

karbonat hinzu. Die Lösung wird darauf 15 Minuten gekocht, der Niederschlag, welcher alles Blei als Bleikarbonat enthält, wird abfiltriert und gut gewaschen und im Filtrat dann die Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt. Unter der Berücksichtigung, dass das sog. sublimierte Bleiweiss des Handels ein basisches Sulfat darstellt, das im Durchschnitt aus

$$\begin{array}{l} 78,5\% \text{ PbSO}_4 \\ 16,0\% \text{ PbO} \text{ und} \\ 5,5\% \text{ ZnO} \end{array}$$

besteht, ist zur Umrechnung des gefundenen Bleisulfats auf sublimiertes Bleiweiss mit $\frac{100}{78,5}$ zu multiplizieren. Oswald.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Zur Untersuchung und Beurteilung der Milch.

Konservierung der für die Analyse bestimmten Milchproben.

Der in Frankreich vorgeschriebene Zusatz von 1 g Kaliumbichromat auf 1 l Milch ist nach den Erfahrungen von X. Rocques¹⁾ nur für frische Milch wirksam, nicht dagegen für ältere Milch mit höherem Milchsäuregehalt, da diese nach einigen Wochen grün wird, koaguliert, sogar in Gärung übergeht, indem das Chromat durch die Milchsäure reduziert und seine konservierende Wirkung vernichtet wird. Neutralisation der Milch ist zwecklos, da die Laktate ebenso wirken wie die freie Säure. Ältere Proben müssen daher möglichst bald analysiert werden.

Auf die Veränderungen, die mit Bichromat versetzte Milch erleidet, weist auch G. Hinard²⁾ hin. Bei langem Aufbewahren nimmt der Gehalt der so konservierten Milch an Trockenmasse, Fett und fettfreier Trockenmasse, an Milchzucker und an Kasein ab, während der Gehalt an Milchsäure steigt.

Da der Bichromatzusatz Asche und fettfreie Trockenmasse erhöht, hält Corlay³⁾ es für erforderlich, von den bei der Untersuchung gefundenen Werten einen dem zugesetzten Bichromat entsprechenden Abzug anzubringen.

Zur Konservierung der Milchproben eignet sich nach den Angaben von G. Denigès⁴⁾ am besten ein Zusatz von 1% einer Lösung von 50 g kristallisiertem Phenol in 100 ccm 95%igem Alkohol. Die Zusammensetzung der Proben ändert sich selbst bei jahrelanger Aufbewahrung nicht (festgestellt an einer 10 Jahre alten Milchprobe), auch hat der Zusatz keinen Einfluss auf die Ausführung der Analyse; diese kann in der üblichen Weise ohne Änderung erfolgen. Wenn das Fett

¹⁾ Ann. falsific. 5, 338 (1912). — ²⁾ Ann. falsific. 6, 233 (1913). — ³⁾ Ann. falsific. 5, 173 (1912). — ⁴⁾ Ann. falsific. 5, 559 (1912); Ann. Chim. anal. appl. 18, 189 (1913); Bull. soc. Pharm. Bordeaux 53, 33 (1913).

sich als fester Kuchen abgeschieden hat, erwärmt man das Gefäss im Wasserbade auf etwa 40° und verteilt das Fett nach dem Schmelzen durch kräftiges Schütteln. Das Mittel bietet den Vorteil, die konservierte Milch durch den Geruch zu kennzeichnen, so dass ihr Genuss ausgeschlossen ist.

J. Tillmans, A. Splittgerber und H. Riffart¹⁾ stellen an ein für die Zwecke der Milchkontrolle ideales Konservierungsmittel folgende Anforderungen: Es muss den Säuregrad der Milch für eine Zeit von mindestens 72 Stunden erhalten und darf weder eine Änderung der äusseren Beschaffenheit und der Zusammensetzung der Milch hervorrufen, noch ihr Verhalten gegen Alkohol beeinflussen. Schliesslich darf es auf einen etwaigen Nitratgehalt der Milch nicht einwirken, muss also einerseits die vorhandene Salpetersäure vor Zersetzung bewahren, andererseits selbst auf Diphenylamin nicht einwirken.

Bei Versuchen, die Tillmans und seine Mitarbeiter mit Chloroform, Thymol, Senföf, Phenol, Kreosot, Fluornatrium, Quecksilberchlorid und Kaliumbichromat anstellten, zeigte es sich, dass Thymol, Phenol, Kreosot und Fluornatrium nur eine geringe konservierende Wirkung haben; schon nach 24—48 Stdn. tritt Gerinnung der Milch ein; verwendet man Kaliumbichromat, so ist wegen der starken Gelbfärbung eine genaue Bestimmung des Säuregrades nicht möglich. Durch Chloroform und Kreosot wird die chemische Zusammensetzung der Milch beeinflusst; bei Verwendung von Chloroform werden Fettgehalt und Refraktion beträchtlich erhöht, während Kreosot eine Abnahme des spezifischen Gewichts zur Folge hat. Thymol und Kreosot schwächen die Diphenylaminreaktion stark ab, ebenso, wenn auch in geringerem Maße, Senföf und Phenol. Kaliumbichromat gibt mit Diphenylamin allein schon eine stark positive Reaktion, ist also in dieser Hinsicht garnicht zu brauchen. Von sämtlichen geprüften Konservierungsmitteln verhindert nur das Quecksilberchlorid die Zersetzung der Nitrate.

Den gestellten Anforderungen genügt in jeder Hinsicht nur das Quecksilberchlorid; in einer Konzentration von 0,03—0,04 % zugesetzt, hält es die Milch 120 Stdn. lang völlig frisch, ohne dass der Säuregrad zunimmt; die Milchkonstanten werden nicht beeinflusst, die quantitative Nitratbestimmung ist auch nach 120 Stdn. noch möglich.

Wegen seiner starken Giftwirkung ist die Verwendung von Quecksilberchlorid aber nur unter Einhaltung gewisser Vorsichtsmaassregeln zugänglich. Um die mit »Sublimat« versetzten Proben auch äusserlich kenntlich zu machen, färben die Verf. die Milch mit Kongorot, und zwar geben sie 0,2 ccm einer 1 %igen wässrigen Lösung dieses Farbstoffs zu je 250 ccm Milch, auf deren Zusammensetzung das Kongorot keinen Einfluss hat.

¹⁾ Ztschrift. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. 27, 893 (1914).

Für die Untersuchung konservierter Milch hat Dubosq¹⁾ vorgeschlagen, von der mit Bichromat konservierten Milch ein bestimmtes Volumen unter Nachspülen mit heissem Wasser in eine Porzellanschale zu bringen und nach Zusatz von Essigsäure auf dem Wasserbad zu erhitzen, bis das Koagulum sich gesammelt hat. Dieses wird abfiltriert und mit kochendem Wasser ausgewaschen, das Filtrat auf 500 *ccm* gebracht. Nach Feststellung des Gewichts des Koagulums und Durchmischen im Mörser wird in 2—3 *g* desselben das Fett, sowie im 20ten Teile des Koagulums nebst 25 *ccm* des Filtrats der Stickstoff nach Kjeldahl bestimmt.

Physikalische Methoden. Zur Bestimmung des spezifischen Gewichts setzt man, im Falle die Milch geronnen ist, ihr eine bestimmte Menge Ammoniak zu und berechnet das spez. Gew. derselben aus dem der Milch-Ammoniakmischung nach der Formel von M. Weibull²⁾:
$$S = \frac{(M + A)S' - A.S''}{M}$$
, worin bedeutet: S das spez. Gew. der Milch, S' das der Milch-Ammoniakmischung, S'' das des Ammoniaks, M das Volumen der Milch, A das des Ammoniaks. Zur Erleichterung der Berechnung hat W. D. Kooper³⁾ eine Tabelle aufgestellt für S' = 1,0260 und S'' = 0.910, M = 100 bis 500, A = 2, bezw. 3, 4, 5, 10, 15 *ccm*, die auch für andere Werte von S' benutzt werden kann.

Bei Ermittlung des spezifischen Gewichts mit dem Laktodensimeter halten M. Sirod und G. Joret⁴⁾ die Einstellung auf 15° C für notwendig, da die Tabellen, die den Instrumenten zur Umrechnung der bei einer von 15° abweichenden Temperatur beobachteten Laktodensimetergrade auf Normaltemperatur beigegeben werden, nach ihren Erfahrungen unrichtig sind.

Die Bestimmung des Gefrierpunktes haben zuerst E. Beckmann und E. Jordis⁵⁾ zum Nachweis einer Wässerung der Milch empfohlen. Da der Gefrierpunkt der Milch ziemlich konstant ist — im Mittel — 0,555° — und nur von der Konzentration der wirklich gelösten Stoffe, Milchzucker und Salze, abhängt, nicht aber von Fett und Kasein, so verrät sich ein Wasserzusatz dadurch, dass er die durch die gelösten Stoffe bedingte Gefrierpunktserniedrigung herabsetzt; der Gefrierpunkt nähert sich mit steigendem Wassergehalt dem Gefrierpunkt reinen Wassers.

Die Gefrierpunktsbestimmung nehmen J. Winter und E. Parmentier⁶⁾ in Anlehnung an die allgemein übliche Methodik der Kryoskopie⁷⁾ mit dem einfachen Beckmannschen Gefrierapparat⁸⁾ in

¹⁾ Ann. falsific. 6, 452 (1913). — ²⁾ Vergl. diese Ztschrft. 35, 102 (1896).

— ³⁾ Milchw. Zentrbl. 6, 540 (1910). — ⁴⁾ Ann. falsific. 8, 23 (1915). —

⁵⁾ Forschungsberichte über Lebensmittel usw. 2, 367 (1895). — ⁶⁾ Rev. gén. du

Lait. 3, 193, 217, 241 u. 268 (1904). — ⁷⁾ Vergl. diese Ztschrft. 42, 42 (1903);

43, 39 u. 511 (1904); 44, 633 (1905); 45, 626 (1906); 46, 426 (1907); 47, 625

(1908); 51, 659 (1912); 55, 469 (1916). — ⁸⁾ Vergl. diese Ztschrft. 42, 43 (1903).