieses Bestandtheiles das Metall wesentliche Veränderung seiner Eigenschaften erleiden würde. Es gelang dieses sowohl durch Zusatz von etwas Fluorsiliciumkalium bei der Reduction als durch Zusatz von Kieselerde beim Umschmelzen des Metalles mit Kochsalz. Durch diese beiden Mittel wurde der Siliciumgehalt soweit vermehrt, dass der Rückstand von 1 Gramm 0,194 betrug. Dieses gibt, wenn man ihn als $Si_2\,0_3 + 2\,H\,0$ berechnet, 9,86 p. c. Silicium in der Verbindung.

Viel schwieriger als die Vermehrung des Siliciumgehaltes zeigte sich die Verminderung und die gänzliche Beseitigung desselben. Es war dieses wohl zu erwarten, wenn man bedenkt, dass alle diese Arbeiten in irdenen Tiegeln bei Weissglühhitze vorgenommen werden müssen, wo sowohl beim Umschmelzen des Metalles als vorzüglich bei der Reduction selbst sich Silicium aus dem Tiegel oder aus dem zugesetzten Flussspath einmengen kann *).

---

*) Ich versuchte eine Reduction des Chlormangans ohne Zusatz von Flussspath, indem ich statt dieses letztern Kochsalz nahm. Der erhaltene Regulus war gleichwol siliciumhaltig.

Viele Versuche mit Anwendung verschiedenartiger (irdenen und Porzellan —) Tiegeln gaben keine befriedigende Resultate. Eben so wenig führte das Auskleiden der Tiegel mit Kohle zum Ziele, indem diese sich in der Weissglühhitze durch die Einwirkung der geschmolzenen Salzmasse von dem Tiegel ablöst und das Metall dennoch mit diesem in Berührung kommt. Kohle schien es dabei nicht aufzunehmen.

Am besten gelang es auf folgende Art:

Das reducirte Metall wird in einen gut gehärteten Stahlmörser *) zu gröblichem Pulver zerstossen. Alsdann mengt man es mit seinem doppelten Gewichte wasserfreien Kochsalzes, welchem 1 p. c. chlorsaures Kali zugesetzt worden, und schmelzt es bei Weissglühhitze, die man nicht länger, als nöthig ist, d. h. 8 — 10 Minuten, einwirken lässt. Durch das chlorsaure Kali wird die geringe Menge Silicium oxydirt und geht alsdann in die Salzschlacke ein.

Auf diese Art gelingt es leicht, den Siliciumgehalt auf ein Minimum, etwa $^1/_{1000}$, vielleicht noch weniger zu reduciren. Hiemit wird man sich einstweilen begnügen müssen, bis man Tiegel hat, die kein Silicium abgeben können.

Im Uebrigen habe ich nicht bemerkt, dass die Eigenschaften des Mangans durch diese Beimischung (wenigstens in den beobachteten Gränzen) wesentlich abgeändert würden. Farbe, Schmelzbarkeit, Härte und Glanz blieben bei den verschiedenen Proben so ziemlich die nämlichen

*) Hat man keinen sehr harten Mörser, so kann man sich dadurch behelfen, dass man zwei kleine gut gehärtete Stahlplättchen von $^1/_4$ Zoll Dicke in den Mörser legt und die Metallstücke zwischen denselben zerschlägt. — Der Mörser selbst kann alsdann ein eiserner sein.