Über die Bestimmung und Beurteilung des Schmutzgehaltes der Milch.

Von

G. Fendler und O. Kuhn.

Mitteilung aus dem Untersuchungsamt der Stadt Berlin.

[Eingegangen am 9. März 1909.]

Der Anregung Renk's¹⁾ war es in erster Linie zu verdanken, daß die mit der Überwachung des Lebensmittelverkehrs betrauten Organe auch dem Sauberkeitszustande der Milch ihre Aufmerksamkeit zuwendeten. Es herrscht jedoch noch heute recht wenig Klarheit darüber, welche Verfahren anzuwenden sind, um den Verschmutzungsgrad der Milch festzustellen und, vor allen Dingen, welche Grundsätze bei der Beurteilung ihres Sauberkeitszustandes Platz zu greifen haben.

Eine Idealmilch wäre frei von Verunreinigungen jeglicher Art; da eine solche sich jedoch praktisch nicht immer gewinnen läßt, so müssen wir uns damit abfinden, daß fast jede Handelsmilch sogenannten „Milchschmutz“ enthält. Der Milchschmutz besteht, wie schon von anderer Seite festgestellt wurde, und wie wir bestätigen können, in der Hauptsache aus Kuhkot, welchem Staubteilchen, Kuhhaare u. a. beige-mengt sind. Je sorgfältiger die Milch gewonnen und behandelt wurde, um so geringer ist naturgemäß ihr Schmutzgehalt. Der Milchschmutz stellt somit nicht nur eine in höchstem Grade unappetitliche Beigabe dar, sondern seine Menge bildet auch einen Maßstab für die mehr oder minder sorgfältige Behandlung, welche die Milch durch-gemacht hat.

Grobsinnlich wahrnehmbar sind nur die unlöslichen Bestandteile des in die Milch gelangten Kuhkotes. Diese allein sind es, welche uns auf Grund ihrer Menge eine Beurteilung gestatten. Sie machen nach Lührig und Wiedemann²⁾ etwa 10⁰/o des frischen Kuhkotes aus. Sind sie nur in sehr geringer Menge vorhanden, so bleiben sie zunächst in der Milch suspendiert und setzen sich erst bei längerem Stehen oder beim Zentrifugieren ab. Größere Schmutzmengen machen sich schon nach kurzem Stehen der Milch als Bodensatz bemerkbar. Dementsprechend besteht die primitivste Milchschmutzprobe darin, daß man die Milch einige Zeit ruhig stehen läßt und beobachtet, ob sich hierbei ein sichtbarer Bodensatz bildet. Renk verlangt, die Kuhmilch müsse in einem solchen Zustande der Reinheit auf den Markt gebracht werden, daß bei zweistündigem Stehen eines Liters Milch in einem Gefäße mit durch-sichtigem Boden ein Bodensatz nicht beobachtet werden kann. Ähnliche Forderungen sind auch von anderer Seite aufgestellt worden; so darf nach einer Münchener ortspolizeilichen Vorschrift ein Viertel-Liter Milch bei einstündigem Stehen in einer Glasflasche mit ebenem Boden einen sichtbaren Bodensatz nicht abscheiden. Nach der Ministerialverordnung betr. den Verkehr mit Kuhmilch für

¹⁾ Münch. med. Wochenschr. 1891, 99 u. 124.

²⁾ Bericht des Chemischen Untersuchungsamtes Chemnitz 1903, 33; diese Zeitschrift 1904, 8, 204.

das Großherzogtum Sachsen vom 21. Dezember 1904 ist solche Milch vom Verkehr auszuschließen, welche „Milchschmutz in dem Maße enthält, daß sich bei dem einstündigen Stehen eines halben Liters Milch in einem hellen Glasgefäße ein Bodensatz zeigt“¹⁾. Die Stockholmer Polizeiverordnung²⁾ verlangt, daß 1 Liter Milch während einer Stunde keinen sichtbaren Bodensatz bildet. Nach H. Weigmann³⁾ genügt es, um sich über den Grad des Schmutzgehaltes der Milch ein ungefähres Urteil zu bilden, wenn man eine Menge von $\frac{1}{2}$ Liter $\frac{1}{2}$ Stunde stehen läßt und feststellt, ob sich ein Bodensatz gebildet hat. Auf einer Versammlung des Bundes deutscher Nahrungsmittelfabrikanten und Händler wurde beschlossen, eine Milch als verschmutzt zu beanstanden, wenn ein $\frac{1}{2}$ Liter bei $\frac{1}{2}$ -stündigem Stehen einen Bodensatz liefert⁴⁾.

Diese scheinbar so rohe Probe liefert, um einen Teil der Ergebnisse unserer Arbeit vorwegzunehmen, recht brauchbare Ergebnisse. Trotzdem sind infolge des begreiflichen Bestrebens, den Beobachtungsbefund zahlenmäßig oder in anderer überzeugender Weise zum Ausdruck zu bringen, eine ganze Anzahl Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Milchschmutzes ausgearbeitet worden. Diese Verfahren lassen sich in colorimetrische, gewichtsanalytische und maßanalytische einteilen.

Colorimetrische Verfahren.

Als „colorimetrische“ bezeichnen wir diejenigen Verfahren der Milchschmutzbestimmung, welche darauf beruhen, daß man eine bestimmte Milchmenge durch eine Wattescheibe von bestimmter Filtrierfläche gießt und den auf der Watte zurückbleibenden Schmutzfleck mit Standardmustern vergleicht. Zur bequemen Ausführung dieses Verfahrens sind verschiedene Apparate konstruiert worden. Geprüft haben wir den Milchschmutzprober nach Prof. Henkel, den Gerber'schen Apparat und den Milchschmutzprüfer nach Bernstein. Von diesen besitzt der erstgenannte eine zu große Filtrierfläche, das Schmutzbild ist infolgedessen nicht deutlich genug. Dagegen ist die Filtrierfläche des sonst sehr einfachen Gerber'schen Apparates⁵⁾ zu klein, sodaß die Milch, selbst wenn man sie auf 30—35° erwärmt, öfters sehr langsam, unter Umständen gar nicht durchläuft. Der Bernstein'sche Milchschmutzprüfer⁶⁾ bewährte sich besser; die Filtrierfläche besitzt die geeignete Größe, um ein brauchbares Schmutzbild zu liefern und auch in den meisten Fällen (nicht immer) genügend schnelles Filtrieren zu gewährleisten. Trotzdem können wir diesem Verfahren nur eine geringe Bedeutung zuerkennen. Die Beurteilung des Schmutzbildes hängt zu sehr von dem individuellen Ermessen des Beobachters ab;

¹⁾ Diese Zeitschrift 1905, 9, 632.

²⁾ Milchwirtschaftl. Zentralblatt 1908, 4, 526.

³⁾ Vorschläge des Ausschusses der Freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker zur Änderung des Abschnittes „Milch und Molkereinebenerzeugnisse der „Vereinbarungen“; diese Zeitschrift 1907, 14, 71.

⁴⁾ Chem.-Ztg. 1908, 32, 1034. Vergl. ferner „Übersicht über die Jahresberichte der öffentlichen Anstalten zur technischen Untersuchung von Nahrungs- und Genußmitteln im Deutschen Reich für das Jahr 1904 S. 58 (Aschersleben) u. S. 68 (Plauen).

⁵⁾ Dr. N. Gerber's Milch-Schmutzproben. II. Aufl. 1908.

⁶⁾ Molkerei-Zeitung Berlin 1904, 14, 541; Chem.-Ztg. 1906, 30, 441; Milch-Ztg. 1906, 35, 184.

eine Grenze für den Schmutzgehalt läßt sich nicht aufstellen. Vergleiche mit Standardproben führten nicht zum Ziel, denn die Farbe des Schmutzbildes hängt nicht allein von der Menge, sondern auch von der geringeren oder größeren Feinheit und der wechselnden Farbe des Milchschatzes ab. Hierzu kommt, daß die Wattescheiben auch keineswegs sämtlichen Schmutz zurückhalten. Filtrate von verschmutzter Milch gaben auch bei der zweiten Filtration noch deutliche Schmutzbilder.

Gewichts- und maßanalytische Verfahren.

Die Besprechung der gewichts- und maßanalytischen Verfahren der Milchschatzbestimmung kann nicht gut getrennt erfolgen, da diese vielfach kombiniert angewendet werden.

Renk gab als erster eine gewichtsanalytische Bestimmung an; seine Arbeitsweise ist die folgende: 1 l Milch läßt man in einem Meßcylinder von 1 l Fassungsvermögen 2 Stunden absetzen, worauf die Milch bis auf etwa 30 ccm vom Bodensatz abgehebert wird. Den Rückstand verdünnt man mit Wasser auf 1 l, läßt eine Stunde stehen, hebert wieder ab u. s. w. und wiederholt diese Behandlung so oft, bis die ganze Schmutzmenge sich in reinem Wasser befindet. Der Schmutz wird sodann auf gewogenem Filter gesammelt, getrocknet und zur Wägung gebracht. Renk fand nach diesem Verfahren (im Jahre 1891) in 30 Proben Hallenser Marktmilch 2,9—72,5 mg, im Durchschnitt 14,92 mg Schmutz im Liter; Berliner Milch enthielt im Mittel von 12 Proben 10,3 mg (Höchstmenge 50 mg), Münchener Milch durchschnittlich 9,0 mg (Höchstmenge 27,9 mg), Leipziger Milch im Mittel von 16 Proben 3,8 mg (Höchstmenge 11,5 mg).

Das Renk'sche Verfahren ist vielfach abgeändert worden. W. Bersch¹⁾ läßt 1 l durch Zusatz einiger Tropfen Formalin konservierter und mit $\frac{1}{2}$ l Wasser verdünnter Milch 24 Stunden absetzen, dann wird abgehebert, der Rest mit Wasser verdünnt, absitzen gelassen, wiederum abgehebert und dies etwa 8—10-mal wiederholt. Der Schmutz wird auf einem Witt'schen Filter gewogen.

Späth läßt die Milch in dem nach seinen Angaben konstruierten Sedimentierglas (mit ausgehöhltem Hahn zur Aufnahme des Sediments) absetzen. Derartige Sedimentiergläser von 1 l Inhalt benutzte auch das Hamburger Hygienische Institut²⁾ zur Kontrolle des Schmutzgehaltes der Hamburger Marktmilch. Von 161 wahllos entnommenen Proben enthielten 0—5 mg Schmutz im Liter 20,5%, 5,1—10 mg 42,2%, 10,1—15 mg 16,8%, 15,1—20 mg 13%; der Rest enthielt 25—45 mg.

Stutzer³⁾ benutzt eine Milchflasche, welche mittels Gummischlauches mit einem starken Reagensglase verschlossen ist. Die Flasche enthält 1 l Milch; sie wird umgekehrt 1—2 Stunden stehen gelassen, sodaß der Schmutz sich in dem Reagensglase ansammeln kann. Nachdem man nun den Gummischlauch mit dem Quetschhahn verschlossen hat, stellt man die Flasche aufrecht, nimmt Reagensglas nebst Gummischlauch ab, gießt seinen Inhalt in ein Becherglas und behandelt in der von Renk

¹⁾ Zeitschr. landw. Versuchsw. in Österr. 1898, 1, 245—247; diese Zeitschr. 1898, 1, 653.

²⁾ IV. Bericht des Hygienischen Instituts über die Nahrungsmittelkontrolle in Hamburg in den Jahren 1900, 1901 und 1902. Hamburg 1903. S. 22—25.

³⁾ Vierteljahresschrift über die Fortschritte auf dem Gebiete der Chemie der Nahrungsmittel 1895, 10, 168. (Nähere Beschreibung siehe auch diese Zeitschrift 1900, 3, 320.)

angegebenen Weise weiter. Nach der Angabe von P. Bohrisch und A. Beythien¹⁾ wird der auf dem Filter gesammelte Schmutz nach dem Auswaschen mit Wasser noch mit Alkohol und Äther behandelt, eine Behandlung, die uns zur Entfernung anhaftenden Fettes unbedingt notwendig erscheint. Bohrisch und Beythien fanden nach dieser Methode in der Dresdener Marktmilch selten einen höheren Schmutzgehalt als 10 mg im Liter.

Gerber²⁾ hat den Stutzer'schen Apparat in der Weise abgeändert, daß er an Stelle der Literflasche eine Halbliterflasche mit abgesprengtem Boden verwendet und das Reagensrohr durch einen „Schmutzfänger“ ersetzt, d. i. ein am unteren Ende stark verjüngtes und mit Einteilung versehenes Rohr, in welchem die Menge des Schmutzes seinem Volumen nach geschätzt werden soll. Man läßt nach Gerber's Vorschrift die Milch etwa 12 Stunden absetzen, worauf man die Höhe des Schmutzvolumens abliest. „Man kann den Bodensatz aber auch leicht mit kleinen Mengen Wasser von der Milch befreien und hierauf in irgend einer Zentrifuge ausschleudern, wobei man den verjüngten Teil der Schmutzfänger zum Schutz in durchbohrten Korkpfropfen in die Hülse steckt und dann einige Minuten zentrifugiert, wobei der Schmutz etc. scharf abgeschieden und geschätzt werden kann.“ Zur gewichtsanalytischen Bestimmung läßt Gerber den Schmutz in den vorher gewogenen Schmutzfängern mehrmals dekantieren und alsdann zentrifugieren, worauf das Wasser mittels einer Pipette abgehebert wird; nun trocknet man bei 100° bis zur Gewichtskonstanz. Der so gefundene Schmutzgehalt sollte nach Gerber 0,10 g (!) im Liter nie erreichen.

Das Renk'sche Originalverfahren sowohl als seine im vorhergehenden beschriebenen Abänderungen schließen eine Reihe nicht unbedeutender Fehlerquellen ein. Nach R. Eichloff³⁾ findet ein vollständiges Absitzen des Schmutzes im Stutzer'schen Apparat erst im Laufe von 3 Tagen statt. Kleine Verluste sind beim Abhebern und Dekantieren nicht zu vermeiden⁴⁾. Es ist ferner fast unvermeidlich, daß Caseingerinnsel, welches sich absetzt, als „Schmutz“ mitgewogen wird⁵⁾. Ein großer Übelstand, den wir nicht nur bei unseren Versuchen beobachteten, sondern der auch von anderer Seite unangenehm empfunden wurde^{4) 5)}, besteht ferner darin, daß die Verwendung gewogener Filter infolge ihrer hygroskopischen Beschaffenheit die genaue Wägung von Bruchteilen eines Milligrammes nicht zuläßt.

Verschiedene Autoren haben einzelne oder mehrere dieser Übelstände abzustellen versucht. Eichloff³⁾ zentrifugiert 300 ccm Milch, verteilt auf 8 Reagensgläser, 5 Minuten lang bei 2000 Touren; die erhaltenen Sedimente werden in einem Röhrchen vereinigt und wieder zentrifugiert. Man sammelt den Schmutz auf einem gewogenen Asbestfilter (Asbeströhrchen), wäscht mit Wasser nach, trocknet und wägt. Bohrisch und Beythien⁵⁾ dekantieren den im Stutzer'schen Apparat abgesetzten Schmutz in Bechergläsern nacheinander mit Wasser, Alkohol und Äther, worauf sie ihn mit Alkohol in gewogene Porzellantiegel spülen; nach dem Verdunsten des Alkohols wird getrocknet und gewogen. Dieselben Verfasser schlagen vor, das Mitwägen von Casein dadurch zu vermeiden, daß man anstatt mit reinem Wasser, einige Male mit ammoniak-

¹⁾ Diese Zeitschrift 1900, 3, 319.

²⁾ Dr. N. Gerber's Milch-Schmutzproben. II. Aufl. 1908.

³⁾ Diese Zeitschrift 1898, 1, 678.

⁴⁾ Vergl. Große-Bohle, diese Zeitschrift 1907, 14, 81.

⁵⁾ Vergl. P. Bohrisch und A. Beythien, diese Zeitschrift 1900, 3, 331.

haltigem Wasser dekantiert, wodurch das Casein gelöst wird. Lührig und Wiedemann¹⁾ lassen im Gerber'schen Apparat absetzen, dekantieren dann im Becherglase mit Wasser, Alkohol und Äther, spülen in eine gewogene Platinschale, trocknen und wägen. Große-Bohle²⁾ verfährt ähnlich, schaltet aber noch die von Bohrisch und Beythien vorgeschlagene Ammoniakbehandlung ein.

Eine andere Gruppe von Milchschnutzbestimmungsverfahren beruht darauf, daß die Milch ohne vorheriges Absetzenlassen direkt filtriert und der auf dem Filter verbleibende Rückstand zur Wägung gebracht wird. J. Klein³⁾ benutzt zum Filtrieren getrocknete und gewogene Wattescheiben; ebenso verfährt Gerber⁴⁾ unter Verwendung seines obenerwähnten Wattescheibenapparates. M. Balló⁵⁾ benutzt Filter aus Müllergaze, wäscht den auf diesen gesammelten Schmutz mit Wasser, Alkohol und Äther, trocknet ihn entweder auf dem Filter selbst oder führt ihn in ein gewogenes Gefäß über. — Diese Methoden können wohl keinen Anspruch auf Genauigkeit machen; feine Schmutzteile werden durch Watte und Gaze stets hindurchgehen; die Wägung minimaler Substanzmengen auf Wattefiltern ist noch mißlicher als diejenige auf Papierfiltern.

Weller⁶⁾ benutzt zum Filtrieren der Milch Papierfilter. Er verfährt folgendermaßen: 50–100 ccm Milch werden mit der gleichen Menge heißem destilliertem Wasser verdünnt, die Flüssigkeit wird durch ein gewogenes Filter mit Hilfe einer Saugpumpe filtriert und der auf dem Filter gesammelte Milchschnutz nach dem Auswaschen und Trocknen gewogen. Zur Filtration wird ein Glastrichter von mittlerer Größe und eine Siebplatte aus Porzellan benutzt, auf deren Oberfläche ein gewogenes Filter von nicht zu dünnem, gutem Filtrierpapier luftdicht aufgedrückt wird.

Weller suchte die Genauigkeit dieser Methode zu erweisen, indem er verdünnte und filtrierte (!) Milch mit bekannten Mengen Sand versetzte, worauf er die Milch in beschriebener Weise von neuem filtrierte und den auf dem Filter gesammelten Sand zur Wägung brachte. Da er die zugesetzte Sandmenge wiederfand, nahm er an, daß die Methode „sehr genaue Ergebnisse“ liefere. Tatsächlich werden jedoch viel zu hohe Ergebnisse erhalten. Auf dem Filter verbleiben neben dem Milchschnutz auch Fett und Eiweißstoffe. Da Weller ein Waschen mit Alkohol und Äther nicht vorschreibt, wird das Fett nicht entfernt, ebensowenig wie eine Entfernung von Casein durch Ammoniak von ihm vorgesehen ist. Dementsprechend sind auch die Schmutzmengen, welche Weller in 28 Milchproben gefunden hat, enorm hohe; sie schwanken zwischen 20 und 320 (!) mg im Liter; 26 der Proben enthielten mehr als 50 mg, 11 mehr als 100 mg, 3 mehr als 200 mg im Liter. Solche Schmutzmengen sind für Handelsmilch direkt unmöglich.

Wir untersuchten eine Handelsmilch nach dem Weller'schen Verfahren, welche zunächst zweimal durch das Wattefilter des Bernstein'schen Milchschnutzprüfers gegossen worden war, also fast frei von Schmutz sein mußte. Trotzdem wurden nach Weller 160 mg „Schmutz“ im Liter gefunden. Bemerkt sei, daß das Filter, durch welches die Milch filtriert worden war, rein weiß aussah und nicht eine Spur von

¹⁾ Bericht des Chemischen Untersuchungsamtes Chemnitz 1903, 33; diese Zeitschrift 1904, 8, 204.

²⁾ Vergl. Große-Bohle, diese Zeitschrift 1907, 14, 81.

³⁾ Milchwirtschaftl. Zentralblatt 1905, 1, 305–307; diese Zeitschrift 1906, 12, 245.

⁴⁾ Dr. N. Gerber's Milchschnutzproben. II. Aufl. 1908.

⁵⁾ Österr. Chem.-Ztg. 1904, 7, 101; diese Zeitschrift 1905, 9, 158.

⁶⁾ Diese Zeitschrift 1905, 10, 591.

Schmutz erkennen ließ. Zum Beweise der Unzuverlässigkeit des Weller'schen Verfahrens wurden ferner die folgenden Versuche ausgeführt:

Je 50 bzw. 100 ccm Handelsmilch, welche wir teilweise durch Zusatz von geschlammtem und gesiebttem Kuhkot künstlich verschmutzt hatten, wurden a) nach dem Weller'schen Originalverfahren, b) nach demselben Verfahren, jedoch unter Auswaschen des Filterinhaltes mit Wasser, Alkohol und Äther, c) nach dem Weller'schen Verfahren, jedoch unter Auswaschen des Filterinhaltes mit Wasser, Ammoniak, Alkohol und Äther untersucht. Die Ergebnisse waren folgende:

Tabelle I.

No.	Bezeichnung der Proben	Milligramm Schmutz im Liter		
		a) Nach Weller's Originalverfahren	b) Nach der Be- handlung mit Alko- hol und Äther	c) Nach der Behand- lung mit Alkohol, Äther und Ammoniak
1	Handelsmilch durch Zusatz von Kuhkot verschmutzt	702	314	208
2	Handelsmilch	219	107	46
3	Dieselbe Milch, durch Zu- satz von Kuhkot ver- schmutzt	452	198	184
4	Handelsmilch	366	114	96
5	Dieselbe Milch, durch Zu- satz von Kuhkot ver- schmutzt	418	196	194

Wie ein Vergleich der Spalten a und b der Tabelle I zeigt, tritt durch die Behandlung mit Alkohol und Äther eine ganz wesentliche Verminderung der scheinbaren Schmutzmenge ein, da bei dem Filtrieren der Milch naturgemäß etwas Fett auf dem Filter verbleibt. Die Behandlung mit Ammoniak bewirkt eine weitere Abnahme. Es sei jedoch besonders betont, daß auch die Behandlung des Schmutzes mit Ammoniak auf dem Filter nicht genügt, um das beigemenzte Casein vollständig und in stets gleichmäßiger Weise (vergl. z. B. die Versuche No. 4 und 5) herauszulösen. Zu diesem Zweck ist ein längeres Schütteln des fein verteilten Schmutzes mit Ammoniak notwendig, in der Weise, wie wir es weiter unten angeben werden. Tatsächlich entsprechen die in Spalte c aufgeführten Schmutzmengen noch nicht den wahren Verhältnissen; sie sind noch viel zu hoch. Der wirkliche Schmutzgehalt betrug, nach dem weiter unten von uns angegebenen gewichtsanalytischen Verfahren bestimmt, bei No. 1 = 65 mg, bei No. 2 = 13 mg, bei No. 3 = 106 mg und bei No. 5 = 52 mg.

Es könnte der Einwand erhoben werden, daß die Gewichtsabnahme nach der Behandlung mit Ammoniak, Alkohol und Äther auf eine Auslaugung des Kuhkotes selbst zurückzuführen sei. Aus den nachfolgend beschriebenen Versuchen geht hervor, daß dies nicht der Fall ist. Von 2 verschiedenen Sorten gesiebttem und geschlammtem Kuhkot wurden wässrige Anschüttelungen hergestellt. Je 100 ccm

dieser jeweils gut durchgemischten Anschüttelungen wurden durch einen gewogenen Neubauer-Tiegel (Platin-Gooch-Tiegel mit Platinschwamm als Filtriermaterial) filtriert. Der Filtrerrückstand wurde nach dem Waschen mit Wasser, bzw. mit Wasser, Alkohol und Äther, bzw. nach dem $\frac{1}{2}$ -ständigen Digerieren mit 10 %-igem Ammoniak und darauffolgendem Waschen mit Wasser, Alkohol und Äther getrocknet und gewogen. Es wurden so folgende Ergebnisse erhalten:

Tabelle II.

Bezeichnung	Filtrerrückstand aus 100 ccm Aufschwemmung nach dem Waschen mit Wasser	Desgl. nach dem Waschen mit Wasser, Alkohol und Äther	Desgl. nach dem Digerieren mit Ammoniak, Waschen mit Wasser, Alkohol und Äther
Kuhkot Nr. 1	0,0233 g	0,0232 g	0,0233 g
Kuhkot Nr. 2	a) 0,0147 g; b) 0,0143 g	0,0142 g	0,0143 g

In dem Bestreben, die langwierige gewichtsanalytische Bestimmung zu umgehen, haben verschiedene Autoren vorgeschlagen, die Schmutzbestimmung auf eine Messung des Schmutzvolumens zu beschränken oder wenigstens dieses Verfahren zur Auslese zu benutzen. Der Schmutzfänger des Gerber'schen Sedimentierapparates ist, wie bereits oben erwähnt wurde, zu diesem Zweck mit einer Skala versehen. Nach Lührig und Wiedemann gestattet die Höhe der Schmutzschicht im graduieren Sedimentiergläschen eine annähernde Schätzung, ob der Gehalt von 10 mg erreicht ist oder nicht. Große-Bohle fand, daß die Gewichtsmenge des trockenen Schmutzes dem Volumen des Bodensatzes im Gerber'schen Apparate ungefähr proportional ist, wenigstens bei Milch mit einem Schmutzgehalt von 10 mg und etwas darüber. Nach seinen Beobachtungen setzt Milch mit 10 mg Schmutz im Liter bei Anwendung von $\frac{1}{2}$ l im Gerber'schen Schmutzfänger etwa $\frac{1}{10}$ ccm (Teilstrich 1 der Skala), Milch mit 5 mg Schmutz im Liter etwa $\frac{1}{20}$ ccm (Teilstrich 0,5 der Skala) Bodensatz in 24 Stunden ab. — Lührig und Wiedemann ließen im Gerber'schen Apparat Aufschwemmungen von Kuhkot absetzen und fanden folgende Verhältnisse.

Gewicht der trockenen Sedimente:	31,9 mg	10,3 mg	6,6 mg	8,8 mg	6,5 mg
Höhe der Sedimente, gemessen nach					
Teilstreichen der Gerberschen	über 6,0	2,7	1,7	1,8	1,0
Sedimentiergläschen					

Um diese Angaben nachzuprüfen, verfahren wir derart, daß wir je 500 ccm Milch, welcher wechselnde Mengen geschlämmten und gesiebten Kuhkotes verschiedener Herkunft zugesetzt waren, 24 Stunden im Gerber'schen Apparat absetzen ließen. Nachdem das Volumen des Sediments abgelesen war, wurde seine Menge gewichtsanalytisch nach dem von uns weiter unten angegebenen Verfahren bestimmt. Es wurde gefunden:

Teilstriche des Gerberschen Schmutzfängers	0,15	0,25	0,50	1,20	2,00	3,50
Gewicht des Schmutzes	1,4	2,7	6,1	12,0	16,0	22,7 mg

Außerdem wurden 5 Milchproben des Handels in gleicher Weise untersucht; diese waren nicht künstlich verschmutzt, No. 3—5 bestanden jedoch aus den letzten Resten des Inhaltes von Verkaufsgefäßen und enthielten infolgedessen viel Schmutz.

	Handelsmilch		Reste aus Milchverkaufs- gefäßen		
	1	2	3	4	5
Teilstriche des Gerberschen Schmutzfängers	0,15	0,20	2,3	4,0	1,2
Gewicht des Schmutzes	0,6	0,8	21,0	38,2	12,0 mg

Demnach stimmen die von uns gefundenen Werte nicht mit der Annahme von Große-Bohle überein, daß Milch mit 10 mg Schmutz im Liter in dem $\frac{1}{2}$ Liter fassenden Gerber'schen Apparat etwa 0,1 ccm (Teilstrich 1 der Skala) absetzt. Unsere Zahlen würden eher dafür sprechen, daß Milch mit 10 mg Schmutz im Liter etwa 0,05 ccm (Teilstrich 0,5 der Skala) im Gerber'schen Apparat absetzt; doch kommen auch hiervon beträchtliche Abweichungen vor. — Bemerkt sei, daß die Teilung an den von uns benutzten Gerber'schen Original-Apparaten anscheinend eine willkürliche ist; 5 Teilstriche entsprechen 0,6 ccm.

Unsere Versuche ergaben im übrigen, daß sich im Gerber'schen Apparat die Hauptmenge des sedimentierbaren Schmutzes innerhalb einer Stunde abscheidet, eine nennenswerte Vermehrung des Schmutzvolumens konnte nach 2, 5 und selbst 24 Stunden nicht beobachtet werden. Beträchtliche Mengen feiner Schmutzteile bleiben aber selbst nach dieser Zeit in Suspension, wie wir uns durch Zentrifugieren der nach 24-stündigem Absetzen über dem Sediment befindlichen Milch überzeugen konnten. Dieser Umstand fällt bei Milchproben mit verhältnismäßig geringem Schmutzgehalt besonders ins Gewicht. Um dies zu erweisen, bestimmten wir in den oben mit 1—5 bezeichneten Proben auch den Gesamt-Schmutzgehalt gewichtsanalytisch durch Zentrifugieren nach dem weiter unten beschriebenen Verfahren. Es wurden für 1 Liter gefunden:

	Probe 1	2	3	4	5
Schmutz im Liter	8,0	10,5	56,5	97,5	29,0 mg
Im Gerberschen Schmutzfänger abgesetzt im Liter	1,2	1,6	42,0	76,4	24,0 „

Das im Gerber'schen Apparat abgelesene Schmutzvolumen läßt mithin keinen Schluß auf die wirklich vorhandene Schmutzmenge zu.

W. Thörner¹⁾ mißt das Schmutzvolumen in graduierten Zentrifugenröhren. Er verfährt folgendermaßen: Mit der gut durchgeschüttelten Milch werden Zentrifugenröhrchen bis zur Marke am Halse (genau 50 ccm) gefüllt. Dann werden diese Gefäße mittels Holzformen in die Schleuderröhren einer Zentrifuge gesetzt und 4 Minuten mit einer Geschwindigkeit von etwa 2000 Touren in der Minute geschleudert. Der Milchschatz hat sich dann in dem unten stark verjüngten Teil des Röhrchens abgesetzt. Dieser Teil ist mit einer Einteilung in 0,005 ccm versehen, an der unmittelbar der Schmutzgehalt in $\frac{1}{100}$ Vol.-% der Milch abgelesen werden kann. Thörner nimmt als Grenzwert des Schmutzgehaltes für die Marktmilch in Osnabrück $\frac{2}{100}$ Vol.-% an. Gefunden wurden von ihm zwischen $\frac{0,5}{100}$ und $\frac{6}{100}$ Vol.-%.

Dieses Verfahren schien uns seiner Einfachheit wegen der Nachprüfung wert.

¹⁾ Jahresbericht des Städt. Untersuchungsamtes zu Osnabrück für das Geschäftsjahr 1901/02; siehe auch diese Zeitschrift 1903, 6, 286, ferner: Übersicht über die Jahresberichte der öffentlichen Anstalten zur technischen Untersuchung von Nahrungs- und Genußmitteln im Deutschen Reich für das Jahr 1904, S. 62.

Wir ließen uns daher Centrifugengläser von 50 ccm Inhalt nach Art der von Thörner beschriebenen anfertigen. Die Dimensionen der Gläser wurden derart bemessen, daß diese in die Hüllen der Gerber'schen Milchcentrifuge paßten. Die verengte Eingußöffnung ließ sich durch einen Gummistopfen verschließen. Die Gläser wurden mittels Holzformen in die Hüllen eingesetzt. Diese Anordnung bewährte sich nicht. Wir hatten selbst bei geringer Umdrehungszahl sehr viel Bruch zu beklagen. Fast bei jedem Versuch zerbrachen ein oder mehrere Gläser. Außerdem erwies sich eine Milchmenge von 50 ccm doch als etwas zu gering, um das Schmutzvolumen einigermaßen genau ablesen zu können.

Wir ließen uns daher für unsere Zentrifuge einen besonderen Einsatzteller anfertigen, welcher mit 6 Hüllen versehen ist, die Zentrifugengläser von 100 ccm Inhalt aufzunehmen vermögen. Die Gläser (Fig. 38) erhielten in ihrem verjüngten Ansatz eine Einteilung in 0,005 ccm. Nachdem wir mit verschiedenartigen Formen aus Holz und Hartgummi schlechte Erfahrungen gemacht hatten, verwendeten wir Formen aus Weichgummi, geliefert von der Firma Paul Altmann in Berlin. Diese Formen gestatten ein Zentrifugieren der gefüllten 100 ccm Gläser bei 750 Touren, ohne daß ein Zerbrechen derselben zu befürchten ist. Unangenehm aber machte sich der Umstand bemerkbar, daß das Sediment sich beim Zentrifugieren mit schräger Oberfläche absetzt. Wir mußten bei der Ablesung daher interpolieren. Eine gerade Oberfläche wird wahrscheinlich zu erzielen sein, wenn man eine Zentrifuge mit aufgehängten Hüllen benutzt.

Es kam uns darauf an, festzustellen, ob das Volumen des zentrifugierten Sediments der gewichtsanalytisch gefundenen Milchschmutzmenge proportional ist. Zu diesem Zweck war es notwendig, über ein einwandfreies gewichtsanalytisches Verfahren zu verfügen. Wir vereinigten dasselbe mit der Zentrifugiermethode und verfahren folgendermaßen:

Das Zentrifugierglas wird bis zur Marke (100 ccm) mit der gut durchgemischten Milch gefüllt, mit einem Gummistopfen verschlossen und 10 Minuten lang bei einer Umdrehungszahl von 750 zentrifugiert. Der Schmutz hat sich sodann im verengten Teil des Glases so fest angesetzt, daß die überstehende Milch abgegossen und die letzten Reste derselben durch vorsichtiges Ausspülen mit Wasser fast völlig entfernt werden können, ohne daß ein Aufrühren des Schmutzes zu befürchten ist. Man schüttelt alsdann das Sediment mit 15 ccm 10%iger Ammoniakflüssigkeit an; sitzt es sehr fest, so nimmt man beim Aufrühren einen Draht zu Hilfe. Das Ammoniak läßt man $\frac{1}{2}$ —1 Stunde einwirken, worauf mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt und wieder zentrifugiert wird. Der Schmutz setzt sich wieder quantitativ ab, während die überstehende, meist opalisierend getrübe Flüssigkeit die letzten Milchreste etc. enthält. Man gießt die überstehende Flüssigkeit ab, spült mit etwas Wasser nach, nimmt den Schmutz mit wenig Wasser auf und sammelt ihn in einem gewogenen Neubauer-Tiegel (Platin-Gooch-Tiegel mit Platinschwamm als Filtriermaterial). Nach dem Waschen mit Wasser, Alkohol und Äther wird bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Fig. 38.

Zu der Verwendung von Neubauer-Tiegeln entschlossen wir uns nach vielfachen anderweitigen Versuchen. Papierfilter eignen sich aus den bereits erwähnten Gründen nicht. Auch die Verwendung von Platinschalen gaben wir auf, da es in diesem Falle nicht nur notwendig war, das Sediment auch mit Alkohol und Äther zu zentrifugieren, sondern da sich auch der Übelstand herausstellte, daß beim Zentrifugieren mit Äther der Schmutz sich unvollkommen absetzt, sodaß geringe Verluste beim Abgießen des Äthers nicht zu vermeiden waren.

Die nach diesem Verfahren mit einer Anzahl von Milchproben erhaltenen Ergebnisse finden sich in der dritten Spalte der Tabelle III; die vorletzte Spalte enthält die durch 10 Minuten langes Zentrifugieren bei 750 Umdrehungen aus 100 ccm Milch erhaltenen Schmutzvolumen. In der zweiten Spalte ist der äußere Befund nach $\frac{1}{2}$ -stündigem Stehen der Milchprobe (meist $\frac{1}{2}$ l) in einer Flasche mit glattem Boden angegeben. Vergleichsweise wurden je 100 ccm der Milchproben in den 100 ccm-Zentrifugiergläsern stehen gelassen, nach 1 und 2 Stunden wurde das freiwillig abgesetzte Schmutzvolumen abgelesen. Angaben über den Aschengehalt des Schmutzes finden sich in der letzten Spalte der Tabelle.

Tabelle III.

No.	Bezeichnung der Probe	Äußerer Befund nach 1/2-stündigem Stehen in einer Flasche mit glattem Boden	In 100 ccm Milch gefunden an Schmutz:				Asche in dem gewichtsana- lytisch gefundenen Schmutz aus 100 ccm Milch mg
			Gewichts- analytisch mg	Beim Stehen		Bei 10-minuti- gem Zentri- fugieren (750 Touren) ccm	
				in 1 Stde. ccm	in 2 Stdn. ccm		
1	Handelsmilch	Spuren eines Bodensatzes	0,1	Spur	Spur	0,0025	—
2	Kindermilch	kein Bodensatz	0,2	0	0	geringe Spur	—
3	Handelsmilch	Spuren eines Bodensatzes	0,2	Spur	< 0,005	< 0,005	—
4	„	desgl.	0,5	< 0,005	0,005	0,005	—
5	„	kein Bodensatz	0,6	Spur	Spur	0,010	0,1
6	„	Spuren eines Bodensatzes	0,6	< 0,005	< 0,005	< 0,005	0,1
7	Kindermilch	sehr geringer Bodensatz	0,6	0,005	0,005	0,005	0,1
8	Handelsmilch	kein Bodensatz	0,7	—	—	0,010	—
9	„	deutlicher hell- grauer Bodensatz	0,7 0,8 } 0,75	0,010	0,010	0,010	0,1
10	„	Spuren eines Bodensatzes	0,8	< 0,005	< 0,005	0,005	0,2
11	„	deutlicher Bodensatz	0,8	0,006	0,0075	0,009	0,1
12	„	desgl.	0,8	0,010	0,010	0,0125	0,1
13	Kindermilch	desgl.	0,8	0,010	0,010	0,0125	0,1

No.	Bezeichnung der Probe	Äußerer Befund nach 1/2-stündigem Stehen in einer Flasche mit glattem Boden	In 100 ccm Milch gefunden an Schmutz:				A s c h e in dem gewichtsana- lytisch gefundenen Schmutz aus 100 ccm Milch
			Gewichts- analytisch	Beim Stehen		Bei 10-minuti- gem Zentri- fugieren (750 Touren)	
				in 1 Stde.	in 2 Stdn.		
			mg	ccm	ccm	ccm	mg
14	Handelsmilch	Spuren eines Bodensatzes	0,8	< 0,005	< 0,005	0,006	0,2
15	„	desgl.	0,8 0,8 } 0,8	0,0025	0,005	0,0075	—
16	„	deutlicher Bodensatz	0,9 1,0 } 0,95	0,0025	0,0035	0,0085	0,2 0,3 } 0,25
17	„	desgl.	1,0	—	—	0,0075	—
18	„	Spuren eines Bodensatzes	1,0	Spur	Spur	0,005	0,2
19	„	desgl.	1,1 1,0 } 1,05	Spur	0,0025	0,01	0,2
20	„	deutlicher Bodensatz	1,1	0,0075	0,0075	0,0075	0,1
21	„	desgl.	1,4 1,2 } 1,3	0,005	0,0075	0,015	0,3
22	„	reichlicher Bodensatz	2,8	—	—	0,020	—
23	Milchrest aus einem Milch- verkaufsgefäß	desgl.	2,9 2,9 } 2,9	0,035	0,035	0,027	0,6 0,7 } 0,65
24	„	desgl.	5,9 5,4 } 5,65	0,065	0,065	0,050	2,1 1,8 } 1,95
25	„	desgl.	9,8 9,7 } 9,75	0,15	0,15	0,105	2,0 1,9 } 1,95
26	„	sehr reichlicher Bodensatz	10,4 9,6 } 10,0	0,15	0,15	0,10	3,4 2,5 } 2,95
27	„	desgl.	10,4 10,7 } 10,55	0,075	0,075	0,0525	4,4 5,8 } 5,1
28	„	desgl.	11,8 11,3 } 11,55	0,17	0,17	0,10	4,0 3,1 } 3,55
29	Kindermilch	Spuren eines Bodensatzes	0,1	Spur	Spur	—	—
30	„	desgl.	0,1	Spur	Spur	—	—
31	„	desgl.	0,1	Spur	Spur	—	—
32	„	desgl.	0,1	0	Spur	—	—
33	„	kein Bodensatz	0,2	0	Spur	—	—
34	„	Spuren eines Bodensatzes	0,2	Spur	< 0,005	—	—
35	„	desgl.	0,2	Spur	Spur < 0,0025	—	—
36	„	desgl.	0,2	Spur	Spur < 0,0025	—	—
37	„	desgl.	0,2	Spur	Spur	—	—

No.	Bezeichnung der Probe	Äußerer Befund nach 1/2-stündigem Stehen in einer Flasche mit glattem Boden	In 100 ccm Milch gefunden an Schmutz:				Asche in dem gewichtsana- lytisch gefundenen Schmutz aus 100 ccm Milch mg
			Gewichts- analytisch mg	Beim Stehen		Bei 10-minuti- gem Zentri- fugieren (750 Touren) ccm	
				in 1 Stde. ccm	in 2 Stdn. ccm		
38	Kindermilch	Spuren eines Bodensatzes	0,2	Spur	Spur	—	—
39	„	desgl.	0,2	0	Spur	—	—
40	„	desgl.	0,3	Spur	Spur	—	—
41	„	desgl.	0,3	Spur	Spur	—	—
42	„	desgl.	0,3	Spur	etwa 0,0025	—	—
43	„	desgl.	0,3	Spur	Spur	—	—
44	„	desgl.	0,3	0,003	0,004	—	—
45	„	desgl.	0,3	Spur	Spur	—	—
46	„	geringer, aber deutl. Bodensatz	0,6	0,005	0,005	—	—
47	„	deutlicher Bodensatz	0,6	0,0025	0,055	—	—
48	„	desgl.	0,8	0,010	0,010	—	—
49	„	Spuren eines Bodensatzes	0,8	0,005	0,010	—	—
50	„	desgl.	0,8	0,0025	0,0025	—	—
51	„	deutlicher Bodensatz	0,9	0,005	0,010	—	—

Tabelle III dürfte zur Genüge dartun, daß feste Beziehungen auch zwischen zentrifugiertem Schmutzvolumen und dem Gewicht des Schmutzes nicht bestehen. Jedenfalls geht aber aus dem Inhalt der Tabelle hervor, daß der von Thörner angenommene Grenzwert von 0,02 Vol.-% zu hoch gegriffen ist. — Das durch freiwilliges Absitzen in den 100 ccm-Gläsern erhaltene Schmutzvolumen gibt ebensowenig einen festen Anhalt für den Schmutzgehalt, wie das Gerbersche Sedimentierverfahren.

Bei der Durchsicht der Tabelle III, in der außer den Befunden bei Handelsmilch auch die bei einer Anzahl Kindermilchproben erhaltenen Ergebnisse niedergelegt sind, drängt sich die Überzeugung auf, daß der äußere Befund das beste und bequemste Kriterium für die Beurteilung des Verschmutzungsgrades der Milch bietet. Die Beurteilung ist ja allerdings in diesem Falle von dem subjektiven Ermessen des Beobachters abhängig. Die Begriffe: „Spuren eines Bodensatzes“, „deutlicher Bodensatz“, „reichlicher Bodensatz“ lassen sich naturgemäß nicht einwandfrei festlegen. Es gehört aber nur eine geringe Übung und Erfahrung dazu, um ein sicheres Urteil hierüber zu gewinnen. Man darf nicht vergessen, daß es ja schließlich nicht darauf ankommt, genau zu ermitteln, wieviel Schmutz die Milch enthält, sondern darauf, zu entscheiden, ob die

Milch sich in solchem Reinheitszustand befindet, wie man ihn erfahrungsgemäß von einer sorgfältig gewonnenen und behandelten Milch erwarten darf. Der äußere Befund entspricht bei geringen Schmutzmengen (unter 10 mg im Liter) nicht immer den gewichtsanalytisch gewonnenen Werten. Milchproben mit 1,0 mg Schmutz im Liter zeigen vielfach schon Spuren eines Bodensatzes, während bei einer Milchprobe mit 7,0 mg im Liter bei halbstündigem Stehen kein Bodensatz beobachtet wurde. Es hängt das von der Feinheit und dem spezifischen Gewicht des Schmutzes ab. Ein deutlicher Bodensatz macht sich im allgemeinen bei einem Schmutzgehalt von 10 mg im Liter bemerkbar.

Soll die wichtige Kontrolle des Reinheitszustandes der Milch wirksam durchgeführt werden, so muß sie sich auf eine möglichst große Anzahl von Milchproben erstrecken. Dementsprechend darf das Untersuchungsverfahren keinen beträchtlichen Zeitaufwand beanspruchen, auch darf die für die Untersuchung notwendige Milchmenge keine zu große sein. Auf Grund dieser Überlegungen und der von uns gesammelten Erfahrungen halten wir es für vollkommen genügend, wenn man sich der bereits von verschiedenen Seiten aufgestellten und beispielsweise im Großherzogtum Sachsen in ähnlicher Form bereits behördlich anerkannten Forderung anschließt, daß solche Milch vom Verkehr auszuschließen ist, welche Milchschnitz in dem Maße enthält, daß sich bei halbstündigem Stehen eines halben Liters Milch in einem hellen Glasgefäße ein deutlich sichtbarer Bodensatz bildet.

Es ist natürlich wünschenswert, in Zweifelsfällen über ein entscheidendes Verfahren zu verfügen. Als dann muß die gewichtsanalytische Methode Platz greifen. Für diesen Zweck können wir das von uns oben angegebene Verfahren empfehlen. Zentrifugenröhren von der Form, wie wir sie verwenden, lassen sich für jede Gerbersche Milchzentrifuge anfertigen; sollen sie in die Hülsen derselben hineinpassen, so können sie allerdings nicht mehr als 50 ccm fassen. Man verwende jedoch für jede Bestimmung nicht weniger als 100 ccm Milch, also mindestens den Inhalt eines 100 ccm-Zentrifugenglases oder zweier 50 ccm-Zentrifugengläser. Eine Graduierung des verjüngten Teiles der Gläser ist selbstverständlich für die gewichtsanalytische Bestimmung nicht notwendig. Weichgummiformen sind unerlässlich, um das Zerbrechen der Gläser beim Zentrifugieren zu verhüten.

Was die Beurteilung auf Grund des gewichtsanalytischen Befundes betrifft, so sind diesbezügliche Grenzzahlen schon vielfach aufgestellt worden; 5—10 mg im Liter sind diejenigen Schmutzmengen, welche von den meisten Autoren als höchstzulässig bezeichnet werden. Es gibt allerdings auch weniger anspruchsvolle Beurteiler; so verlangt Gerber, daß 100 mg nie erreicht werden sollten; die Genossenschaftsmolkerei Bülkau bezeichnet als höchstzulässig für die ihr durch die Genossen gelieferte Milch einen Schmutzgehalt von 75 mg¹⁾. Derartige Zahlen sind natürlich nicht diskutabel, denn eine Milch mit 75—100 mg Schmutz im Liter macht einen derartig unsauberen Eindruck, daß sie von jedem verständigen Konsumenten ohne weiteres zurückgewiesen werden würde.

¹⁾ Vergl. Dr. W. Müller und Dr. G. v. Wendt, Abhandlungen aus dem Gebiete der Tierhaltung. 2. Heft: „Milchgewinnung und Milchhygiene vom wirtschaftlichen Standpunkt aus nebst Vorschlägen zur Bekämpfung der Rindertuberkulose und Regelung des Verkehrs mit Milch“. Berlin, Paul Parey 1908. S. 39.

Wir schlagen demnach vor, eine Milch, deren Beurteilung auf Grund des äußeren Befundes zweifelhaft ist, als übermäßig verschmutzt anzusehen, wenn aus 100 ccm derselben nach dem von uns angegebenen Verfahren mehr als 1 mg Schmutz erhalten wird. Hiermit soll nicht ausgeschlossen sein, daß eine Milch, welche äußerlich schon einen unzweifelhaft verschmutzten Eindruck macht, zurückgewiesen werden kann, selbst wenn die gewichtsanalytische Bestimmung einen geringeren Schmutzgehalt als 10 mg im Liter ergibt.

Über den Theobromingehalt einiger Kakaobohnen.

Von

Ad. Kreutz.

Mitteilung aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Straßburg i. Els.

[Eingegangen am 14. März 1909.]

In meiner Mitteilung über den Theobromingehalt des Kakaos¹⁾ habe ich am Schluß gesagt, daß noch untersucht werden sollte, ob auch in der rohen Bohne sich bereits freies Theobromin neben gebundenem vorfinde und in welchem Verhältnis die beiden Arten des Vorkommens zueinander stehen. In den folgenden Zeilen sollen nun die Ergebnisse dieser Untersuchung mitgeteilt werden. Es war meine Absicht, die nachstehend beschriebenen Versuche auch auf frische ungerottete Bohnen auszuweiten. Die Beschaffung derselben hat aber bis jetzt nicht gelingen wollen. So kann ich denn zunächst nur die an den gerotteten rohen Bohnen gemachten Erfahrungen mitteilen und muß mir das weitere bezüglich der ungerotteten Bohnen noch vorbehalten.

Das in der oben erwähnten Arbeit angeführte Verfahren der Theobromin-Bestimmung durch Extraction mit Chloralalkoholat und Äther läßt sich auf die gerotteten und geschälten Bohnen nicht übertragen. Es geht bei der Behandlung mit Chloralalkoholat mindestens sehr viel Farbstoff mit in Lösung; denn wenn das Alkoholat, der Äther und das Fett aus dem Extraktgut entfernt sind, hinterbleibt eine tief dunkelbraun gefärbte Masse, die zwar das gesamte lösliche Theobromin enthält, aber sich ohne große Verluste an Theobromin nicht reinigen läßt. Schon das Aussehen des ätherischen Filtrates deutete darauf hin, daß außer Fett und Theobromin noch stark gefärbte bzw. färbende Substanzen in Lösung gegangen waren. Es war deutlich rot gefärbt.

Um meinen Zweck der Trennung der etwa vorhandenen verschiedenen Bindungsformen des Theobromins zu erreichen, mußte ich daher nach einem Lösungsmittel suchen, das wohl das freie Theobromin, nicht aber das in anderer Form gebundene Theobromin löste. Dazu war es nötig, erst einmal diese Verbindung des Theobromins darzustellen und ihr Verhalten gegen Lösungsmittel zu studieren. An der Hand der

¹⁾ Diese Zeitschrift 1908, 16, 579.