

der fettfreien Trockensubstanz aus ersterer und der Analyse der Vollmilch (spezifisches Gewicht, Trockensubstanz und Fett), oder Berechnung der Dichte der fettfreien Trockensubstanz aus der Analyse gänzlich entrahmter Milch und Berechnung der Dichte des Fettes aus der ersteren und der Analyse der Vollmilch, oder endlich direkte Bestimmung der Dichte des Fettes und Berechnung der Dichte der fettfreien Trockensubstanz aus der Analyse der Magermilch. Die Verf. zeigen, dass die von Höyberg angewandten Koeffizienten denen von Bourcar-Möslinger und von Leys gleich sind.

Kasein. Über die Verwendung von Formaldehyd zur Kaseinbestimmung wurde bereits früher¹⁾ berichtet. Vergleiche, welche A. Agrestini²⁾ zwischen den Methoden von Walker³⁾ und von Schlossmann⁴⁾, bzw. Bondzinski angestellt hat, lassen erkennen, dass die erste zwar bequem, aber nicht durchaus zuverlässig ist. Dabei wurde festgestellt, dass die zur Herstellung der Neutralität nach Zusatz von Formalin erforderliche Alkalimenge bei frischer Milch fast oder ganz gleich ist derjenigen, welche die direkte Titration der Milch erfordert. Das spricht dafür, dass die Azidität frischer Milch ausschliesslich von Kasein herrührt, man kann also bei frischer Milch eine annähernde Bestimmung des Kaseins durch einfache Titration mit Phenolphthalein ausführen.

F. Repiton⁵⁾ fällt zur direkten gewichtsanalytischen Kaseinbestimmung das Kasein durch verdünnten schwach essigsauren Alkohol, wäscht auf gewogenem Filter aus und trocknet den Rückstand auf dem Filter, der aus Kasein, Fett und Salzen besteht, bei 100—105°. Das Gewicht des reinen Kaseins wird durch Veraschung unter Berücksichtigung des besonders ermittelten Fettgehaltes festgestellt oder durch Abzug des mit dem empirischen Faktor 0,942 multiplizierten Fettgehaltes vom Filtrerrückstand ermittelt.

Das spezifische Gewicht des Kaseins ermittelte J. J. Ott de Vries⁶⁾, indem er kleine, möglichst luftfreie Stückchen Käse längere Zeit in ein Gemisch von Anilin und Tetrachlorkohlenstoff legte und im Pyknometer mit diesem wog, ferner in dem Käse Kasein, Wasser, Fett und Asche bestimmte und daraus die Dichte des Kaseins berechnete, welche sich zu 1,38 und 1,40 ergab. Weiter ermittelte er die Dichte der Milch asche durch Wägung von 8 g derselben in flüssigem Paraffin im Pyknometer, wobei sich der Wert 2,54 ergab.

Zucker. Auch die Bestimmung des Milchzuckers ist früher⁷⁾ schon erörtert worden. Der Umstand, dass bei der Milchzuckerbestimmung nach Ritthausen oft kein klares, eiweissfreies Filtrat erhalten wird,

¹⁾ Diese Ztschrft. **56**, 455, (1917) und **59**, 105, (1920). — ²⁾ Staz. sperim. agr. ital. **50**, 109 (1918). — ³⁾ Journ. Ind. Eng. Chem. **6**, 131 (1913); durch Chem. Zentr., **85**, I. 1118 (1914). — ⁴⁾ Vergl. diese Ztschrft. **38**, 116 (1899). — ⁵⁾ Ann. Chim. anal. appl. **23**, 11 (1918). — ⁶⁾ Jahresber. d. Vereinig. z. Betr. einer Mustermilchwirtsch. i. Hoorn 1918. — ⁷⁾ Diese Ztschrft. **59**, 107 (1920).

veranlasste H. Salomon und R. Diehl¹⁾ zu einer Nachprüfung dieses Verfahrens. Es ergab sich, dass bei frischer Milch Schwierigkeiten nicht entstehen, dass aber bei alter, mit Formaldehyd konservierter Milch nur selten brauchbare Filtrate zu gewinnen sind. Die Verf. geben daher folgendes Verfahren an: 10 g Milch werden mit 50—70 ccm Wasser verdünnt, mit 1 ccm 10⁰/₀ iger Zinksulfatlösung versetzt und etwa 10 Minuten auf dem Wasserbade ohne Umschwenken erhitzt. Die heisse Mischung wird in ein 150 ccm-Messkölbchen filtriert unter Zurückgiessen der etwa nicht klar durchlaufenden ersten Anteile, man wäscht mit kaltem Wasser gut aus und füllt nach dem Erkalten zur Marké auf. Ein Teil des Filtrates dient dann zur Bestimmung des Milchzuckers nach dem Kupferreduktionsverfahren von Lehmann. Noch einfacher ist die Fällung der Eiweissstoffe mit Kupfersulfat. Zu 10 g der auf das 10 fache verdünnten Milch setzt man 2 ccm Fehlingscher Kupferlösung, füllt auf 200 ccm auf, filtriert nach einigen Minuten, bestimmt in einem abgemessenen Teile des Filtrates das überschüssige Kupfer jodometrisch und rechnet die gefundene Menge der zur Reduktion angewandten Menge Fehlingscher Lösung hinzu. Die zur Eiweissfällung erforderliche Kupfersulfatmenge steigt mit dem Alter der Milch.

Ch. Porcher und A. Bonis²⁾ sind der Ansicht, dass die beim Sterilisieren von mit Natriumkarbonat versetzter Milch auftretende Braunfärbung, deren Intensität mit der Menge des Karbonates und der Dauer des Erhitzens steigt, durch Karamelisierung des Milchzuckers unter Bildung nicht kristallisierbarer linksdrehender Verbindungen verursacht wird. Infolgedessen ergibt in solchen Fällen die polarimetrische Milchzuckerbestimmung erheblich niedrigere Werte als die gewichtsanalytische. Hierzu bemerkt P. Defrance³⁾, dass er schon früher⁴⁾ auf die Zersetzung des Milchzuckers und den Abbau von Eiweissstoffen beim Erhitzen von mit Kaliumbichromat versetzter Milch aufmerksam gemacht habe.

A. J. P. Pacini und D. W. Russell⁵⁾ geben zur kolorimetrischen Bestimmung des Milchzuckers ein Verfahren an, welches dem Verfahren zur Bestimmung des Blutzuckers nach Lewis und Benedict nachgebildet ist. Zur Beseitigung der Eiweissstoffe wird die Milch mit fester Pikrinsäure versetzt. Sodann wird Alkali (Natriumkarbonat) zugefügt und die entstehende Rotfärbung, deren Intensität dem Milchzuckergehalt innerhalb weiter Grenzen proportional ist, kolorimetrisch gemessen.

Die refraktometrische Ermittlung des Milchzuckergehaltes nach Ackermann⁶⁾ haben L. Panchaud und E. Auerbach⁷⁾ mit der gewichtsanalytischen nach Allihn verglichen. Sie gelangten

¹⁾ Ber. Deutsch. Pharm. Ges. **28**, 493 (1918). — ²⁾ Ann. falsific. **11**, 295 (1918). — ³⁾ Ann. falsific. **12**, 78 (1919). — ⁴⁾ Dissertation, Montpellier 1908. — ⁵⁾ Journ. of Biol. Chem. **34**, 505 (1918). — ⁶⁾ Vergl. diese Ztschrft. **58**, 513 (1919). — ⁷⁾ Chem. Ztg. **42**, 528 (1918).

bei frischer, normaler oder gewässerter Milch zu guter Übereinstimmung (Differenz 0—0,03^o/₁₀ im Mittel), während in saurer Milch die refraktometrische Methode zu hohe Werte ergibt (0,7^o/₁₀ für eine Milch mit 28 Säuregraden), was auf die höhere Refraktion der Milchsäure gegenüber dem Milchzucker und auf die Lösung eines Teiles der Eiweissstoffe bei der Milchsäuerung zurückzuführen ist. Auch die Milch euterkranker Tiere liefert zu hohe (0,3—0,4^o/₁₀) refraktometrische Werte, weil grössere Mengen Chloride und mit Chlorkalzium nicht fällbare Eiweissstoffe vorhanden sind. Aus diesem Grunde kann der von Ackermann für die Beurteilung der Milch kranker Kühe vorgeschlagene Wert der zucker- und fettfreien Trockensubstanz¹⁾ doch unter 4 herabsinken, was jedoch nicht der Fall wäre, wenn anstatt des refraktometrisch gefundenen zu hohen der wirkliche Milchzuckergehalt in Abzug gebracht würde.

Für den Nachweis von Rohrzucker in Milch hält G. D. Elsdon²⁾ die Reaktion von Gayaux in folgender Ausführungsform für die empfindlichste. Man gibt 1 *ccm* 3 n-Salzsäure und 0,5 *g* Resorzin zu 15 *ccm* Milch, mischt und verdunstet 5 Tropfen der Mischung auf siedendem Wasserbade. Noch 0,02^o/₁₀ Rohrzucker bringen hierbei eine Rotfärbung hervor.

W. Eichholz³⁾ weist darauf hin, dass der Nachweis von Rohrzucker, bezw. Zuckerkalk, in sterilisierter Milch und sterilisiertem Rahm nach Cotton, bezw. Baier und Neumann (mittels Molybdänlösung)⁴⁾ nicht zu führen ist, da dieses Verfahren auf der leichten Hydrolysierbarkeit des Rohrzuckers und der Beständigkeit des Milchzuckers gegen Salzsäure beruht; bei der Erhitzung von Milch und Rahm tritt aber teilweise Hydrolyse auch des Milchzuckers ein, und die entstandenen Abbauprodukte geben mit Molybdänlösung ebenfalls Blaufärbung. In diesem Falle muss daher die Bestimmung der Kalkrestzahl erfolgen.

Bei der Beurteilung gesüßter kondensierter Milch ist, wie A. Backe, A. Wiborg und E. Röer⁵⁾ bemerken, Vorsicht geboten, da sowohl die bei längerer Aufbewahrung eintretende Entmischung (Aufrauhung) wie auch die stattfindende Abscheidung von Laktose- und Saccharose-Kristallen die Zusammensetzung stark beeinflussen. Durch einfaches Umwenden der Büchsen lässt sich der ursprüngliche Zustand nicht wieder herstellen. Verf. haben die Trennung solcher Milch in Schichten von verschiedener Zusammensetzung durch Untersuchung festgestellt. In einem Falle wurde eine Milch, welche nach der Fertigstellung 7 Monate gestanden hatte, in 5 Zonen geteilt, es ergab sich, dass die Zonen (von der obersten bis zur untersten) enthielten: Fett 12,00—10,03—9,49—9,04—8,12^o/₁₀, Protein 8,83

1) Vergl. diese Ztschrft. 59, 269 (1920). — 2) Analyst 43, 292 (1918). — 3) Milchw. Zentrbl. 6, 536 (1910). — 4) Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. 16, 51 (1908). — 5) Analyst 36, 138 (1911).

bis 8,73—8,54—8,49—8,70⁰/₀, Laktose 6,04—10,43—11,47—12,53—16,43⁰/₀, Saccharose 44,23—43,80—43,55—42,82—41,88⁰/₀. Wenn der Zucker sich als Gries am Boden der Büchse abgesetzt hat, muss der ganze Büchseninhalt in Wasser gelöst werden. Die Entmischung tritt nicht nur beim Stehen der Milch in Büchsen ein, sondern auch in geringerem Maße schon bei der Fabrikation, woraus sich die zuweilen vorkommenden Unterschiede in der Zusammensetzung bei verschiedenen Büchsen von einem und demselben Fabrikat erklären.

Zitronensäure. Zur Bestimmung der Zitronensäure werden nach R. Kunz¹⁾ 50 *ccm* Milch mit 10 *ccm* Schwefelsäure (1⁺ + 1 Raumteile), 2 *ccm* 40⁰/₀ iger Bromkaliumlösung und 20 *ccm* Phosphorwolframsäurelösung (120 *g* Natriumphosphat und 200 *g* Natriumwolframat in 1 *l* Wasser gelöst und mit 100 *ccm* Schwefelsäure [1:3] versetzt) gemischt, mit Wasser auf 200 *ccm* aufgefüllt und filtriert. Zu 150 *ccm* des Filtrats fügt man 25 *ccm* gesättigtes Bromwasser, erwärmt etwa 5 Minuten im Wasserbade auf 48—50⁰ und gibt allmählich 10 *ccm* 5⁰/₀ ige Kaliumpermanganatlösung zu, wobei die Temperatur 55⁰ nicht übersteigen soll. Man schüttelt kräftig um und wiederholt das Schwenken andauernd, sobald das ausgeschiedene Mangandioxydhydrat sich am Boden abzusetzen beginnt, und zwar so lange bis der Niederschlag eine helle Farbe angenommen und sich grösstenteils gelöst hat. Das so abgeschiedene Pentabromazon wird von überschüssigem Mangandioxydhydrat und überschüssigem Brom befreit durch tropfenweisen Zusatz einer konzentrierten, mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung von Ferrosulfat zu der noch warmen Flüssigkeit. Nach mehrstündigem Stehen unter zeitweiligem Umschütteln wird der Niederschlag auf einem gewaschenen, über Schwefelsäure getrockneten und gewogenen Filter gesammelt, mit etwas Schwefelsäure enthaltendem Wasser ausgewaschen, in einem vor greller Beleuchtung geschützten Vakuumexsikkator bei Zimmertemperatur getrocknet und gewogen. Bei der Berechnung der Zitronensäure aus dem Pentabromazon ist der Rauminhalt des ersten Niederschlages zu berücksichtigen, er beträgt bei 50 *ccm* normaler Milch im Mittel 3,7 *ccm*. Das Gewicht des Pentabromazetons gibt somit durch Multiplikation mit 1,215 die in 100 *ccm* Milch enthaltene Zitronensäure + 1 Mol. Wasser. In ganz frischer Milch fand Verf.: Frauenmilch 0,0618 und 0,0439 *g*, Kuhmilch 0,19855 *g* Zitronensäure. Von derselben Kuh am nächsten Tage während des Melkens entnommene Proben ergaben: am Anfang 0,1980 *g*, in der Mitte 0,1992 *g*, am Schluss des Melkens 0,1806 *g*. Bei längerem Stehen, insbesondere bei Säuerung der Milch fand starker Rückgang des Zitronensäuregehaltes statt, nach 48 Stdn. war in 2 Proben Molkereimilch Zitronensäure nicht mehr nachzuweisen. Dass diese Zerstörung der Zitronensäure durch Bakterien erfolgt, ergab sich daraus, dass in mit Toluol versetzter Milch nach 48 Stdn. fast derselbe Gehalt wie im

1) Arch. f. Chem. u. Mikroskopie, Heft 4 (1915).