Zeitschrift

für

Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel,

sowie der Gebrauchsgegenstände.

Heft 7.

1. April 1907.

13. Band.

Die refraktometrische Untersuchung von Milch und Sahne und ihre Verwendbarkeit in der Nahrungsmittel-Kontrolle.

Von

E. Baier und P. Neumann ¹⁾.

Mitteilung aus dem Nahrungsmittel-Untersuchungsamt der Landwirtschaftskammer für die Provinz Brandenburg.

Von den zurzeit für die Bestimmung des Milchfettes zur Anwendung gelangenden Verfahren kommen wegen ihrer Genauigkeit und Zuverlässigkeit das Gottlieb'sche, das Gerber'sche acidbutyrometrische und das Wollny'sche refraktometrische Verfahren in Betracht, wovon die beiden letzteren wegen ihrer raschen Ausführbarkeit zu den Schnellmethoden zählen. Stellen sich auch bei dem Gerber'schen Verfahren die Anschaffungskosten billiger als bei dem refraktometrischen und eignet sich auch sonst ersteres Verfahren infolge seiner Einfachheit besser für die Molkereipraxis als das refraktometrische, so bietet doch das letztere für Nahrungsmittel-Laboratorien Vorzüge, die das Gerber'sche Verfahren nicht aufweist, weil man bei dem refraktometrischen Verfahren mit der Fettbestimmung gleichzeitig auch Anhaltspunkte über die sonstige Beschaffenheit der Milch erhält, ein Umstand, der für die Milchkontrolle größerer Untersuchungsämter wesentliche Vorteile und Erleichterungen mit sich bringt. Die Anwendung des Refraktometers für diese Zwecke gestattet, daß man sich in kurzer Zeit über die Qualität einer großen Zahl von Milchproben eingehend zu unterrichten vermag, so daß hernach nur noch die verdächtigen Proben einer nochmaligen Nachprüfung zu unterziehen sind. Da beide Methoden gut übereinstimmende Werte liefern und bezüglich der Leistungsfähigkeit das refraktometrische Verfahren nach unseren langjährigen Erfahrungen neben dem Gerber'schen obenan steht, so kann das refraktometrische Verfahren den Fachgenossen nur angelegentlichst empfohlen werden.

Wollny, der Erfinder des refraktometrischen Milchuntersuchungsverfahrens, arbeitete von Anfang an an dem Problem, mit Hilfe des Refraktometers und in einer Operation sämtliche Milchbestandteile quantitativ zu ermitteln, nämlich Fett, fettfreie Trockensubstanz und Milchzucker direkt und die Stickstoff-Substanz nebst den Mineralstoffen indirekt aus der Differenz zwischen fettfreier Trockensubstanz und Milchzucker zu bestimmen, wobei der Aschengehalt als ziemlich konstanter Wert außerdem auch noch in die Rechnung hätte eingesetzt werden können. Dieses wegen

¹⁾ Unter analytischer Mitwirkung von E. Reuchlin und G. Schütz.

seiner Einfachheit als Ideal einer Milchuntersuchungsmethode gedachte Untersuchungsverfahren, das zweifellos von höchster Bedeutung für Molkereiwesen und Milchkontrolle geworden wäre, in dieser Weise auszubauen, ist Wollny jedoch trotz wiederholter Versuche nicht gelungen. Seine Bemühungen waren jedoch insofern von Erfolg gekrönt, als seine Methode gestattet, in ein und derselben Milchprobe und derselben Operation sich schnell über den Fettgehalt und über eine etwaige künstliche Veränderung der normalen Zusammensetzung der Milch zu orientieren, derart, daß der Gehalt an Fett genau und derjenige an fettfreier Trockensubstanz sowie derjenige des Milchserums wenigstens annähernd und für Kontrollzwecke genügend genau ermittelt werden kann. Außerdem war es ihm geglückt, den Milchzuckergehalt refraktometrisch zu bestimmen.

Die Wollny'sche MilCHFettbestimmung ist in ihrer ursprünglichen Form, wie sie von Wollny angegeben wurde und auch gegenwärtig noch im hiesigen Untersuchungsamte, dem Wollny mehrere Jahre vorstand, zur Anwendung gelangt, noch nicht veröffentlicht worden. Wollny selbst hat sich zwar häufig mit dem Gedanken getragen, seine refraktometrischen Studien weiteren Kreisen zugänglich zu machen, er ist aber, weil er sich vorgenommen hatte, sein Verfahren noch weiter auszubauen und zu vervollkommen, leider nicht dazu gekommen. Naumann¹⁾ hat aber noch zu Lebzeiten Wollny's, da die Methode immerhin schon zu einer Art Gemeingut geworden und namentlich in milchwirtschaftlichen Laboratorien eingeführt war, zuerst die Beschreibung und Veröffentlichung des Wollny'schen Verfahrens unternommen. Er hat auch angeblich Verbesserungen daran vorgenommen und sie in dieser Form herausgegeben. Ob diese Verbesserungen von Naumann selbst auf Grund eigener Vergleichsversuche herrühren oder ob er sie von anderer Seite überkommen hat, ist uns nicht bekannt. Soweit wir aber unterrichtet sind, ist die Methode überhaupt in verschiedenen Abänderungen in den einzelnen Instituten zur Anwendung gelangt. Zweifellos hängt dieser Umstand damit zusammen, daß Wollny sein Verfahren schon der Praxis überlassen hat zu einer Zeit, wo er selbst noch mit der Vervollkommenung desselben beschäftigt war. Sowohl das frühzeitige Herausgeben an andere als auch das Fehlen einer eigenen Veröffentlichung seitens des Erfinders hat es deshalb leider mit sich gebracht, daß die Methode zum teil unbekannt, zum teil nicht genügend gewürdigt, teilweise sogar als unbrauchbar bezeichnet worden ist. Es fehlte nämlich auch nicht an solchen Fachgenossen, die, obwohl sie keine genaue Kenntnis von der Handhabung, Zuverlässigkeit und Genauigkeit der Methode hatten, in Gutachten sich gegen diese in abfälligster Kritik ausgelassen haben, anscheinend weil sie als selbstverständlich annahmen, daß man eine Methode, die vom eigentlichen Erfinder noch nicht veröffentlicht und in Nahrungsmittel-Laboratorien verhältnismäßig wenig vertreten war, als unbrauchbar hinstellen dürfe. Wollny's Verdienste um die Einführung des Refraktometers, zumal von ihm nicht nur das Milch-, sondern auch das Butter-Refraktometer in seiner jetzigen Gestalt veranlaßt und beide Instrumente als praktische Hilfsmittel für die verschiedenen Zweige der angewandten und namentlich der Nahrungsmittelchemie zuerst empfohlen worden sind, können zwar durch solche Angriffe nicht herabgesetzt werden; wir halten es aber doch für angezeigt, durch diese Mitteilungen wenigstens nach seinem Tode seiner MilCHFettbestimmungsmethode die gebührende Anerkennung zu verschaffen und sie in der Form zu beschreiben, wie sie

¹⁾ Milch-Ztg. 1900, 29, 50—53, 66—68 u. 84—86.

Wollny zuletzt als feststehend und fertig, soweit wenigstens die Bestimmung des Fettes und des Milchzuckers in Frage kommt, angesehen hat.

Diejenigen wenigen Fachgenossen, die sich mit dieser Methode eingehender beschäftigt haben, haben sich auch sehr anerkennend und empfehlend über sie geäußert.

So sagt Naumann unter anderem, daß die Ergebnisse der refraktometrischen Milchfettbestimmung sich mit denen decken, die man nach dem Verfahren von Soxhlet erhalte und daß die saubere und bequeme Arbeitsweise mit dem Refraktometer von den bis jetzt bekannten Verfahren keineswegs erreicht, viel weniger noch übertroffen werde. S. Hals und H. Gregg¹⁾ fanden bei vergleichenden Milchfettbestimmungen nach Adams und Wollny, daß die refraktometrische Methode gut übereinstimmende Werte mit der gewichtsanalytischen gebe und die Schwankungen zwischen $+0,09$ und $-0,007\%$ liegen. Tiemann²⁾, der vergleichende Fettbestimmungen nach Wollny und Gerber angestellt hat, kommt zu dem Ergebnisse, daß das Differenzmittel aus 50 vergleichenden Bestimmungen $\pm 0,023$ betrage, mithin die Übereinstimmung im gefundenen Fettgehalt sehr befriedigend sei; er ist der Ansicht, daß es kein Verfahren gibt, das der refraktometrischen Fettbestimmung nach Wollny an Zuverlässigkeit und Genauigkeit an die Seite gestellt werden kann. Fleischmann spricht sich in seinem Lehrbuch der Milchwirtschaft ebenfalls sehr anerkennend über dieses Verfahren aus; J. König hat ferner in die neueste Auflage seines Werkes „Die Untersuchung landwirtschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe“ eine genaue Beschreibung des Wollny'schen Verfahrens nach den vorhandenen Literaturangaben aufgenommen. Zur Bestätigung unserer Behauptung, daß in dem Wollny'schen Verfahren ein den anderen Verfahren vollständig ebenbürtiges Fettbestimmungsverfahren vorliegt und daß dasselbe tatsächlich besonders für polizeiliche Milchkontrolle und deshalb für Untersuchungsämter sich als höchst brauchbar erweist, fügen wir seiner nachstehenden Beschreibung auch noch eine Anzahl von Analysen bei, die aber nicht nur Versuchsanalysen, sondern dem amtlichen Material der Anstalt entnommen sind. Wir würden in der Lage sein noch Tausende von Beleganalysen zu veröffentlichen, glauben aber, daß jeder Fachgenosse schon aus dem wenigen Material die Überzeugung von der Sicherheit und Genauigkeit des Verfahrens gewinnen wird.

A. Fettbestimmung in Milch.

Der Gedanke, welcher dem Verfahren zugrunde liegt, ist der, das Milchfett auf möglichst einfache Weise in ätherischer Lösung zu gewinnen und die Konzentration der jeweilig gewonnenen Lösung durch Feststellung ihres Lichtbrechungsvermögens zu ermitteln. Die Verschiedenheit des Brechungsvermögens einer Äther-Fettlösung gegenüber unverdünntem Fett, die Leichtflüchtigkeit des Äthers und die Abhängigkeit der Ätherfettlösung von der sie umgebenden Temperatur machten eine Spezialkonstruktion des von Zeiß-Wollny eingeführten Butterrefraktometers mit besonderer Heizvorrichtung nötig. Bezüglich der Einrichtung des Refraktometers sei auf die von der Firma Carl Zeiß, Optische Werkstätte in Jena, herausgegebene Anweisung und auf die in der amtlichen Anweisung zur Untersuchung der Fette enthaltene Beschreibung des Refraktometers verwiesen. In seiner äußeren Erscheinung gleicht das Milchrefraktometer dem

¹⁾ Milch-Ztg. 1902, 31, 433—436.

²⁾ Bericht der Versuchsstation und Lehranstalt für Molkereien zu Wreschen 1902/03, 2.

Butterrefraktometer. Große Schwierigkeit bereitete im Anfang die Herstellung einer geeigneten Heizvorrichtung, mit deren Ausarbeitung und Verbesserung sich Wollny jahrelang befaßte. Die endgültige Form, die schon seit etwa 10 Jahren im diesseitigen Nahrungsmittel-Untersuchungsamt im Gebrauch ist, weicht eben wesentlich von der von Naumann veröffentlichten ab und wird daher in nachstehenden Abbildungen dargestellt.

Die Auflösung des MilCHFettes erfolgt unter Zuhilfenahme von Eisessig und Kupfer-Kalilauge; zur besseren Aufnahme des Fettes durch den Äther und zum rascheren und intensiveren Durchdringen desselben wird erst eine Koagulation der Milch mit 3 Tropfen Eisessig bewirkt und dann sofort ein 5 Minuten langes Schütteln dieses Gemisches mit Äther vorgenommen. Die nachherige Zugabe von Kali im Überschuß hat den Zweck, die Eiweißstoffe rasch in Lösung zu bringen und eine sichere Abscheidung der ätherischen Fettlösung zu bewirken. Für die Abscheidung erwies sich nach vielen Versuchen die Beimischung von Glycerin und Kupfercarbonat zur Kalilauge als besonders förderlich. Während letztere das spezifische Gewicht der wässrigen Lösung wesentlich erhöht und das Eintreten einer gelatinösen Ätherfettlösung verhindert, wirkt, wie es scheint, der Zusatz von Kupfersalz auf das Casein lösend ein.

Fig. 4.

Die zur Ausführung der refraktometrischen Untersuchung nötigen Apparate, Pipetten und Reagentien sind folgende:

1. MilCHFett-Refraktometer nach Zeiß-Wollny.
2. Wasserbad mit Einsatz zur Aufnahme von 50 Milchröhrchen und der Ätherflasche, um letztere sowohl als auch das Refraktometer auf die Temperatur von 17,5° zu bringen; es muß entweder mit Hilfe eines Heißluftmotors oder einer Wasserturbine in Bewegung gehalten werden und ist für wechselweise Zugabe von warmem und kaltem Wasser (Eiswasser) eingerichtet. (Fig. 4.)
3. Eine durch Wasserdruck oder Elektrizität in Betrieb zu setzende Schüttelmaschine, (Fig. 7 C, S. 374) zur Aufnahme von 2 Milchröhrchenkästen zu je 25 Röhren eingerichtet,
4. Zentrifuge für Hand-, Turbinen- oder elektrischen Betrieb (Fig. 7 A, S. 374),
5. 2 Kästen mit Einsätzen für Milchröhrchen,

- 6 Überlaufpipette zum Abmessen von 20 ccm Milch und Überlaufpipette zum Abmessen von 4 ccm Äther (Fig. 5),
7. Pipette oder Bürette zum Abmessen von 1 ccm der Kupfer-Kalilauge,
8. Tropfflaschen für Eisessig,
9. 2 Thermometer, bei welchen der Nullpunkt bei 17,5° rot markiert ist,
10. Milchröhrchen zur Aufnahme der abgemessenen Milchproben (Fig. 6),
11. Dünne, an beiden Enden offene gleichmäßig weite Glasröhrchen zur Entnahme der Ätherfettlösung.

Von Reagentien sind erforderlich:

1. Eisessig
2. Äther vom spezifischen Gewicht 0,720, mit Wasser bei 17,5° C zu sättigen. Das Sättigen wird durch öfteres Umschütteln mit Wasser (etwa 4-mal) erreicht.
3. Kupfer-Kalilauge. Diese setzt sich zusammen aus 500 ccm 50 %-iger Kalilauge, 250 ccm destilliertem Wasser, 250 ccm Glycerin und 120 g Kupfercarbonat, welches letztere erst mit dem Glycerin anzureiben ist. Die Zusammensetzung dieser Kupfer-Kalilauge weicht von der von Naumann angegebenen wesentlich ab; namentlich ist auch der Ersatz des Kupferoxydhydrates durch Kupfercarbonat sehr vorteilhaft.

Beschreibung des Verfahrens.

Mittels einer Überlaufpipette werden von der gut durchgemischten Milchprobe 20 ccm entnommen und in ein Zentrifugenröhrchen (Fig. 5) abgelassen. Dieses Röhrchen, dessen Kork mit einer Nummer versehen und festgebunden sein muß, kommt in das Wasserbad (Fig. 4, S. 372), das bereits auf eine Temperatur von 17,5° C gebracht ist. Die Milch soll selbstverständlich beim Abmessen auch dieselbe oder mindestens Zimmertemperatur haben. Man gibt dann aus einem Tropffläschchen 3 Tropfen Eisessig und ebenfalls mit einer Überlaufpipette, die wieder eine besondere Konstruktion hat (Fig. 6) 4 ccm des auf 17,5° temperierten und mit Wasser gesättigten Äthers, stopft das Röhrchen dann schnell zu und bringt es in den Schüttelkasten, worin es entweder mittels Hand-, elektrischen oder Wasserturbinenbetriebes 5 Minuten lang geschüttelt wird. Hierauf wird mittels Eintauch- oder Revolverpipette (Spezialkonstruktion von Wollny) oder Bürette 1 ccm der Kupferkalilauge zugefügt, das Röhrchen dann so lange hin- und hergeseigt, bis eine völlige Lösung der Milch erreicht ist, was in einigen Minuten vor sich geht und auch ohne weiteres zu erkennen ist. Die Probe wird dann 5 Minuten lang zentrifugiert, wozu auch die Gerber'sche Zentrifuge verwendet werden kann. Wollny hat eine geräusch- und gefahrlose, zur Aufnahme von 50 Röhrchen bestimmte Zentrifuge konstruiert (Fig. 7, S. 374), die auch im hiesigen Untersuchungsamt, und zwar mit elektrischem Antrieb, vorhanden ist.

Fig. 5.

Fig. 6.

Diese Versuchsanordnung ist die von Wollny ursprünglich angegebene, auch beibehaltene und seit Jahren im hiesigen Nahrungsmittel-Untersuchungsamt angewendete. Auch Hals und Gregg¹⁾ haben sich bei ihren Versuchen mit dem Refraktometer an diese Vorschrift gehalten und heben ausdrücklich hervor, daß die Werte nach der Naumann'schen Abänderung namentlich bei fettarmer Milch ungenau werden und daß sich darnach im allgemeinen überhaupt höhere Werte ergeben als nach der Wollny'schen Vorschrift. Unsere eigenen jahrelangen Vergleichsuntersuchungen mit den Verfahren von Wollny, Gottlieb, Adams und Gerber veranlassen uns jedenfalls, die Wollny'sche Vorschrift beizubehalten.

Das Röhrchen wird nun in das Temperierbad zurückgestellt, einige Zeit darin belassen und dann die abgeschiedene Ätherfettlösung auf ihren Brechungsexponenten hin geprüft. Zu diesem Zweck lockert man am besten den Stopfen des Röhrchens, legt dasselbe behutsam schräg so über das Refraktometer, daß die im unteren Teile des Röhrchens befindliche Flüssigkeit nach oben kommt und dann wieder zurück in die

Fig. 7.

schräge Lage, wodurch eine lange Ätherfettschicht sich bildet, von der man mittels eines engen, für jeden Versuch rein zu entnehmenden Glasröhrchens ein Säulchen der ätherischen Fettlösung herausnimmt und dann durch die Öffnung am Prismengehäuse zwischen die Prismenflächen des Refraktometers bringt. Man liest nun den Skalenteil an der Schattengrenze ab, indem man unter Bewegung der am Refraktometer sich befindenden Trommel, an welcher eine Zehnteilung angebracht ist, die Schattengrenze so einstellt, daß sie mit einem Teilstrich der Skala vollständig zusammenfällt. Der Refraktationswert ergibt sich aus der dadurch festgestellten Ablesung im Fernrohr und unter Hinzuzählen der an der Trommel sich anzeigenden Dezimale. Mit Hilfe nachstehender Tabelle (S. 375) kann man die Fettprozent ablesen. Die Prismenflächen sind nach der Ablesung zuerst mit Hilfe eines Woll- und dann eines Leinenlappchens zu reinigen. Die Wiederholung der Ablesung aus demselben Probenröhrchen kann nur stattfinden, wenn dasselbe nach der Entnahme der ersten Ätherfettlösung sofort wieder verkorkt war.

¹⁾ Milch-Ztg. 1902, 31, 433.

S.-T.	Fett %	S.-T.	Fett %	S.-T.	Fett %	S.-T.	Fett %	S.-T.	Fett %	S.-T.	Fett %	S.-T.	Fett %	S.-T.	Fett %	S.-T.	Fett %
20,1	—	25,1	0,37	30,1	0,86	35,1	1,40	40,1	1,97	45,1	2,61	50,1	3,34	55,1	4,15	60,1	5,02
2	—	2	0,38	2	0,87	2	1,41	2	1,98	2	2,63	2	3,35	2	4,16	2	5,04
3	—	3	0,38	3	0,88	3	1,42	3	2,00	3	2,64	3	3,37	3	4,18	3	5,06
4	—	4	0,39	4	0,89	4	1,43	4	2,01	4	2,65	4	3,38	4	4,20	4	5,08
5	—	5	0,40	5	0,90	5	1,44	5	2,02	5	2,67	5	3,40	5	4,21	5	5,10
6	0	6	0,41	6	0,91	6	1,46	6	2,03	6	2,68	6	3,41	6	4,23	6	5,11
7	0,01	7	0,42	7	0,92	7	1,47	7	2,05	7	2,70	7	3,43	7	4,25	7	5,13
8	0,01	8	0,43	8	0,93	8	1,48	8	2,06	8	2,71	8	3,44	8	4,27	8	5,15
9	0,02	9	0,44	9	0,94	9	1,49	9	2,07	9	2,73	9	3,46	9	4,29	9	5,17
21,0	0,03	26,0	0,45	31,0	0,95	36,0	1,50	41,0	2,08	46,0	2,74	51,0	3,47	56,0	4,30	61,0	5,19
1	0,04	1	0,46	1	0,96	1	1,51	1	2,09	1	2,76	1	3,48	1	4,32	1	5,20
2	0,04	2	0,47	2	0,97	2	1,52	2	2,11	2	2,77	2	3,50	2	4,34	2	5,22
3	0,05	3	0,48	3	0,98	3	1,53	3	2,12	3	2,78	3	3,51	3	4,35	3	5,24
4	0,06	4	0,49	4	0,99	4	1,54	4	2,13	4	2,80	4	3,53	4	4,37	4	5,26
5	0,07	5	0,50	5	1,00	5	1,55	5	2,15	5	2,81	5	3,54	5	4,39	5	5,28
6	0,08	6	0,51	6	1,02	6	1,57	6	2,16	6	2,83	6	3,56	6	4,41	6	5,30
7	0,08	7	0,52	7	1,03	7	1,58	7	2,17	7	2,84	7	3,57	7	4,42	7	5,32
8	0,09	8	0,53	8	1,04	8	1,59	8	2,19	8	2,86	8	3,59	8	4,44	8	5,34
9	0,10	9	0,54	9	1,05	9	1,60	9	2,20	9	2,87	9	3,61	9	4,46	9	5,36
22,0	0,11	27,0	0,55	32,0	1,06	37,0	1,61	42,0	2,21	47,0	2,88	52,0	3,63	57,0	4,47	62,0	5,38
1	0,12	1	0,56	1	1,07	1	1,62	1	2,22	1	2,90	1	3,64	1	4,49	1	5,39
2	0,13	2	0,57	2	1,08	2	1,63	2	2,24	2	2,91	2	3,66	2	4,51	2	5,41
3	0,13	3	0,58	3	1,09	3	1,64	3	2,25	3	2,92	3	3,68	3	4,52	3	5,43
4	0,14	4	0,59	4	1,10	4	1,65	4	2,26	4	2,94	4	3,69	4	4,54	4	5,45
5	0,15	5	0,60	5	1,11	5	1,66	5	2,28	5	2,95	5	3,70	5	4,56	5	5,47
6	0,16	6	0,61	6	1,13	6	1,68	6	2,29	6	2,97	6	3,72	6	4,58	6	5,49
7	0,17	7	0,62	7	1,14	7	1,69	7	2,30	7	2,98	7	3,73	7	4,60	7	5,51
8	0,17	8	0,63	8	1,15	8	1,70	8									

Vor jeder Versuchsreihe ist die Justierung des Refraktometers zu prüfen, die sich in 1 bis 2 Minuten bewerkstelligen läßt. Die Prüfung geschieht durch Aufbringen von einigen Tropfen destillierten Wassers zwischen die Prismenflächen, wonach die Grenzlinie mit dem Nullpunkt der Skala übereinstimmen muß. Ist dies nicht der Fall, so wird die Stellschraube der seitlich angebrachten Trommel schwach gelöst und unter Festhalten der mit Teilstrichen versehenen Trommel am Nullstrich so lange das gekerbte bewegliche Rädchen der Trommel bewegt, bis der Nullpunkt der Skala mit der Grenzlinie haarscharf zusammenfällt; hernach ist die Stellschraube wieder festzudrehen. Der wassergesättigte Äther muß in diesem so justierten Instrument dann die Zahl 20,6 ergeben; ist dies nicht der Fall, so ist der Äther verunreinigt, bzw. unbrauchbar. Die frühere Justierung auf 20,6 ist unsicher, weil der Äther unter Umständen verunreinigt sein kann, ohne daß das Refraktometer dies anzeigt. Es sei hier auch wiederholt, daß das spezifische Gewicht des Äthers 0,720 betragen muß. In dieser Reinheit beziehen wir denselben von der Firma C. A. F. Kahlbaum in Berlin.

Als Konservierungsmittel für Milchproben, welche refraktometrisch untersucht werden sollen, wenden wir seit Jahren mit Erfolg eine Lösung von 238 g Kupferbichlorid zu einem Liter Wasser gelöst, an, wovon, wenn die Milch direkt in die Zentrifugenröhrchen abgemessen eingesandt wird, wie dies bei Molkereien geschieht, 1 Tropfen zugesetzt wird. Für die polizeiliche Milchkontrolle verwenden wir davon 5 Tropfen auf $\frac{1}{2}$ Liter Milch.

Bemerkungen: Die Methode beruht auf Empirie und ist an manche Äußerlichkeiten gebunden, die man erst in der Praxis herausfindet und denen Wollny durch jahrelange unermüdliche Versuche die größte Aufmerksamkeit gewidmet hat, bis er deren Einflüsse kennen gelernt und beseitigt hatte. Was die Genauigkeit der Methode betrifft, so ist dieselbe z. B. namentlich auch auf die von Wollny geschickt ausgedachten Hilfsinstrumente zurückzuführen, insbesondere sind die Pipetten so konstruiert, daß ein Verlust namentlich beim Abmessen des Äthers überhaupt nicht stattfinden kann; sie sind mit einer Kapillare versehen, die das Nachtropfen des Äthers, der wegen seiner Leichtflüssigkeit sehr hierzu neigt, vollständig verhindert. Auch bei sehr raschem Arbeiten können deshalb Differenzen von erheblicher Bedeutung nicht entstehen. Jahrelange Erfahrung lehrt darüber, daß bei noch so viel Proben ein und derselben Milch, auch wenn sie von verschiedenen Personen zur Untersuchung vorbereitet wurden, nie größere Differenzen als 0,03 % sich ergeben haben. Im allgemeinen weichen Doppelproben selten um mehr als 0,01 % voneinander ab.

Die Übereinstimmung mit anderen Verfahren, die bereits von anderer Seite, sowie auch durch nachstehende Vergleichsanalysen erwiesen ist, setzt selbstverständlich voraus, daß die Pipetten genau auf ihren Gehalt justiert sein müssen. Milchpipetten werden deshalb mit Wasser von 17,5°, Ätherpipetten mit wassergesättigtem Äther von 17,5° ausgewogen. Von geringerem Einfluß ist der Zusatz der Kupferkalilauge, die nur zur Auflösung des Caseins dient; ein geringer Überschuß derselben hat auf das Ergebnis der Untersuchung keinen Einfluß. Ein Umstand aber ist noch zu erwähnen, der als prinzipielle Gefahr für die Genauigkeit der Methode angesehen werden könnte und von einigen Seiten auch als ein Hinderungsgrund für die Genauigkeit angesehen wird, nämlich der wechselnde Brechungsexponent des MilCHFettes selbst, der bekanntlich bei 40°

zwischen 40 und 46 Skalenteilen des Butterrefraktometers schwankt, ist noch zu erwähnen. Es handelt sich dabei aber um einen geringen Fehler, der für das Ergebnis der Fettbestimmung nicht in die Wagschale fällt. Einerseits ergibt dies die jahrelange Beobachtung und andererseits läßt sich auch rechnerisch die Größe dieses Versuchsfehlers feststellen. Im äußersten Falle beträgt derselbe nämlich 0,5 Skalenteile des Refraktometers, die, wie die Milchfettabelle ergibt, nur einen Fehler von 0,07% ausmachen, und zwar kann der Fehler in einem + oder — bestehen. Wenn man berücksichtigt, daß z. B. bei der Gerber'schen Methode die Hundertstelprozente nur abgeschätzt werden und dabei Fehler bis zu 0,05 % möglich sind, so kann auch die spezifische Refraktion des Butterfettes nicht als ein die Brauchbarkeit der refraktometrischen Fettbestimmung gefährdender Umstand angesehen werden.

A. Einecke¹⁾ hat außerdem experimentell festgestellt, daß durch Füttern von Rüböl, Kokosnußfett und Leinöl die Zusammensetzung des Milchfettes nicht derart beeinflußt wird, daß die praktische Brauchbarkeit des refraktometrischen Verfahrens dadurch Schaden erleidet. Er stellte Vergleiche mit der Gerber'schen und mit gewichtsanalytischen Methoden an.

Die Benutzung des Differenzthermometers, von dem in der Literatur überall die Rede ist, hat Wollny wieder aufgegeben; es war ein Notbehelf, solange die Temperiervorrichtung noch nicht so funktionierte, daß eine konstante Temperatur von 17,5° erhalten werden konnte. Die neue Konstruktion des Wasserbades und ihrer Heizvorrichtung besitzt diesen Mangel nicht mehr und ermöglicht die Einhaltung einer bestimmten Temperatur. Das Differenzthermometer hat häufig zu Fehlern Veranlassung gegeben.

Das refraktometrische Verfahren ist allerdings wegen seiner umfangreichen und kostspieligen Apparatur und wegen der erforderlichen subtilen Behandlung des Refraktometers kein geeignetes Verfahren für Laien und für die allgemeine Molkereipraxis; es erfordert trotz seiner Einfachheit auch Verständnis; in der Hand wissenschaftlich gebildeter Chemiker oder wenigstens gut geschulter, verständiger Laboranten ist es aber gut verwertbar und bietet dann zweifellos aus den schon zu Anfang angegebenen Gründen Vorteile gegenüber dem Gerber'schen Verfahren; das refraktometrische Verfahren kann damit zu einem praktischen und brauchbaren Hilfsmittel des Nahrungsmittelchemikers werden. Man bewältigt mit Leichtigkeit an einem Vormittage 150 bis 200 Proben, bei denen der Fettgehalt und die Verdächtigkeitsproben auf Wässerung ausgeführt werden, wenn ein Nahrungsmittelchemiker und ein Laborant zusammenarbeiten. Von welcher Wichtigkeit diese schnelle Orientierung für die amtliche Milchkontrolle ist, kann nur derjenige beurteilen, der mitten in der Praxis steht und weiß, daß nur dann ein Erfolg von der Milchkontrolle zu erwarten ist, wenn die Untersuchungsergebnisse sofort zur Hand sind. Der Verbrauch an Chemikalien ist auch bei der refraktometrischen Methode ein äußerst geringer.

Als Beispiele für die Genauigkeit im Vergleich mit anderen Verfahren seien nachstehende Analysenergebnisse eigener Untersuchungen aufgeführt:

¹⁾ Mitteilungen der landwirtschaftlichen Institute der Universität Breslau 1904, 3, 147 bis 155.

1. Vergleichende MilCHFettbestimmungen nach dem Adams'schen und dem refraktometrischen Verfahren.

No.	Fettprocente		Differenz	No.	Fettprocente		Differenz
	Refrakto- meter	nach Adams			Refrakto- meter	nach Adams	
1	2,41	2,33	+0,08	13	2,16	2,10	+0,06
2	2,46	2,41	+0,05	14	2,56	2,56	±0
3	2,56	2,56	±0	15	1,90	1,85	+0,05
4	2,46	2,40	+0,06	16	2,60	2,68	-0,08
5	2,57	2,45	+0,02	17	2,55	2,69	-0,14
6	2,56	2,53	+0,03	18	2,17	2,17	±0
7	2,52	2,55	-0,03	19	2,12	2,12	±0
8	2,34	2,50	-0,16	20	2,59	2,47	+0,12
9	2,13	2,17	-0,04	21	2,52	2,50	+0,02
10	2,57	2,59	-0,02	22	2,43	2,43	±0
11	2,51	2,50	+0,01	Schwankungen +0,12 bis -0,16 %; Mittel ±0.			
12	2,43	2,46	-0,03				

2. Vergleichende Fettbestimmungen nach dem Gerber'schen und dem refraktometrischen Verfahren.

No.	Nach Gerber	Refrakto- meter	Diffe- renz	No.	Nach Gerber	Refrakto- meter	Diffe- renz	No.	Nach Gerber	Refrakto- meter	Diffe- renz	No.	Nach Gerber	Refrakto- meter	Diffe- renz
1	1,15	1,17	+0,02	21	2,48	2,50	+0,02	41	3,03	3,01	-0,02	61	3,73	3,70	-0,03
2	1,46	1,44	-0,02	22	2,60	2,55	-0,05	42	3,00	3,04	+0,04	62	3,80	3,79	-0,01
3	1,50	1,47	-0,03	23	2,60	2,60	±0	43	3,07	3,07	±0	63	3,90	3,88	-0,02
4	1,70	1,72	+0,02	24	2,64	2,60	-0,04	44	3,10	3,08	-0,02	64	3,88	3,91	+0,03
5	1,75	1,75	±0	25	2,65	2,61	-0,04	45	3,12	3,10	-0,02	65	3,90	3,93	+0,03
6	1,85	1,87	+0,02	26	2,70	2,64	-0,06	46	3,15	3,15	±0	66	4,12	4,07	-0,05
7	1,89	1,89	±0	27	2,67	2,65	-0,02	47	3,17	3,16	-0,01	67	4,10	4,08	-0,02
8	1,90	1,91	+0,01	28	2,73	2,70	-0,03	48	3,20	3,17	-0,03	68	4,32	4,29	-0,03
9	1,90	1,94	+0,04	29	2,68	2,71	+0,03	49	3,20	3,19	-0,01	69	4,40	4,35	-0,05
10	1,92	1,96	+0,04	30	2,70	2,74	+0,04	50	3,22	3,22	±0	70	4,44	4,39	-0,05
11	2,20	2,19	-0,01	31	2,75	2,76	+0,01	51	3,30	3,26	-0,04	71	4,61	4,56	-0,05
12	2,21	2,22	+0,01	32	2,77	2,77	±0	52	3,32	3,28	-0,04	72	4,74	4,72	-0,02
13	2,25	2,28	+0,03	33	2,80	2,78	-0,02	53	3,35	3,31	-0,04	73	5,00	4,97	-0,03
14	2,30	2,28	-0,02	34	2,80	2,81	+0,01	54	3,29	3,32	+0,03	74	5,05	5,02	-0,03
15	2,30	2,30	±0	35	2,86	2,84	-0,02	55	3,35	3,37	+0,02	75	5,35	5,30	-0,05
16	2,29	2,32	+0,03	36	2,85	2,86	+0,01	56	3,40	3,44	+0,04	76	5,65	5,61	-0,04
17	2,42	2,39	-0,03	37	2,96	2,90	-0,06	57	3,50	3,47	-0,03	77	5,90	5,83	-0,07
18	2,49	2,45	-0,04	38	3,00	2,94	-0,06	58	3,60	3,56	-0,04	78	5,94	5,90	-0,04
19	2,49	2,46	-0,03	39	2,96	2,98	+0,02	59	3,74	3,68	-0,06	79	6,05	6,00	-0,05
20	2,46	2,46	±0	40	3,00	3,00	±0	60	3,69	3,69	±0	80	6,12	6,13	+0,01

Schwankungen +0,04 bis -0,07 %; Mittel -0,013 %.

3. Vergleichende Fettbestimmungen nach dem Gottlieb'schen und dem refraktometrischen Verfahren.

No.	Nach Gottlieb	Refrakto- meter	Diffe- renz	No.	Nach Gottlieb	Refrakto- meter	Diffe- renz	No.	Nach Gottlieb	Refrakto- meter	Diffe- renz	No.	Nach Gottlieb	Refrakto- meter	Diffe- renz
1	2,07	2,11	+0,04	21	2,40	2,42	+0,02	41	2,59	2,60	+0,01	61	3,20	3,10	-0,10
2	2,09	2,12	+0,03	22	2,41	2,37	-0,04	42	2,62	2,51	-0,11	62	3,24	3,17	-0,07
3	2,12	2,09	-0,03	23	2,42	2,46	+0,04	43	2,64	2,60	-0,04	63	3,36	3,32	-0,04
4	2,16	2,14	-0,02	24	2,43	2,34	-0,09	44	2,65	2,63	-0,02	64	3,50	3,52	+0,02
5	2,17	2,16	-0,01	25	2,43	2,38	-0,05	45	2,66	2,61	-0,05	65	3,50	3,43	-0,07
6	2,18	2,20	+0,02	26	2,44	2,45	+0,01	46	2,70	2,70	± 0	66	3,69	3,66	-0,03
7	2,20	2,17	-0,03	27	2,44	2,44	± 0	47	2,70	2,73	+0,03	67	3,72	3,75	+0,03
8	2,21	2,17	-0,04	28	2,46	2,50	+0,04	48	2,72	2,71	-0,01	68	3,99	3,99	± 0
9	2,20	2,28	+0,08	29	2,47	2,52	+0,05	49	2,74	2,70	-0,04	69	4,16	4,20	+0,04
10	2,24	2,22	-0,02	30	2,47	2,47	± 0	50	2,78	2,77	-0,01	70	4,18	4,12	-0,06
11	2,26	2,29	+0,03	31	2,48	2,46	-0,02	51	2,78	2,72	-0,06	71	4,22	4,13	-0,09
12	2,28	2,19	-0,09	32	2,50	2,46	-0,04	52	2,82	2,76	-0,06	72	4,37	4,37	± 0
13	2,29	2,20	-0,09	33	2,50	2,45	-0,05	53	2,83	2,86	+0,03	73	4,46	4,41	-0,05
14	2,32	2,33	+0,01	34	2,51	2,46	-0,05	54	2,87	2,84	-0,03	74	4,50	4,50	± 0
15	2,34	2,34	± 0	35	2,52	2,42	-0,10	55	2,90	2,86	-0,04	75	4,82	4,76	-0,06
16	2,35	2,33	-0,02	36	2,53	2,46	-0,07	56	2,97	2,88	-0,09	76	4,91	4,90	-0,01
17	2,35	2,39	+0,04	37	2,58	2,47	-0,11	57	3,02	3,06	+0,04	77	5,00	4,90	-0,10
18	2,38	2,38	± 0	38	2,58	2,59	+0,01	58	3,10	3,05	-0,05	78	5,14	5,15	+0,01
19	2,38	2,33	-0,05	39	2,59	2,52	-0,07	59	3,22	3,16	-0,06	79	5,43	5,38	-0,05
20	2,40	2,43	+0,03	40	2,59	2,54	-0,05	60	3,27	3,20	-0,07	80	6,52	6,55	+0,03

Schwankungen +0,08 bis -0,11 ‰; Mittel -0,024 ‰.

B. Fettbestimmung in Sahne.

Das refraktometrische Verfahren dient auch zur Fettbestimmung in Sahne und gibt mit dem Gerber'schen (Wasser-Verdünnungs-) und dem Gottlieb'schen (Modifikation nach Farnsteiner) Verfahren durchaus brauchbare Ergebnisse, worüber nachstehende Tabelle Auskunft gibt. Wie dies auch bei den anderen Methoden zutrifft, nimmt die Genauigkeit mit der Konzentration der Sahne ab.

Die Vorbereitung der Sahne geschieht in der Weise, daß man eine stets bereit gehaltene Magermilch von bekanntem Fettgehalt oder auch frische Magermilch, deren Fettgehalt gleichzeitig mit dem der Sahne ermittelt werden muß, anwärmt und damit eine Verdünnung von 1 Teil Sahne und 9 Teilen Magermilch durch Abwägen dieser Bestandteile auf der Trierwage herstellt. Die Verdünnung mit Magermilch ist erforderlich, weil das Wollny'sche Verfahren stets Milch als Untersuchungskörper voraussetzt und eine Mischung von Wasser mit MilCHFett wegen der verschiedenen Löslichkeit des Äthers in Wasser und Milch unrichtige Werte ergeben würde. Bei Sahne von unter 30 ‰ Fettgehalt ist es nicht nötig, die Verdünnung 1:10 zu nehmen, sondern nur bei fettreicherer Sahne, weil der Fettgehalt der Verdünnung möglichst nicht mehr als 4 ‰ betragen soll. Der jeweilige Fettgehalt der Magermilch ist selbstverständlich vom Fettgehalt der Sahne abzuziehen.

Vergleichende Sahnefettbestimmungen nach dem Gottlieb'schen¹⁾,
Gerber'schen²⁾ und dem refraktometrischen Verfahren
bei abgewogenen Sahnemengen.

No.	Nach Gottlieb %	Nach Gerber %	Refrakto- metrisch %	No.	Nach Gottlieb %	Nach Gerber %	Refrakto- metrisch %	No.	Nach Gottlieb %	Nach Gerber %	Refrakto- metrisch %
1	10,39	10,40	10,42	10	22,74	22,70	22,50	19	32,11	32,32	32,30
2	14,27	14,32	14,28	11	22,03	22,11	22,13	20	34,32	35,05	34,51
3	14,54	14,50	14,58	12	21,46	21,63	21,63	21	35,39	36,12	36,05
4	16,32	16,38	16,39	13	22,32	22,04	22,13	22	37,21	37,08	37,33
5	16,50	16,57	16,61	14	22,33	22,40	22,53	23	45,40	46,14	46,01
6	18,89	18,65	18,58	15	22,81	22,66	22,73	24	53,28	54,02	53,41
7	18,72	18,80	18,77	16	28,16	28,84	28,93	25	50,44	50,47	50,71
8	21,18	21,11	21,37	17	30,03	30,12	30,23	26	54,56	54,80	55,21
9	22,40	22,49	22,51	18	30,26	30,38	30,37	27	55,00	55,87	55,21

**C. Prüfung der blauen Lösung zwecks Feststellung einer Wässerung
der Milch.**

Für die Zwecke der Nahrungsmittelkontrolle bietet die refraktometrische Ablesung der blauen unter der Ätherfettsschicht sich befindenden Lösung, welche die fettfreie Trockensubstanz der Milch enthält, eine sehr bequeme Handhabe, um gleichzeitig mit der Bestimmung des Fettgehaltes auf künstlichen Wasserzusatz schließen zu können. Man verfährt dabei in der Weise, daß man ein zur Entnahme der Ätherfettlösung bestimmtes Röhrchen, welches man an einem Ende mit dem Finger verschließt, durch die Ätherfettsschicht hindurch in die darunter befindliche blaue Lösung taucht, den Finger lüftet, wobei die blaue Lösung in dem Röhrchen aufsteigt, wieder mit dem Finger verschließt, dann einige Tropfen der blauen Lösung zwischen die Prismen des Refraktometers bringt und an der Skala mit Hilfe der Einstelltrommel den Refraktionswert abliest. Wie unsere Erfahrungen gelehrt haben, sind Milchproben, deren blaue Lösung einen Refraktionswert unter 20 zeigt, als der Wässerung verdächtig zu bezeichnen, weil diese Zahl im allgemeinen einer fettfreien Trockensubstanz von 8% entspricht. Nachstehende Tabelle, welche an einigen Beispielen die fettfreie Trockensubstanz und den Refraktionswert der blauen Lösung angibt, zeigt, daß bei einer Refraktometerzahl der blauen Lösung von 20 und darunter die Milch auch stets der Wässerung verdächtig bzw. gewässert erscheint.

¹⁾ Nach der von Farnsteiner angegebenen Abänderung.

²⁾ Nach der Verdünnungsmethode und unter Anwendung des von Hesse angegebenen Multiplikationsfaktors 1,080.

No.	Fettfreie Trocken- substanz (gewichts- analytisch bestimmt)	Refrak- tions- wertder blauen Lösung	No.	Fettfreie Trocken- substanz (gewichts- analytisch bestimmt)	Refrak- tions- wertder blauen Lösung	No.	Fettfreie Trocken- substanz (gewichts- analytisch bestimmt)	Refrak- tions- wertder blauen Lösung	No.	Fettfreie Trocken- substanz (gewichts- analytisch bestimmt)	Refrak- tions- wertder blauen Lösung
1	7,72	19,4	14	8,73	20,6	27	7,15	17,8	40	8,15	20,0
2	6,53	16,8	15	8,96	21,3	28	8,19	19,9	41	7,63	19,8
3	5,33	15,6	16	8,73	20,6	29	7,32	19,0	42	7,97	19,9
4	8,00	19,9	17	8,96	21,3	30	8,22	20,0	43	6,08	17,9
5	8,98	21,6	18	8,81	20,5	31	8,08	20,2	44	7,90	19,7
6	9,11	21,9	19	8,86	21,9	32	7,45	19,3	45	7,77	19,4
7	7,22	17,9	20	8,83	21,2	33	8,17	20,0	46	7,26	19,0
8	9,24	21,9	21	8,06	19,7	34	7,68	19,3	47	7,04	18,9
9	8,61	20,6	22	8,38	20,4	35	8,24	20,2	48	7,02	18,9
10	8,16	20,3	23	8,38	20,2	36	7,92	20,3	49	6,73	18,6
11	8,09	20,0	24	7,79	20,0	37	8,13	20,3	50	8,39	20,4
12	8,94	20,6	25	9,22	21,4	38	8,13	20,0	51	8,03	19,9
13	8,97	21,3	26	8,42	20,4	39	7,79	19,6	52	5,95	16,6

D. Prüfung des Milchserums zum Nachweis der Wässerung.

Der Wasserzusatz läßt sich aber auch refraktometrisch am Milchserum erkennen. Es sind zu diesem Zweck schon von anderer Seite Verfahren für die Benutzung des Milch-¹⁾ und des Eintauchrefraktometers²⁾ angegeben worden, die uns aber, soweit das erstere in Betracht kommt, nicht befriedigen können, da die Gewinnung des Milchserums stets mit zu großen Umständen (Erwärmen und Wiederabkühlen, trübe Filtrate etc.) verknüpft ist. Wir benutzen schon seit Jahren ein sehr einfaches Verfahren, das ermöglicht, schon innerhalb weniger Minuten und auf kaltem Wege ein für die refraktometrische Untersuchung geeignetes Milchserum zu erhalten. Als Ausfällungsmittel für das Casein ist für diese Zwecke besonders das von Riegler³⁾ empfohlene Asaprol (β -Naphthol- α -sulfosaures Calcium) in citronensaurer Lösung geeignet. Die Zusammensetzung der Lösung ist für unsere Zwecke folgende: Man löst 30 g Asaprol und 55,8 g krystallisierte Citronensäure bei Zimmertemperatur in Wasser auf und bringt die Lösung auf 1000 ccm. Diese Lösung gibt im Milchrefraktometer die Zahl 8,5. Wenn letztere nicht vollständig erreicht ist, gibt man noch soviel Citronensäure zu, bis diese Refraktationszahl erreicht ist. Zur Herstellung des Milchserums mischt man nun gleiche Teile (je 5 ccm) Milch und Asaprollösung in einem Reagensglase zusammen, schüttelt einmal um und nimmt dann von der sich bald über dem gefällten Casein bildenden klaren Serumlösung einige Tropfen mit Hilfe

¹⁾ Franz Utz, Österr. Chem.-Zeitg. 1901, 4, 509 und Milch-Zeitg. 1902, 31, 49—50; Villiers und Bertault, Monit. scient. 1898, 12, 270—271; M. Ripper, Milch-Ztg. 1903, 32, 610—611.

²⁾ H. Matthes und F. Müller, diese Zeitschrift 1902, 5, 21 und 1037—1043; Zeitschr. öffentl. Chemie 1903, 9, 173—178; Leach und Lythgoe, Journ. Amer. Chem. Soc. 1904, 26, 10.

³⁾ Zeitschr. analyt. Chemie 1898, 37, 22.

eines reinen Röhrchens für die refraktometrische Untersuchung heraus. Um das Absitzen nicht abwarten zu müssen, kann man auch so vorgehen, daß man ein kleines Wattebäuschchen in das Ende des Röhrchens schiebt und dann die Flüssigkeit durch dieses hindurchsaugt. Das Serum wird dadurch klar filtriert und kann dann sofort in das Refraktometer gebracht werden. Als Grenzzahl für den Verdacht der Wässerung gilt die Refraktometerzahl 8,0, wie aus nachstehender Tabelle, in welcher die Asaprol-Refraktometerzahl mit den sonstigen Ermittlungen, insbesondere auch mit dem spezifischen Gewicht des Serums der Milch, verglichen ist, hervorgeht.

Asaprol-Refraktometer-Zahlen.

1. Progressiv gewässerte Milch.

No.	Wasser-Zusatz	Spezi- fisches Gewicht	Refrakto- meterzahl der äthe- rischen Fett- lösung	Fett %	Trocken- substanz %	Fettfreie Trocken- substanz %	Refrak- tion der blauen Lösung	Asaprol- Refrakto- meterzahl	Spezi- fisches Gewicht des Serums
1	Reine Milch . . .	1,0309	45,7	2,70	11,22	8,52	20,6	8,4	1,0275
2	Verdünnung mit Wasser	10 % 1,0286	43,5	2,41	10,29	7,88	19,6	8,0	1,0250
3		20 „ 1,0253	41,9	2,20	9,21	7,01	18,3	7,6	1,0228
4		25 „ 1,0247	40,8	2,06	8,87	6,81	17,6	7,3	1,0212
5		30 „ 1,0222	40,0	1,96	8,11	6,15	17,1	7,0	1,0198
6		35 „ 1,0208	38,9	1,83	7,60	5,77	16,5	6,8	1,0182
7		40 „ 1,0190	37,4	1,64	6,91	5,27	15,8	6,6	1,0157
8		50 „ 1,0156	35,1	1,40	5,76	4,36	14,9	6,2	1,0133

2. Bei der Milchkontrolle entnommene Proben.

No.	Asaprol-Refrakto- meterzahl	Spezifisches Ge- wicht des Serums	No.	Asaprol-Refrakto- meterzahl	Spezifisches Ge- wicht des Serums
1	8,5	1,0275	11	7,5	1,0216
2	8,5	1,0277	12	7,3	1,0207
3	8,4	1,0275	13	6,5	1,0150
4	8,6	1,0279	14	8,6	1,0282
5	8,3	1,0273	15	8,2	1,0261
6	8,5	1,0277	16	8,6	1,0280
7	7,7	1,0240	17	8,0	1,0243
8	8,8	1,0290	18	7,5	1,0207
9	8,0	1,0250	19	8,9	1,0294
10	8,2	1,0256	20	8,5	1,0275

E. Bestimmung des Milchzuckers.

Die Bestimmung des Milchzuckers auf refraktometrischem Wege hat namentlich für die Beurteilung der Kinder- und Säuglingsmilch einen gewissen Wert und gehört deshalb nicht selten zu den Aufgaben des Nahrungsmittelchemikers.

Das Verfahren nach Wollny ist einfach, praktisch und genau; es wird folgendermaßen ausgeführt: 5 cem Milch werden in einem Schüttelfläschchen mit 5 Tropfen einer 4 0/0-igen Chlorecalciumlösung versetzt, die Fläschchen dann verkorkt und mit Bindfaden überbunden ins siedende Wasserbad (vgl. Fig. 4, S. 372) gesetzt, darin 10 Minuten lang erhitzt und dann zum Erkalten ins Temperierbad gebracht. Zur Ablesung saugt man einige Tropfen des kalten Serums in ein Glasröhrchen, das in dem eingetauchten Ende behufs Filtration des Serums mit einem Baumwollstöpfchen versehen ist, bringt einige Tropfen der Flüssigkeit zwischen die Prismenflächen des Refraktometers und liest wiederum bei 17,5° ab. Mit Hilfe nachstehender Tabelle erhält man direkt den Prozentgehalt an Milchzucker:

Tabelle zur refraktometrischen Bestimmung des Milchzuckers
in der Milch.

Skalen- Teile	Milch- zucker ‰	Skalen- teile	Milch- zucker ‰	Skalen- teile	Milch- zucker ‰	Skalen- teile	Milch- zucker ‰	Skalen- teile	Milch- zucker ‰	Skalen- teile	Milch- zucker ‰
3,1	1,75	5,1	2,80	7,1	3,82	9,1	4,84	11,1	5,85	13,1	6,86
2	1,80	2	2,85	2	3,87	2	4,89	2	5,90	2	6,91
3	1,85	3	2,91	3	3,93	3	4,95	3	5,95	3	6,97
4	1,90	4	2,96	4	3,98	4	5,00	4	6,00	4	7,02
5	1,96	5	3,01	5	4,03	5	5,05	5	6,05	5	7,07
6	2,01	6	3,06	6	4,08	6	5,10	6	6,10	6	7,12
7	2,07	7	3,11	7	4,13	7	5,15	7	6,15	7	7,17
8	2,12	8	3,16	8	4,18	8	5,20	8	6,20	8	7,22
9	2,18	9	3,21	9	4,23	9	5,25	9	6,25	9	7,27
4,0	2,23	6,0	3,26	8,0	4,28	10,0	5,30	12,0	6,30	14,0	7,33
1	2,29	1	3,31	1	4,33	1	5,35	1	6,35	1	7,38
2	2,35	2	3,36	2	4,38	2	5,40	2	6,40	2	7,43
3	2,40	3	3,42	3	4,44	3	5,45	3	6,46	3	7,48
4	2,45	4	3,47	4	4,49	4	5,50	4	6,51	4	7,53
5	2,50	5	3,52	5	4,54	5	5,55	5	6,56	5	7,58
6	2,55	6	3,57	6	4,59	6	5,60	6	6,61	6	7,63
7	2,60	7	3,62	7	4,64	7	5,65	7	6,66	7	7,68
8	2,65	8	3,67	8	4,69	8	5,70	8	6,71	8	7,73
9	2,70	9	3,72	9	4,74	9	5,75	9	6,76	9	7,78
5,0	2,75	7,0	3,77	9,0	4,79	11,0	5,80	13,0	6,81	15,0	7,84

Was die Genauigkeit dieses Verfahrens gegenüber dem gewichtsanalytischen anlangt, so haben die im hiesigen Untersuchungsamt darüber gemachten Erfahrungen und die von anderer Seite ausgeführten Prüfungen ergeben, daß die refraktometrische Milchzuckerbestimmung bei Kuhmilch hinreichend genau ist. Bei Milchen anderer Herkunft hat das Verfahren jedoch versagt, weil die erhaltenen Sera eiweißhaltig und trüb bleiben. Zur Illustration der guten Übereinstimmung des refraktometrischen und gewichtsanalytischen Verfahrens seien die von R. Braun ¹⁾ angeführten Untersuchungsergebnisse hier aufgeführt.

¹⁾ Milch-Ztg. 1901, 30, 578—579, 596—599 u. 613—614.

No.	Art der Milch	Gewichtsanalytische Bestimmung			Refraktometrische Bestimmung		
		1.	2.	Mittel	1.	2.	Mittel
1	Kuhmilch (Vollmilch)	4,61	4,64	4,62	4,64	4,64	4,64
2	" "	4,45	4,47	4,46	4,48	4,49	4,48
3	" "	4,17	4,11	4,14	4,16	4,16	4,16
4	" "	4,28	4,33	4,30	4,33	4,33	4,33
5	" "	4,37	4,57	4,47	4,44	4,44	4,44
6	Sterilisierte Kuhmilch	4,51	4,47	4,49	4,49	4,49	4,49
7	" "	4,56	4,41	4,48	4,49	4,49	4,49
8	" "	4,66	4,71	4,68	4,59	4,61	4,60
9	Desgl., 7 Tage im Brutschrank aufbewahrt	4,21	4,27	4,24	4,27	4,23	4,25
10	Magermilch	4,36	4,25	4,30	4,28	4,35	4,31
11	" "	4,22	4,23	4,23	4,24	4,25	4,24
12	Kindermilch nach Backhaus I	5,12	—	5,12	5,10	5,15	5,12
13	" " " "	5,38	—	5,38	5,35	5,40	5,37
14	" " " "	5,47	—	5,47	5,45	5,40	5,42
15	" " " "	5,42	—	5,42	5,45	5,45	5,45
16	" " " "	4,94	4,94	4,94	4,95	5,05	5,00
17	" " " II	4,33	—	4,33	4,33	4,35	4,34
18	" " " "	4,51	—	4,51	4,44	4,54	4,49
19	" " " "	4,32	—	4,32	4,33	4,33	4,33
20	" " " "	4,48	—	4,48	4,49	4,49	4,49
21	FrISChe Kindermilch	4,78	4,76	4,77	4,74	—	4,74

Sämtliche Apparate für die refraktometrische Milchuntersuchung sind von der Firma P. Altmann, Berlin NW., Luisenstr. 47, beziehbar.

Februar 1907.

Über einen wenig bekannten eßbaren Pilz.

Von

Dr. A. R. Chiappella, Assistent.

Mitteilung aus dem Hygienischen Institut des R. Istituto di Studi Superiori in Florenz. (Leitung: Prof. G. Roster.)

Sehr häufig wird bei uns im mittleren und südlichen Italien ein Pilz gefunden, der zur Gruppe der Polyporei und zwar zur Gattung *Boletus* gehört; in Florenz und Umgebung wird er in großen Mengen verzehrt und zwar sowohl frisch, auf verschiedene Weise gekocht, als auch in trockenem Zustande als Gewürz, ebenso wie die anderen eßbaren *Boletus*-Arten.

Dieser Pilz wächst in Hülle und Fülle, namentlich in gewissen Jahrgängen, die für seine Entwicklung günstige meteorische Bedingungen darbieten, vom Ende des Herbstes bis zum ersten Winterfrost, d. h. während der Monate Oktober und November bis Dezember, in Fichtenwäldern; daher rührt sein gewöhnlicher Name *Pinarolo*, *Pinarolo domestico* (feiner Fichtenpilz), unter dem er im Volke bekannt ist.