

# Über die Bestimmung der Trockensubstanz der Milch.

Von

Dr. phil. A. Splittgerber.

Mitteilung aus der Chemisch-hygienischen Abteilung (Abteilungsvorsteher: Dr. J. Tillmans) des Städtischen Hygienischen Institutes in Frankfurt a. M. (Direktor: Prof. Dr. M. Neisser).

[Eingegangen am 23. Oktober 1911.]

## A. Literatur.

Für die Bestimmung der Milchtrockensubstanz auf gewichtsanalytischem Wege hat man schon eine sehr große Anzahl von Methoden empfohlen und auch wieder verlassen.

Gar nicht mehr im Gebrauch ist anscheinend das Eintrocknen der Milch im Hoffmeister'schen Schälchen unter Zusatz von Sand<sup>1)</sup> und die Anwendung von entfettetem Filtrierpapier nach Adams<sup>1)</sup> oder von gewöhnlichem Filtrierpapier nach A. Wroblewski<sup>2)</sup> wobei man die Milch von dem Papier aufsaugen ließ und das befeuchtete Papier dann trocknete.

Später nahm man flache Schalen aus Platin, Nickel oder Porzellan und erhielt die Trockensubstanz durch Eintrocknen der Milch in diesen Schalen ohne weiteren Zusatz oder mit einem bestimmten Zusatz zur Zerstörung der Häutchenbildung.

Als Zusatz empfahl zuerst Stohmann<sup>3)</sup> gekörnten Bimsstein, der später von mehreren Seiten<sup>4)</sup> als das beste Mittel erklärt wurde; von anderen wurden Sand<sup>5)</sup>, Barium-, Strontium-, Calciumsulfat, Glaspulver, Bolus<sup>6)</sup>, gepulverter Marmor, Magnesiumoxyd<sup>7)</sup>, ausgeglühter Asbest und endlich schwach gebrannter Fayenceton und Kaolin<sup>8)</sup> angewendet. Wieder andere gaben Papiermasse in die Schalen; hiervor warnt Stohmann<sup>9)</sup> mit Recht, da Papiermasse als äußerst hygroskopische Substanz sehr leicht fehlerhafte Ergebnisse liefere; aus demselben Grunde ist nach Stohmann auch die von Arnold<sup>10)</sup> angegebene Anwendung von Watte- oder der von Weller<sup>11)</sup> vorgeschlagene Zusatz von Cellulose zu verwerfen.

Bellier<sup>7)</sup> läßt Milch in besonders gereinigten Schwämmchen von 0,2 g aufsaugen; durch 3-stündiges Trocknen bei 80° erhält er die Trockensubstanz.

Auch Flüssigkeiten wurden bald als Zusatzmittel empfohlen; Stokes<sup>12)</sup> gab einige Tropfen Essigsäure zur Milch; auch war seit langer Zeit die Anwendung von Alkohol als Koagulierungsmittel bekannt.

<sup>1)</sup> W. Kirchner: Handbuch der Milchwirtschaft. Berlin 1907, 672.

<sup>2)</sup> Österr. Chem. Ztg. 1908, 1, 334; diese Zeitschrift 1899, 2, 670.

<sup>3)</sup> Journal für Landwirtschaft, 16, 150.

<sup>4)</sup> Revista de chimica pura e applicada 1907, 3, 311—316; diese Zeitschrift 1908, 15, 171.

<sup>5)</sup> Stohmann, Die Milch und Molkereiprodukte. Braunschweig 1898, 214.

<sup>6)</sup> Rievel: Handbuch der Milchkunde. Hannover 1907, 295.

<sup>7)</sup> Teichert, Methoden zur Untersuchung von Milch und Molkereiprodukten. Stuttgart 1909, 49.

<sup>8)</sup> Stohmann, a. a. O. S. 219.

<sup>9)</sup> Daselbst. S. 218.

<sup>10)</sup> Zeitschr. analyt. Chem. 1882, 21, 283.

<sup>11)</sup> Zeitschr. analyt. Chem. 1896, 35, 102.

<sup>12)</sup> Analyst 1907, 32, 284; diese Zeitschrift 1908, 16, 253.

G. Hinard<sup>1)</sup> setzt zu 10 ccm Milch 3 Tropfen Formalin und 5–6 Tropfen Essigsäure und trocknet bei 95–100°; die Gewichtszunahme durch das Formalin, das sich bekanntlich mit den Eiweißkörpern verbindet, sollte nach seinen Angaben bei den geringen Mengen des zur Verwendung kommenden Formalins zu vernachlässigen sein. Wie aber Bevan<sup>2)</sup> und später Höft<sup>3)</sup> gefunden haben, erhöht schon ein Formalinzusatz von 0,6 ccm und mehr zu 100 ccm Milch die Trockensubstanz um 0,1 % und darüber, während geringere Mengen (z. B. 4 Tropfen auf 100 ccm, wie sie zur Konservierung von Milch genügen) keinen Einfluß mehr haben.

C. Revis<sup>4)</sup> ersetzt die von Stockes gebrauchte Essigsäure durch Aceton. 2,5 g Milch werden mit 1 ccm Aceton 12 Minuten lang auf dem Wasserbade erwärmt; das Aceton siedet schwach und fällt dabei die Eiweißstoffe aus, wobei die Trockensubstanz als wabenförmige Masse zurückgelassen wird, die durch zweistündiges Einstellen in den Wassertrockenschrank getrocknet wird.

Während N. Gerber und P. Radenhausen<sup>5)</sup> den Zusatz von Alkohol oder Eisessig als sehr zweckdienlich empfehlen, hält es im Gegensatz hierzu A. Segin<sup>6)</sup> für besser, von diesen Zusätzen abzusehen, da wenig Alkohol nicht genügend die Hautbildung verhindere, größere Mengen aber das Gewicht der Trockensubstanz erhöhen; ebenso werde die Trockensubstanz erhöht, wenn größere Mengen 5 %-iger oder gar 30 %-iger Essigsäure zur Milch gegeben werden; allerdings ist diese Erhöhung bei kleinen Mengen der 5 %-igen Essigsäure nur unerheblich.

L. Janke<sup>5)</sup> wiederum findet keinen Unterschied in den Ergebnissen mit oder ohne Zusatz von „Oberflächenvergrößerungsmitteln“.

An Stelle der flachen Schalen wendet H. Timpe<sup>7)</sup> einen mit einer hohen Asbestschicht fast ganz ausgefüllten Gooch-Tiegel an; der Asbest dient zum Aufsaugen von etwa 5 ccm Milch; die Trockensubstanz wird erhalten durch 4–5-stündiges Trocknen bei 100–102°, worauf man den Rückstand durch Ausziehen mit Äther noch zur Fettbestimmung verwerten kann.

An Stelle des mit Asbest gefüllten Gooch-Tiegels ist von A. Sanna<sup>8)</sup> ein kleines, selbst zu formendes Asbestschiffchen empfohlen worden, bei dem man schon nach 2–3 Stunden Gewichtskonstanz erhalte.

Einen komplizierten Apparat zur Bestimmung der Milchtrockensubstanz hat Geißler<sup>9)</sup> konstruiert. Die Milch wird im luftleeren Raum verdampft und das dabei abdestillierte Wasser in einer kalibrierten Glasröhre verdichtet und gemessen. Das Arbeiten mit diesem Apparat, einem Meisterwerk der Glasbläserkunst, ermöglicht aber keine genügend genauen Bestimmungen und hat deshalb in der Praxis keine Anwendung gefunden. Das gleiche gilt von einem ähnlichen Apparat von Petri und Muencke.

Eine Trocknung im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur empfiehlt auch A. Lam<sup>10)</sup>. Bei Anwendung von 1 g Milch erhält man bei diesem Verfahren nach 24 Stunden eine Trockensubstanz von konstantem Gewicht; bei Anwendung von 2 bzw. 5 g Milch ist das Trocknen erst nach 3–7 Tagen beendet.

Schon bald war erkannt worden, daß auch die Menge der zur Eintrocknung kommenden Milch eine große Rolle spielt. Während nach den „Vereinbarungen“<sup>11)</sup> zur Bestimmung der

<sup>1)</sup> Ann. chim. analyt. 1907, **12**, 471; diese Zeitschrift 1909, **17**, 325.

<sup>2)</sup> Chem.-Ztg. 1895, **19**, 1186.

<sup>3)</sup> Chem.-Ztg. 1905, **29**, 54.

<sup>4)</sup> Analyst 1907, **32**, 284; diese Zeitschrift 1908, **16**, 253.

<sup>5)</sup> Sommerfeld's Handbuch der Milchkunde. Wiesbaden 1909, 268.

<sup>6)</sup> Milchwirtschaftl. Zentralblatt 1906, **2**, 115–119; diese Zeitschrift 1906, **12**, 241.

<sup>7)</sup> Zeitschr. öffentl. Chemie, 1899, **5**, 413–416; diese Zeitschrift 1900, **3**, 340.

<sup>8)</sup> Staz. sperim. agrar. Ital. 1905, **38**, 461–465; diese Zeitschrift 1907, **13**, 36.

<sup>9)</sup> Stohmann, a. a. O. 219.

<sup>10)</sup> Chem.-Ztg. 1903, **27**, 280.

<sup>11)</sup> „Vereinbarungen“ **1**, 60.

Trockensubstanz 10–12 g Milch mit einem geeigneten Aufsaugemittel in einer Schale unter häufigem Umrühren auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und bei etwa 105° im Luft-trockenschrank oder im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet werden, kam man auf den Jahresversammlungen der „Freien Vereinigung“ in Frankfurt a. M.<sup>1)</sup> und Nauheim<sup>2)</sup> nach langen Beratungen zu dem Beschlusse, die Milchtrockensubstanz nicht mehr in 10 g, sondern in 2–3 g zu bestimmen, da nach Reinsch durch zahlreiche Versuche festgestellt worden sei, daß man bei Anwendung geringer Milchmengen einwandfreie Ergebnisse erhält, während bei Anwendung von 10 g es sehr schwer sei, richtige Resultate zu erreichen.

Im allgemeinen wurde die Trocknung im Wassertrockenschrank ausgeführt, wobei aber keine Einigkeit über die Zeitdauer herrschte. Während einige Autoren<sup>3)</sup> 3–4 Stunden bis zur Gewichtskonstanz trocknen, lassen andere die Schalen 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Stunden<sup>4)</sup> oder 2<sup>5)</sup> Stunden im Trockenschrank.

Zur Verkürzung der Zeitdauer empfahl Soxhlet<sup>6)</sup> im Jahre 1891 die Anwendung eines mit Glycerin vom spezifischen Gewicht 1,15 (55%-ig) gefüllten Trockenschrankes, der zur Verstärkung des Luftzuges von einer Reihe von Röhren durchzogen wird und eine Temperatur von ungefähr 103° C liefern soll.

Nach Lührig<sup>7)</sup> soll im Soxhlet'schen Trockenschrank Gewichtskonstanz auch bei Anwendung von 2,5 ccm Milch nur schwer zu erreichen sein, und die Ergebnisse sollen stets niedriger ausfallen, als die im Wassertrockenschrank erhaltenen, woraus Lührig schließt, daß bei dieser Temperatur eine mit Substanzverlust verbundene tiefere Zersetzung der Milchtrockensubstanz stattfindet. Nach anderen Erfahrungen wieder<sup>8)</sup> eignet sich gerade der Soxhlet'sche Trockenschrank vorzüglich zum Eintrocknen der Milch. Indes scheint er doch nicht allgemein eingeführt zu sein, obgleich er an Stelle des Wassertrockenschrankes in den „Vereinbarungen“ und in den Hand- und Lehrbüchern<sup>9)</sup> erwähnt wird. Auch für die im Jahre 1900 erlassene offizielle portugiesische Anleitung zur Milchuntersuchung<sup>10)</sup> ist er vorgeschrieben worden (45 Minuten langes Trocknen).

Über die Frage der Übereinstimmung der direkt gefundenen Trockensubstanz mit der nach der Fleischmann'schen Formel berechneten liegt eine Reihe von Arbeiten vor.

<sup>1)</sup> Diese Zeitschrift 1907, 14, 70, 76.

<sup>2)</sup> Diese Zeitschrift 1908, 16, 7.

<sup>3)</sup> Vergl. Reinsch und Lührig; diese Zeitschrift 1900, 3, 523.

<sup>4)</sup> Ambühl, Chem.-Ztg. 1900, 24, 871.

<sup>5)</sup> Revis, Analyst 1907, 32, 284; diese Zeitschrift 1908, 16, 253.

<sup>6)</sup> Zeitschr. angew. Chemie, 1891; nach Sommerfeld's Handbuch der Milchkunde 1909, 268; vergl. auch J. Greiner: Notiz betr. den Gebrauch des Soxhlet'schen Trockenschrankes. Sonderabdruck.

<sup>7)</sup> Milch-Ztg. 1900, 29, 371–373; diese Zeitschrift 1901, 4, 75.

<sup>8)</sup> Stohmann, a. a. O. S. 217.

<sup>9)</sup> a) J. König: Untersuchung landwirtschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe. Berlin 1906, 469.

b) Stohmann: Die Milch- und Molkereiprodukte. Braunschweig, 1898, 216.

c) Sommerfeld: Handbuch der Milchkunde. Wiesbaden, 1909, 268.

d) Grimmer: Chemie und Physiologie der Milch. Berlin 1910, 333.

e) Teichert: Methoden zur Untersuchung von Milch- und Molkereiprodukten. Stuttgart 1909, 48.

<sup>10)</sup> Revista de chimica pura e applicada 1907, 3, 311–316; diese Zeitschrift 1908, 15, 171.

Fleischmann<sup>1)</sup> selbst erhielt Unterschiede von  $-0,22\%$  (berechnet niedriger als bestimmt) bis  $+0,13\%$  (berechnet höher als bestimmt), im Mittel  $-0,044\%$ , bei 9 Bestimmungen in Magermilch oder in Mischungen von Vollmilch mit Magermilch. Für 24 Bestimmungen in Vollmilch betrug der Unterschied  $-0,22\%$  bis  $+0,19\%$ , im Mittel  $+0,03\%$ ; für 3 Bestimmungen endlich in Gemengen von Milch mit Rahm waren die Unterschiede bei einem Fettgehalt von  $5,59\%$ ,  $9,51\%$  und  $10,01\%$  in derselben Reihenfolge:  $-0,10\%$ ,  $+0,87\%$ ,  $-0,07\%$ , im Mittel  $-0,067\%$ .

Nach Fleischmann werden die Unterschiede um so größer, je höher sich der Prozentgehalt der Milch an fettfreier Trockensubstanz stellt; so ist bei 7 Milchproben (Milch von Jersey-Kühen) mit einer berechneten fettfreien Trockensubstanz von  $9,74\%$  bis  $10,09\%$  und einem Fettgehalt von  $4,71\%$  bis  $6,20\%$  die gefundene Trockensubstanz um  $0,25\%$  bis  $0,33\%$  höher als die berechnete.

Nachdem nun die Fleischmann'sche Formel allgemein zur Berechnung der Trockensubstanz eingeführt worden war, wurden die verschiedensten Beobachtungen über die Übereinstimmung der nach beiden Arten erhaltenen Trockensubstanzen gemacht. Während die einen wegen großer Unterschiede nur die direkt gefundene Trockensubstanz für maßgebend halten, sehen andere gerade die berechnete Trockensubstanz als dem wirklichen Wert entsprechend an. Diese letztere Annahme scheint nach allem am berechtigtesten zu sein.

Bei diesbezüglichen Untersuchungen haben nämlich Reinsch und Lührig<sup>2)</sup> gefunden, daß bei frischer Milch die berechnete mit der gefundenen Trockensubstanz sehr gut übereinstimmt (nach ihrer Tabelle III liegen die Differenzen bei 9 Proben zwischen 0 und  $0,07\%$ ), daß sich aber dann bei fortschreitender Säuerung die Trockensubstanz vermindert dadurch, daß „beim Eindampfen und Trocknen ein Substanzverlust erfolgt, indem sich Produkte bakterieller Zersetzung sowie solche der Säure- oder Alkoholgärung verflüchtigen“. Schon nach 10-stündigem Stehen sollen die Werte merklich niedriger werden. Diese Beobachtungen hatten auch schon Fleischmann<sup>3)</sup> und Vieth<sup>4)</sup> gemacht. Da sich aber auffallenderweise das spezifische Gewicht beim Altern der Milch nicht ändert, „ist es einleuchtend, daß die mit Hilfe der Fleischmann'schen Formel berechnete Trockensubstanz die gleiche sein wird, einerlei ob die Milch wenige Stunden oder mehrere Tage alt ist. Kommen daher größere Differenzen zwischen gefundener und berechneter Trockensubstanz vor, so sollte lediglich die berechnete als die maßgebende betrachtet werden, da nur sie allein Aufschluß über den wirklichen Trockensubstanzgehalt der ursprünglichen Milch gibt“.

Diesen Vorschlag hat vor einigen Jahren Große-Bohle<sup>5)</sup> wieder erneuert, indem er empfiehlt, die Milchtrockensubstanz nur zu berechnen. Gegen die Arbeit von Reinsch und Lührig wendet sich Ambühl<sup>6)</sup>; er hat die Beobachtung gemacht, daß selbst in außergewöhnlichen Fällen der berechnete und der durch Wägung erhaltene Wert noch befriedigend übereinstimmen, ganz gleich wie alt die Milch sei. Während nämlich bei Reinsch und Lührig bei 45 Proben von frischer und alter Milch die Differenzen schwankten:

18-mal zwischen 0 und $0,1\%$	6-mal zwischen $0,31-0,4$
14 „ „ $0,11-0,2$ „	1 „ „ $0,41-0,5$
6 „ „ $0,21-0,3$	

und bei 41 von den 45 Proben die berechnete Trockensubstanz höher ist als die direkt gefundene, berichtet Ambühl über 116 Analysen von Milch, welche teils in frischem Zustande, teils 1 oder 2 Tage alt zur Untersuchung gelangte, und die alle ohne Ausnahme befriedigende Übereinstimmung mit der Berechnung zeigen. Die Differenz betrug nämlich:

<sup>1)</sup> Journal für Landwirtschaft 1885, 33, 251—269.

<sup>2)</sup> Diese Zeitschrift 1900, 3, 521—531.

<sup>3)</sup> Fleischmann, Lehrbuch der Milchwirtschaft. Leipzig, 1908.

<sup>4)</sup> Vieth, Die Milchprüfungsmethoden. Bremen 1879. — Teichert, a. a. O. S. 50.

<sup>5)</sup> Diese Zeitschrift 1908, 16, 7.

<sup>6)</sup> Chem.-Ztg. 1900, 24, 871.

14-mal 0 ‰	7-mal 0,05 ‰	1-mal 0,10 ‰
35 „ 0,01 „	6 „ 0,06 „	1 „ 0,12 „
21 „ 0,02 „	1 „ 0,07 „	1 „ 0,13 „
12 „ 0,03 „	1 „ 0,08 „	1 „ 0,15 „
11 „ 0,04 „	4 „ 0,09 „	

In 96 ‰ aller Bestimmungen war demnach die Differenz zwischen berechneter und gefundener Trockensubstanz geringer als 0,1 ‰; sie ist

43-mal + (berechnet > gefunden)

54 „ – ( „ < „ )

14 „ = 0.

Was die von Ambühl befolgte Methode angeht, so ist zu bemerken, daß 10 ccm Milch in geschlossenen Dosen aus Weißblech von 5,5 cm Durchmesser mit flachem Boden ohne Zusatz auf dem Wasserbade abgedampft und während 2 1/2 Stunden im Wassertrockenschrank getrocknet wurden.

Besonders bemerkenswert ist nach Ambühl, daß die berechnete Trockensubstanz auch in extremen Fällen, bei starker Abrahmung wie bei hohem Wasserzusatz, mit der gefundenen übereinstimmt; selbst bei ausnahmsweise hohem Fettgehalt, der mehr einem Rahm als einer Milch entspricht, ist diese Übereinstimmung noch vorhanden:

Art der Milch	Spezifisches Gewicht bei 15°	Fett %	Trockensubstanz		Differenz %
			berechnet %	direkt ermittelt %	
Stark abgerahmte Milch . . .	1,0352	2,20	11,71	11,72	– 0,01
	1,0346	2,10	11,43	11,47	– 0,04
	1,0341	1,30	10,32	10,20	+ 0,12
Stark gewässerte Milch (65 %) .	1,0102	1,60	4,55	4,51	+ 0,04
	1,0103	1,70	4,70	4,73	– 0,03
Sehr fette Milch . . . . .	1,0220	8,60	16,25	16,27	– 0,02

Behre<sup>1)</sup> hat dagegen gefunden, daß der nach der Fleischmann'schen Formel berechnete Wert für die Trockensubstanz zwar meist bis auf 0,2 ‰ mit dem direkt ermittelten übereinstimme, daß aber bei gewässerten Proben der Unterschied bis auf 0,7 ‰ steigen könne.

Eine Anzahl von vergleichenden Bestimmungen der Milchtrockensubstanz nach den Methoden von Stockes, Hinard und Revis veröffentlicht F. Zilliken<sup>2)</sup> und empfiehlt die Methode von Revis als die beste, da sie bei „guter“ Übereinstimmung mit den berechneten Werten die gleichförmigsten Ergebnisse liefere. Die gefundenen Werte stimmten in einem Fall mit der Rechnung überein, und waren in 20 Fällen um 0,1–0,4 ‰ höher und in 19 Fällen um 0,1–0,48 ‰ niedriger als die berechneten. Bei diesen Differenzen scheint mir demnach der Ausdruck „gute“ Übereinstimmung nicht ganz berechtigt zu sein.

Nach Fleischmann<sup>3)</sup> wird man die Milchtrockensubstanz wahrscheinlich stets etwas zu niedrig finden, „da der Milchzucker nicht mit seinem Kristallwasser, sondern ganz oder teilweise in wasserfreiem Zustande zurückbleibt. Da es andererseits vorkommen kann, daß trotz aller Sorgfalt doch kleine Mengen Wassers von den hornartig eintrocknenden Eiweißkörpern eingeschlossen und am Entweichen gehindert werden, und daß während des Trocknens Oxydationen stattfinden“, so wird auch hier empfohlen, den Gehalt an Trockensubstanz nur zu berechnen.

<sup>1)</sup> Pharm. Zentralhalle 1909, 50, 156.

<sup>2)</sup> Pharm. Zeitung 1909, 54, 336.

<sup>3)</sup> Teichert, a. a. O. S. 50.

**B. Eigene Untersuchungen.**

Durch die im hiesigen Institut beobachtete gute Übereinstimmung der im Soxhlet'schen Trockenschrank erhaltenen Trockensubstanz mit den berechneten Werten wurde ich dazu geführt, systematisch vergleichende Versuche anzustellen über die bei den verschiedenen Methoden zu erlangenden Ergebnisse. Neben den ausführlichen Untersuchungen bestimmte ich dabei die Trockensubstanz bei ein und derselben Milch in zehnfach verschiedener Weise.

Zunächst sei hier die allgemeine Zusammensetzung der Milch angegeben, wobei für die Trockensubstanz vorläufig nur der berechnete Wert eingetragen worden ist.

Tabelle I.

Zusammensetzung der bei den Untersuchungen verwendeten Milchproben.  
A. Frische normale Milch.

No.	Spezifisches Gewicht der Milch bei 15°	Fett %	Trockensubstanz (berechnet) %	Fettfreie Trockensubstanz %	Fettgehalt der Trockensubstanz %	Spezifisches Gewicht der Trockensubstanz	Spezifisches Gewicht des Essigsäure- serums bei 15°	Säuregrad	Refraktometer- grade	Nitrat (mg N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> i. l.)	Bemerkungen
1	1,0311	3,2	11,88	8,68	26,94	1,338	—	6,2	—	0,75	—
2	1,0309	3,2	11,83	8,63	27,05	1,335	—	6,2	—	0	—
3	1,0315	3,05	11,80	8,75	25,85	1,349	1,0285	6,2	39,1	Spur	—
4	1,0324	3,5	12,56	9,06	27,87	1,330	—	6,3	—	Spur	—
5	1,0338	3,35	12,73	9,33	26,32	1,346	—	6,6	—	0	—
6	1,0312	3,6	12,88	8,78	29,08	1,324	—	6,0	—	unter 0,5	—
7	1,0317	3,5	12,39	8,89	28,25	1,330	—	7,0	—	0	—
8	1,0326	3,4	12,49	9,09	27,27	1,337	1,0269	7,0	38,0	unter 0,5	—
9	1,0324	3,4	12,44	9,04	27,42	1,337	1,0282	6,7	39,6	0	—
10	1,0317	3,6	12,51	8,91	28,78	1,327	—	7,2	—	0	—
11	1,0324	3,85	12,98	9,13	28,99	1,319	—	7,0	—	0,5	—
12	1,0321	3,3	12,25	8,95	26,94	1,339	1,0288	6,6	39,6	0	—

**B. Verdächtige Milch.**

13	1,0297	3,55	11,95	8,40	29,75	1,320	1,0270	5,2	37,9	3,5	—
14	1,0300	3,05	11,42	8,37	26,71	1,343	—	7,4	—	0	—

**C. Gewässerte Milch.**

15	1,0288	3,1	11,18	8,08	27,73	1,331	1,0263	6,4	37,8	18,0	—
16	1,0164	1,65	6,28	4,63	26,73	1,346	1,0146	3,3	27,8	5,5	50 % H <sub>2</sub> O
17	1,0197	2,4	8,03	5,63	29,89	1,317	1,0178	2,8	29,6	4,4	40 % H <sub>2</sub> O
18	1,0255	3,1	10,35	7,25	33,82	1,317	1,0227	3,5	33,8	2,75	25 % H <sub>2</sub> O

selbst  
zugesetzt

**D. Fettarme bzw. entrahmte Milch.**

19	1,0318	2,5	11,21	8,71	22,30	1,380	1,0269	6,1	38,7	unter 0,5	—
20	1,0320	2,85	11,68	8,83	24,40	1,361	1,0281	6,2	38,8	0	—

**E. Gewässerte und entrahmte Milch.**

21	1,0316	0,3	8,52	8,22	—	—	1,0247	7,2	36,3	2,0	—
22	1,0221	0,18	5,98	5,80	—	—	—	4,3	—	—	30% H <sub>2</sub> O zugesetzt zu No. 21
23	1,0328	0,3	8,82	8,52	—	—	1,0262	6,8	37,4	1,0	—
24	1,0267	0,2	7,17	6,97	—	—	—	5,5	—	—	20% H <sub>2</sub> O zugesetzt zu No. 23

**F. Stark fetthaltige Milch.**

25	1,0226	10,50	18,49	7,99	56,79	—	—	2,6	38,0	1,5	Als Rahm gekauft
26	1,0274	5,55	13,77	8,22	40,30	—	1,0269	6,0	37,8	2,0	— 1)

1) Eine Milch mit 3,2 % Fett wurde gekauft und mit 25 % des Rahmes No. 25 vermischt. Die Milch an sich ist ebenso wie der Rahm gewässert gewesen.

Für die direkte Bestimmung der Trockensubstanz seien zunächst einige allgemeine Bemerkungen vorausgeschickt. Die Milch muß stets in trockenen flachen Nickelschalen mit fest anschließendem Deckel abgewogen werden, da sie beim Wägen in offenen Schalen bekanntlich sehr schnell Wasser verliert; so konstatierte z. B. Vogel<sup>1)</sup>, daß 11,462 g Milch in einer offenen Schale innerhalb 5 Minuten schon 0,017 g verloren. Die Genauigkeit der eigentlichen Wägung braucht hierbei nicht aufs äußerste getrieben zu werden, da selbst ein Unterschied von 5 mg bei einer Einwage von 2–3 g Milch für die Ausrechnung noch nicht 0,03% ausmacht.

Dagegen ist es unbedingt erforderlich, bei der Wägung der eigentlichen Trockensubstanz, die außerordentlich begierig Wasser anzieht, mit größter Sorgfalt zu verfahren, da hier schon ein Wägungsunterschied von 1 mg bei Anwendung von 2–3 g Milch in der Prozentausrechnung einen Unterschied von 0,05% bedingt. Auch muß man bei der Wägung der Trockensubstanz selbst durch vorheriges Aufsetzen des mutmaßlichen Gewichtes auf die Wagschale und Entgegenrücken mit dem Reiter für schnelles Wägen Sorge tragen. Endlich sollen die Schalen sofort nach dem Erkalten aus dem Exsiccator genommen und gewogen werden.

Unter Berücksichtigung der soeben angegebenen Regeln habe ich stets 2–4 g Milch abgewogen und die einzelnen mit Milch gefüllten Schalen dann verschieden behandelt: Eine Schale kam ohne weiteren Zusatz auf das Wasserbad; die anderen erhielten alle Zusätze und zwar entweder 3 ccm absol. Alkohol oder 1 ccm Aceton oder 3 Tropfen 20%-ige Essigsäure oder neben der Essigsäure noch 3 Tropfen Formalin. Nach  $\frac{1}{4}$ -stündigem Eindampfen auf dem Wasserbade setzte ich die Schalen dann in die Trockenschränke. Als solche kamen zur Verwendung der Soxhlet'sche Trockenschrank, gefüllt mit Wasser; derselbe, gefüllt mit 55%-igem Glycerin, und der gewöhnliche Wassertrockenschrank. Die Trocknung dauerte im Soxhlet'schen Trockenschrank 20 und 40 Minuten, bei späteren Versuchen auch 30 Minuten; im Wassertrockenschranke  $\frac{1}{2}$ , 1, 2,  $2\frac{1}{2}$  Stunden. Auf diese Weise erhielt ich von jeder Milch bis zu 10 Trockensubstanzbestimmungen.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in der Tabelle II S. 590–592 aufgeführt.

Bei einem Blick auf Tabelle II ist zunächst festzustellen, daß es keinen Unterschied ausmacht, ob der Soxhlet'sche Trockenschrank mit Wasser oder Glycerin gefüllt war, und daß im Soxhlet'schen Trockenschrank durch ein 20–30 Minuten langes Trocknen dieselbe Übereinstimmung mit dem berechneten Wert erreicht wird, wie im gewöhnlichen Wassertrockenschrank durch 1-stündiges Trocknen. Längere Trockendauer ist unnötig und gibt weniger gut stimmende Werte.

Was die Übereinstimmung zwischen berechneter und gefundener Trockensubstanz selbst angeht, so ist zunächst das Eintrocknen unter Zusatz von je 3 Tropfen Formalin und Essigsäure zu verwerfen, da es viel zu hohe Ergebnisse liefert. Eine einfache Überlegung zeigt schon, daß bei Zusatz dieser Menge Formalin auf etwa 4 g Milch die Trockensubstanz schon um 1% zu hoch gefunden würde, wenn die 3 Tropfen Formalin durchschnittlich 0,1 ccm der 40%-igen Formalinlösung entsprechen und angenommen wird, daß sich der gesamte Formaldehyd mit den Eiweißkörpern verbindet; in Wirklichkeit wird natürlich ein großer Teil des Formalins mitverdampfen, aber immerhin habe ich noch einen durchschnittlich um etwa 0,25% höheren Wert ge-

[Fortsetzung S. 593.]

<sup>1)</sup> Vogel, Die Milch. Berlin 1885; nach Teichert a. a. O. S. 49.

Tabelle II.

In nachstehender Tabelle bedeutet

W = Füllung des Soxhlet'schen Trockenschrankes mit Wasser;

G = Füllung des Soxhlet'schen Trockenschrankes mit 55%igem Glycerin.

## A. Frische Milch.

No. der Milch	Trockensubstanz berechnet %	Trockensubstanz - Bestimmung								
		Zusatz zur Milch	im Soxhlet'schen Trocken- schrank			im Wassertrockenschrank				
			Trocken- schrank, ge- füllt mit	Trockendauer:						
				20 Min.	30 Min.	40 Min.	1/2 Stde.	1 Stde.	2 Stdn.	2 1/2 Stdn.
1	11,88	Ohne Zusatz . . . . .	W	11,77	—	11,73	—	11,67	11,64	11,65
		Alkohol . . . . .		11,96	—	11,88	—	11,79	11,77	11,77
		Aceton . . . . .		11,72	—	11,67	—	11,98	11,94	11,95
		Essigsäure . . . . .		11,84	—	11,79	—	11,85	11,82	11,83
		Essigsäure + Formalin		12,14	—	12,08	—	12,16	12,11	12,11
2	11,83	Ohne Zusatz . . . . .	W	11,80	—	11,74	11,87	11,87	11,75	11,75
		Alkohol . . . . .		11,85	—	11,72	11,94	11,89	11,79	11,78
		Aceton . . . . .		11,84	—	11,74	12,00	11,91	11,81	11,80
		Essigsäure . . . . .		11,90	—	11,84	12,04	11,97	11,87	11,86
		Essigsäure + Formalin		12,22	—	12,07	12,31	12,20	12,14	12,13
3	11,80	Ohne Zusatz . . . . .	W	11,78	—	11,77	11,73	11,70	11,66	11,65
		Alkohol . . . . .		11,79	—	11,71	11,69	11,67	11,62	11,61
		Aceton . . . . .		11,71	—	11,70	11,74	11,68	11,62	11,61
		Essigsäure . . . . .		11,87	—	11,81	11,80	11,78	11,72	11,72
		Essigsäure + Formalin		11,87	—	11,86	12,01	11,93	11,88	11,87
4	12,56	Ohne Zusatz . . . . .	W	12,43	—	12,40	12,52	12,48	12,43	12,44
		Alkohol . . . . .		12,57	—	12,52	12,66	12,62	12,60	12,61
		Aceton . . . . .		12,48	—	12,43	12,47	12,44	12,44	12,44
		Essigsäure . . . . .		12,46	—	12,43	12,52	12,49	12,47	12,47
		Essigsäure + Formalin		12,62	—	12,60	12,63	12,60	12,59	12,59
5	12,73	Ohne Zusatz . . . . .	W	12,65	—	12,63	12,73	12,62	12,61	12,58
		Alkohol . . . . .		12,75	—	12,65	12,90	12,75	12,75	12,72
		Aceton . . . . .		12,55	—	12,52	12,60	12,55	12,55	12,54
		Essigsäure (1 ccm) . .		12,86	—	12,79	13,63	13,31	13,10	12,98
		Essigsäure + Formalin (je 1 ccm)		14,92	—	14,78	15,52	14,84	14,42	14,21
6	12,38	Ohne Zusatz . . . . .	W	12,28	—	12,26	—	—	—	—
		Alkohol . . . . .		12,39	—	—	—	—	—	—
7	12,39	Ohne Zusatz . . . . .	W	12,32	—	—	—	—	—	—
		Alkohol . . . . .		12,39	—	—	—	—	—	—



No. der Milch	Trockensubstanz berechnet o/o	Trockensubstanz - Bestimmung								
		Zusatz zur Milch	Trocken- schrank, ge- füllt mit	im Soxhlet'schen Trocken- schrank			im Wassertrockenschrank			
				Trockendauer:						
				20 Min.	30 Min.	40 Min.	1/2 Stde.	1 Stde.	2 Std.	2 1/2 Std.
8	12,49	Ohne Zusatz . . . . .	W	12,41	—	12,38	60	—	—	—
		Alkohol . . . . .		12,54	—	12,52	Min.	—	—	—
9	12,44	Ohne Zusatz . . . . .	W	12,35	—	12,38	12,39	—	—	—
		Alkohol . . . . .		12,46	—	12,55	12,55	—	—	—
		Aceton . . . . .		12,34	—	12,38	12,39	—	—	—
10	12,51	Ohne Zusatz . . . . .	G	12,51	—	12,38	12,41	12,40	12,45	12,45
		Alkohol . . . . .		12,57	—	12,40	12,56	12,51	12,52	12,51
		Aceton . . . . .		12,50	—	12,39	12,45	12,41	12,55	12,45
		Essigsäure . . . . .		12,76	—	12,66	12,72	12,72	12,84	12,72
		Essigsäure + Formalin .		13,04	—	12,88	13,11	12,90	12,99	12,99
11	12,98	Ohne Zusatz . . . . .	G	12,90	12,89	12,86	—	—	—	—
		Alkohol . . . . .		12,94	12,90	12,89	—	—	—	—
		Aceton . . . . .		12,82	12,82	12,81	—	—	—	—
12	12,25	Ohne Zusatz . . . . .	G	12,19	12,18	12,18	—	—	—	—
		Alkohol . . . . .		12,35	12,31	12,31	—	—	—	—
		Aceton . . . . .		12,12	12,11	12,15	—	—	—	—

## B. Verdächtige Milch.

13	11,95	Ohne Zusatz . . . . .	W	11,98	—	11,91	12,02	11,86	11,84	11,84
		Alkohol . . . . .		11,99	—	11,99	12,11	12,01	11,93	11,92
		Aceton . . . . .		11,95	—	11,93	11,85	11,82	11,81	11,81
		Essigsäure . . . . .		11,98	—	11,96	11,95	11,95	11,92	11,92
		Essigsäure + Formalin .		12,06	—	12,05	12,15	12,14	12,12	12,11
14	11,42	Ohne Zusatz . . . . .	W	11,40	—	11,40	11,34	11,34	11,28	11,28
		Alkohol . . . . .		11,38	—	11,38	11,39	11,38	11,32	11,32
		Aceton . . . . .		11,37	—	11,37	11,36	11,36	11,30	11,30
		Essigsäure . . . . .		11,46	—	11,46	11,37	11,37	11,28	11,28
		Essigsäure + Formalin .		11,71	—	11,71	11,79	11,78	11,70	11,69

## C. Gewässerte Milch.

15	11,18	Ohne Zusatz . . . . .	W	11,21	—	11,13	11,31	11,19	11,15	11,13
		Alkohol . . . . .		11,19	—	11,18	11,19	11,18	11,15	11,12
		Aceton . . . . .		11,21	—	11,16	11,12	11,11	11,11	11,10
		Essigsäure . . . . .		11,23	—	11,19	11,23	11,20	11,20	11,20
		Essigsäure + Formalin .		11,52	—	11,49	11,54	11,52	11,52	11,52
16	6,28	Ohne Zusatz . . . . .	G	6,20	6,19	6,21	Milch No. 12 mit etwa 50 % Wasserzusatz			
		Alkohol . . . . .		6,39	6,32	6,33				
		Aceton . . . . .		6,31	6,28	6,28				

No. der Milch	Trockensubstanz berechnet %	Trockensubstanz - Bestimmung								
		Zusatz zur Milch	im Soxhlet'schen Trocken- schrank	im Wassertrockenschrank						
				Trocken- schrank, gefüllt mit	Trockendauer :					
					20 Min.	30 Min.	40 Min.	1/2 Stde.	1 Stde.	2 Stdn.
17	8,03	Ohne Zusatz . . . . .	G	7,93	7,92	7,91	} Milch No. 12 mit etwa 40 % Wasserzusatz			
		Alkohol . . . . .		7,98	8,01	8,01				
		Aceton . . . . .		7,94	7,93	7,92				
18	10,35	Ohne Zusatz . . . . .	G	10,26	10,25	10,24	} Desgl. mit etwa 25 % Wasserzusatz			
		Alkohol . . . . .		10,43	10,36	10,36				
		Aceton . . . . .		10,23	10,23	10,24				

## D. Fettarme bzw. entrahmte Milch.

19	11,21	Ohne Zusatz . . . . .	G	11,11	—	11,04	11,07	11,06	11,06	11,06
		Alkohol . . . . .		11,18	—	11,14	11,30	11,21	11,21	11,21
		Aceton . . . . .		11,19	—	11,11	11,03	11,02	11,02	11,02
		Essigsäure . . . . .		11,42	—	11,35	11,53	11,41	11,41	11,40
		Essigsäure + Formalin .		11,63	—	11,49	11,75	11,71	11,75	11,71
20	11,68	Ohne Zusatz . . . . .	G	11,67	—	11,63	11,68	11,59	11,59	11,70
		Alkohol . . . . .		11,76	—	11,73	11,93	11,82	11,82	11,98
		Aceton . . . . .		11,60	—	11,59	11,62	11,61	11,61	11,70
		Essigsäure . . . . .		12,45	—	12,28	12,18	12,02	12,03	12,07
		Essigsäure + Formalin .		12,42	—	12,22	12,45	12,41	12,42	12,52

## E. Gewässerte und entrahmte Milch.

21	8,52	Ohne Zusatz . . . . .	G	8,65	8,61	8,61	—	—	—	—
		Alkohol . . . . .		8,84	8,78	8,78	—	—	—	—
		Aceton . . . . .		8,59	8,59	8,56	—	—	—	—
22	5,98	Ohne Zusatz . . . . .	G	6,05	6,04	6,04	Milch No. 21 mit etwa 30 % Wasserzusatz			
		Alkohol . . . . .		6,11	6,11	6,09				
		Aceton . . . . .		6,11	6,09	6,09				
23	8,82	Ohne Zusatz . . . . .	G	9,05	9,03	9,02	—	—	—	—
		Alkohol . . . . .		9,31	9,19	9,17	—	—	—	—
		Aceton . . . . .		9,01	9,00	8,97	—	—	—	—
24	7,17	Ohne Zusatz . . . . .	G	7,18	7,17	7,17	Milch No. 23 mit etwa 20 % Wasserzusatz			
		Alkohol . . . . .		7,37	7,33	7,32				
		Aceton . . . . .		7,28	7,23	7,22				

## F. Stark fetthaltige Milch.

25	18,49	Ohne Zusatz . . . . .	G	18,57	18,54	18,52	18,41	18,36	18,35	18,33
		Alkohol . . . . .		18,76	18,70	18,69	18,43	18,39	18,36	18,35
		Aceton . . . . .		18,49	18,47	18,47	18,44	18,39	18,37	18,33
26	13,77	Ohne Zusatz . . . . .	G	13,85	13,85	13,85	13,77	13,74	13,73	13,73
		Alkohol . . . . .		13,94	13,92	13,91	13,82	13,70	13,68	13,65
		Aceton . . . . .		13,92	13,86	13,86	13,91	13,88	13,88	13,87

[Fortsetzung von S. 589.]

funden, als die Berechnung ergibt. Auch der Zusatz von Essigsäure<sup>1)</sup> allein gibt etwas zu hohe Zahlen.

Außer bei diesen Zusätzen erhält man gute Übereinstimmung mit den berechneten Werten, wenn die Trockensubstanz ohne Zusatz oder mit Zusatz von Alkohol oder Aceton hergestellt wird. Ohne Zusatz und bei Anwesenheit von Aceton ist der direkt gefundene Wert etwas niedriger als der berechnete, bei Zusatz von Alkohol bekam ich die am besten stimmenden Zahlen.

Für frische normale Milch lasse ich in der Übersicht auf S. 594—595 noch die Mittelwerte folgen.

Aber nicht nur für gewöhnliche Milch, sondern auch für jede andere Milch, sei sie sehr fettreich, stark entrahmt oder stark gewässert, gilt die gute Übereinstimmung zwischen gefundener und berechneter Trockensubstanz<sup>2)</sup>, sodaß die oben (S. 587) erwähnten Befunde von Behre durchaus nicht bestätigt werden können, während meine Zahlen den von Ambühl angegebenen vollkommen entsprechen.

Weitere Untersuchungen erstreckten sich auf die Beobachtung von Reinsch und Lührig, daß die Trockensubstanzbestimmung in alter Milch niedrigere Ergebnisse liefere, als in frischer Milch. Ich erhielt hierbei folgende Zahlen:

				Milch I			Milch II
Spezifisches Gewicht	{	a) nach 2 und 22 Stunden		1,0327			1,0321
		b) später . . . . .		1,0326			
Fett . . . . .				3,3%			3,75%
Trockensubstanz, berechnet für . a) 12,40, b)				12,37%			12,79%
				Ohne Zusatz	Mit Alkohol-zusatz	Ohne Zusatz	Mit Alkohol-zusatz
Die Trocken-substanz-Bestimmung ergab:	{	nach 2 Stunden	12,30 %	12,33 %		12,69 %	12,86 %
		„ 22 „	12,23 „	12,31 „		12,67 „	12,82 „
		„ 28 „	12,23 „	12,30 „		12,58 „	12,77 „
		„ 46 „	12,15 (?)%	12,27 „		12,54 „	12,78 „
		„ 52 „	12 21 %	12,27 „		12,55 „	12,67 „
		„ 71 „	12,18 „	12,27 „		12,48 „	12,60 „
		„ 78 „	12,18 „	12,22 „		12,45 „	12,59 „
Größte Differenz zwischen 2 Stunden und 78 Stunden				0,12 %	0,11 %	0,24 %	0,27 %

Entsprechend den Angaben von Reinsch und Lührig nimmt die Trockensubstanz also mit zunehmendem Alter der Milch stetig ab, während das spezifische Gewicht dasselbe bleibt. Indes ist diese Abnahme verhältnismäßig unerheblich, sodaß auch die Ambühl'schen Zahlen gerechtfertigt erscheinen.

Nachdem nun die Übereinstimmung zwischen berechneter und direkt gefundener Trockensubstanz bei nicht mit Konservierungs- oder Verdickungsmitteln versetzten Milchproben für alle Fälle festgestellt worden war, lag der Gedanke nahe, vielleicht

<sup>1)</sup> Die mit Zusatz von Essigsäure hergestellten Trockensubstanzen waren stets gelb gefärbt, alle anderen weiß.

<sup>2)</sup> Auffällig ist hier, daß bei Zusatz von Alkohol zu stark entrahmter Magermilch und andererseits zu stark fetthaltiger Milch die Trockensubstanz um etwa 0,2—0,4 % höher ist als der berechnete Wert, während die Bestimmung bei Zusatz von Aceton oder ohne Zusatz gute Übereinstimmung lieferte.

bei einer schlechten Übereinstimmung der beiden Zahlen auf einen Zusatz von Konservierungsmitteln zur Milch zu schließen.

Als Konservierungsmittel kommen neben Borsäure und schwefliger Säure, welche im allgemeinen in so geringen Mengen angewendet werden, daß sie keinen Einfluß auf den Trockensubstanzgehalt haben können, Natriumcarbonat und Zuckerkalk in Betracht. Nach F. Reiß<sup>1)</sup> und Baier und Neumann<sup>2)</sup> sind als gewöhnlicher Zusatz 6 g Zuckerkalk auf 1 Liter Milch anzusehen, während für Natrium-

Tabelle

Unterschiede zwischen direkt gefundener und berechneter  
In nachstehender Tabelle bedeutet + a oder - a, daß die direkt bestimmte Trocken-

Art des Zusatzes		A. Im Soxhlet'schen Trockenschrank bestimmt					
		Trocknungsdauer					
		20 Minuten			40 Minuten		
		+	=	-	+	=	-
A. Ohne Zusatz . .	Zahl der Bestimmungen . . .	—	1	11	—	—	12
	Unterschiede . . .	—	0	0,02—0,13	—	—	0,03—0,16
	Mittel:	—	— 0,07			— 0,10	
B. Zusatz von Alkohol	Zahl der Bestimmungen . . .	9	1	2	3	1	6
	Unterschiede . . .	0,01—0,10	0	0,01—0,04	0,03—0,11	0	0,04—0,11
	Mittel:	+ 0,03			— 0,03		
C. Zusatz von Aceton	Zahl der Bestimmungen . . .	1	—	—	—	—	9
	Unterschiede . . .	0,01	—	0,01—0,18	—	—	0,06—0,21
	Mittel:	— 0,10			— 0,13		
D. Zusatz von Essigsäure <sup>3)</sup> (mit Weglassung v. No. 5)	Anzahl der Bestimmungen . . .	3	—	2	3	—	2
	Unterschiede . . .	0,07—0,25	—	0,04—0,10	0,01—0,15	—	0,09—0,13
	Mittel:	+ 0,05			— 0,01		
E. Zusatz von Essigsäure und Formalin (mit Weglassung von No. 5)	Zahl der Bestimmungen . . .	5	—	—	5	—	—
	Unterschiede . . .	0,06—0,53	—	—	0,04—0,37	—	—
	Mittel:	+ 0,26			+ 0,18		

<sup>1)</sup> Diese Zeitschrift 1904, 8, 606.

<sup>2)</sup> Diese Zeitschrift 1908, 16, 51—63.

<sup>3)</sup> Bei Zusatz von Essigsäure war die Trockensubstanz durchweg gelb gefärbt.

carbonatzusatz Literaturangaben nicht gefunden wurden. Ich bestimmte nun in zwei von fremder Hand mit Zuckerkalk und Natriumcarbonat versetzten Milchproben (etwa 270 bis 280 ccm Milch wurden mit 2 g Zuckerkalk oder Natriumcarbonat, die in 20 bis 30 ccm Wasser gelöst waren, versetzt) und in der entsprechenden normalen Milch auch auf direktem Wege die Trockensubstanz (ohne Zusatz). Die Ergebnisse sind in Tabelle IV auf S. 596 zusammengestellt.

## III.

Trockensubstanz (‰) bei frischer normaler Milch.

substanz um a größer oder kleiner ist als die berechnete Trockensubstanz.

B. Im Wassertrockenschrank bestimmt											
Trocknungsdauer											
$\frac{1}{2}$ Stunde			1 Stunde			2 Stunden			$2\frac{1}{2}$ Stunden		
+	=	-	+	=	-	+	=	-	+	=	-
1	1	3	1	-	5	-	-	6	-	-	6
0,04	0	0,04—0,10	0,04	-	0,08—0,19	-	-	0,06—0,24	-	-	0,06—0,23
— 0,04			— 0,09			— 0,13			— 0,13		
4	-	1	3	1	2	3	-	3	1	1	4
0,05—0,17	-	0,11	0,02—0,06	0	0,09—0,13	0,01—0,04	-	0,04—0,18	0,05	0	0,01—0,19
+ 0,06			— 0,01			— 0,04			— 0,05		
1	-	4	2	-	4	2	-	4	1	-	5
0,17	-	0,06—0,13	0,08—0,10	-	0,10—0,18	0,04—0,06	-	0,02—0,18	0,07	-	0,03—0,19
— 0,03			— 0,06			— 0,07			— 0,09		
2	1	1	2	-	3	2	-	3	2	-	3
0,21	0	0,04	0,14—0,21	-	0,02—0,07	0,04—0,33	-	0,06—0,09	0,03—0,21	-	0,05—0,09
+ 0,09			+ 0,05			+ 0,03			± 0		
4	-	-	5	-	-	5	-	-	5	-	-
0,07—0,60	-	-	0,04—0,39	-	-	0,03—0,48	-	-	0,03—0,48	-	-
+ 0,34			+ 0,24			+ 0,23			+ 0,23		

Tabelle IV.

Bestimmungen	Normale Milch	Milch mit Natrium- carbonat	Milch mit Zucker-Kalk
Reaktion . . . . .	amphoter	alkalisch	amphoter
Spezifisches Gewicht { a) Lactodensimeter . . . b) Westphal'sche Wage .	1,0305 —	1,0335 1,0335	1,0298 <sup>1)</sup> 1,0298 <sup>1)</sup>
Fett, nach Gerber . . . . .	3,25%	2,8 %	3,0%
Trockensubstanz { berechnet . . . . . bestimmt . . . . . }	11,79%	12,00 %	11,31 %
	11,71 %	10,46 %	11,48%
	11,72%	10,54 %	11,50 %
Aussehen der Trockensubstanz . . . . .	rein weiß	stark gelb ge- färbt, Ober- fläche mit CO <sub>2</sub> - Blasen über- zogen	rein weiß

Aus dieser Tabelle ist zu sehen, daß bei der normalen Milch die Übereinstimmung zwischen gefundener und berechneter Trockensubstanz wieder gut zu nennen ist; beim Zusatz von Soda ist wahrscheinlich durch die Einwirkung von Milchsäure aus dem Carbonat Kohlensäure entbunden worden, wobei sich anscheinend Bestandteile verflüchtigt haben; die Trockensubstanz selbst ist stark gelb gefärbt worden. Übereinstimmung zwischen beiden Werten ist durchaus nicht vorhanden.

Bei der mit Zuckerkalk versetzten Milch ist die gefundene Trockensubstanz um rund 0,2% höher als die berechnete; der Unterschied liegt also schon außerhalb der Fehlergrenze für genaue Bestimmungen.

Unter Umständen lassen sich daher aus einer schlechten Übereinstimmung zwischen gefundener und berechneter Trockensubstanz Schlüsse ziehen auf einen etwaigen Zusatz von Konservierungs- oder Verdickungsmitteln.

In der Tabelle V folgen zum Schluß noch Milchanalysen mit den zugehörigen Trockensubstanzen, die gelegentlich der Nahrungsmittelkontrolle ausgeführt worden sind. Dabei wurden für die Bestimmung der Trockensubstanz 3—4 g Milch angewendet und die ohne weiteren Zusatz erhaltene Trockensubstanz im Soxhlet'schen mit Wasser gefüllten Trockenschrank 20 Minuten getrocknet. Die Übereinstimmung ist allgemein als sehr gut zu bezeichnen.

Ich empfehle daher auf Grund der früheren und der jetzigen Untersuchungen, von der direkten Bestimmung der Milchtrockensubstanz bei offenbar nicht mit Konservierungs- oder Verdickungsmitteln versetzten Milchproben abzusehen und einfach den berechneten Wert als maßgebend anzunehmen. Bei vermuteten Zusätzen zur Milch, namentlich Zuckerkalk, kann die Ausführung der direkten Trockensubstanzbestimmung wenigstens einen Anhaltspunkt gewähren.

<sup>1)</sup> Die Spindel bewegte sich nur sehr langsam.

Tabelle V.

Milchproben des Handels, entnommen gelegentlich der Nahrungsmittelkontrolle.

## A. Unverdächtige Milch.

Milch No.	Spez. Gewicht bei 15°	Fett  %	Trockensubstanz		Die direkt ge- fundene Trocken- substanz ist		Fett- freie Trok- kensub- stanz (Mittel)  %	Fettge- halt der Trok- kensub- stanz  %	Spez. Gewicht der Trok- kensub- stanz	Spez. Gewicht des Essig- säure- serums bei 15°	Säure- grade	Re- frakto- meter- grade	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> i. l  mg
			berech- net  %	gefun- den  %	nied- riger als die berech- nete um  %	höher als die berech- nete um  %							
1	1,0322	3,10	12,03	12,01	0,02	—	8,92	25,79	1,35	1,0276	7,1	38,2	—
2	1,0330	3,20	12,35	12,33	0,02	—	9,14	25,93	1,35	1,0282	6,8	39,6	—
3	1,0322	3,20	12,15	12,26	—	0,11	9,01	26,21	1,34	1,0276	6,5	38,7	—
4	1,0317	3,12	11,93	12,06	—	0,13	8,88	26,00	1,35	1,0282	6,4	38,95	0
5	1,0310	3,35	12,03	11,96	0,07	—	8,65	27,92	1,33	1,0274	6,8	40,1	0
6	1,0314	3,50	12,31	12,26	0,05	—	8,79	28,48	1,33	1,0280	8,2	39,2	0
7	1,0315	3,30	12,10	12,01	0,09	—	9,06	27,36	1,34	1,0269	6,2	39,1	0
8	1,0317	3,50	12,39	12,29	0,10	—	8,84	28,36	1,33	1,0273	6,3	39,0	0
9	1,0305	3,60	12,21	12,15	0,06	—	8,58	29,56	1,32	1,0269	6,2	38,0	0
10	1,0317	3,00	11,79	11,74	0,05	—	8,77	25,49	1,35	1,0269	6,4	38,8	0
11	1,0315	3,28	12,08	12,13	—	0,05	8,83	27,09	1,34	1,0269	6,8	38,8	0
12	1,0316	3,33	12,16	12,01	0,08	—	8,77	27,52	1,34	1,0280	7,2	38,5	0
13	1,0320	3,38	12,32	12,39	—	0,07	8,96	27,39	1,34	1,0277	6,2	39,0	0
14	1,0306	3,48	12,09	12,14	—	0,03	8,64	28,71	1,33	1,0270	6,3	38,3	0
15	1,0305	3,80	12,45	12,41	0,04	—	8,63	30,57	1,31	1,0270	8,4	38,4	0
16	1,0321	3,20	12,13	12,16	—	0,03	8,95	26,34	1,34	1,0277	6,8	38,8	0
17	1,0320	3,05	11,92	11,91	0,01	—	8,87	26,40	1,35	1,0277	6,0	38,6	0
18	1,0318	3,30	12,17	12,23	—	0,06	8,90	27,05	1,34	1,0274	6,5	38,6	0
19 <sup>1)</sup>	1,0340	3,80	13,32	13,24	0,08	—	9,48	27,90	1,33	1,0285	6,8	39,25	0
20	1,0335	3,50	12,84	12,89	—	0,05	9,36	27,20	1,34	1,0278	6,9	38,8	0,25
21	1,0326	3,25	12,31	12,26	0,05	—	9,03	26,50	1,34	1,0269	6,6	38,6	0
22	1,0327	3,40	12,52	12,40	0,12	—	9,06	27,29	1,34	1,0273	6,4	39,0	Spur
23	1,0322	3,00	11,91	11,84	0,07	—	8,88	25,25	1,36	1,0271	6,2	38,55	0
24	1,0328	3,74	12,95	13,08	—	0,13	9,28	28,73	1,32	1,0279	6,2	38,9	0
25	1,0324	3,55	12,62	12,49	0,13	—	9,01	28,26	1,33	1,0277	6,8	38,8	0
26	1,0307	3,75	12,44	12,51	—	0,07	8,73	30,05	1,31	1,0276	6,2	38,5	0
27	1,0320	3,05	11,92	11,87	0,05	—	8,85	25,63	1,35	1,0267	6,3	38,5	0,6
28	1,0320	3,95	13,00	13,03	—	0,03	9,07	30,34	1,31	1,0276	6,1	38,7	0
29	1,0322	3,40	12,39	12,48	—	0,09	9,04	27,33	1,33	1,0291	7,2	38,9	Spur
30	1,0323	3,00	11,94	11,88	0,06	—	8,91	25,19	1,36	1,0283	6,8	38,0	unter 0,5
31	1,0327	3,25	12,32	12,34	—	0,02	9,08	26,36	1,35	1,0274	6,6	39,2	0
32	1,0330	3,30	12,53	12,48	0,05	—	9,16	26,78	1,34	1,0294	6,8	39,3	0
33 <sup>2)</sup>	1,0325	3,95	13,13	13,04	0,07	—	9,14	30,17	1,31	1,0286	6,3	39,3	0
34	1,0316	3,40	12,24	12,20	0,04	—	8,82	27,82	1,33	1,0285	6,3	38,9	0
35	1,0311	3,00	11,64	11,60	0,04	—	8,62	25,82	1,35	1,0278	7,1	38,9	1,0
36	1,0325	3,25	12,29	12,38	—	0,09	9,09	26,34	1,34	1,0283	7,0	39,3	0,5
37	1,0319	3,65	12,62	12,68	—	0,06	9,00	28,85	1,32	1,0280	6,8	38,8	1,0
38	1,0322	3,00	11,91	11,95	—	0,04	8,93	25,15	1,36	1,0275	7,85	38,4	Spur
39	1,0317	3,05	11,85	11,95	—	0,10	8,85	25,63	1,35	1,0274	6,2	38,6	unter 0,5

1) Stallprobe.

2) Stallprobe zu Nr. 52 und 53.

## B. Verdächtige bezw. Proben mit anormal niedrigem Fettgehalt.

Milch No.	Spez. Gewicht bei 15°	Fett  %	Trockensubstanz		Die direkt ge- fundene Trock- kensubstanz ist		Fett- freie Trok- kensub- stanz (Mittel)	Fettge- halt der Trok- kensub- stanz	Spez. Gewicht der Trok- kensub- stanz	Spez. Gewicht des Essig- säure- serums bei 15°	Säure- grade	Re- frakto- meter- grade	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> f. l
			berech- net	gefun- den	nied- riger als die berech- nete um	höher um							
			%	%	%	%	%	%					mg
40	1,0304	2,80	11,22	11,25	—	0,03	8,44	24,91	1,36	1,0273	6,3	38,2	0
41	1,0308	3,20	11,80	11,74	0,06	—	8,57	27,20	1,34	1,0263	6,0	37,5	0,5
42	1,0338	2,55	11,71	11,62	0,09	—	9,17	21,40	1,39	1,0281	7,0	39,35	0
43	1,0310	3,60	12,33	12,26	0,07	—	8,70	29,27	1,32	1,0266	7,6	38,25	1,0
44	1,0305	3,20	11,73	11,64	0,09	—	8,49	27,35	1,34	1,0268	5,8	38,1	0,5
45	1,0312	3,15	11,84	11,85	—	0,01	8,70	26,58	1,34	1,0263	6,8	37,8	Spur
46	1,0317	3,10	11,91	11,85	0,06	—	8,78	26,10	1,35	1,0275	6,4	38,7	3,75
47	1,0319	2,65	11,42	11,38	0,04	—	8,75	23,25	1,37	1,0272	6,0	38,1	2,0
48	1,0319	2,80	11,65	11,60	0,05	—	8,83	24,08	1,36	1,0276	6,8	39,0	Spur
49	1,0320	2,84	11,67	11,63	0,04	—	8,81	24,38	1,36	1,0279	6,3	39,1	0
50	1,0323	2,90	11,82	11,88	—	0,06	8,95	24,47	1,36	1,0272	6,6	38,5	0

## C. Gewässerte Proben.

51	1,0284	3,00	10,96	10,91	0,05	—	7,94	27,42	1,34	1,0257	6,2	36,0	Spur
52 <sup>1)</sup>	1,0261	2,95	10,32	10,29	0,03	—	7,36	23,61	1,325	1,0240	5,2	34,7	0
53 <sup>1)</sup>	1,0303	3,50	12,04	12,00	0,04	—	8,52	29,17	1,325	1,0276	7,1	37,7	0

## Zusammenfassung der Ergebnisse.

Die Ergebnisse meiner Arbeit fasse ich in folgende Schlußsätze zusammen:

1. Man erhält gute Übereinstimmung zwischen berechneter und direkt gefundener Trockensubstanz bei Anwendung von 3—4 g Milch und Eintrocknung entweder ohne Zusatz oder mit Zusatz von Alkohol oder Aceton. (Höchste Differenz 0,18%; vergl. Tab. III.)

2. Als Trocknungsdauer genügt für den Soxhlet'schen mit Wasser oder mit 55%igem Glycerin gefüllten Trockenschrank eine Zeit von 20—30 Minuten, für den gewöhnlichen Trockenschrank eine solche von 1 Stunde.

3. Die direkte Bestimmung der Milchtrockensubstanz bei Anwendung von je 3 Tropfen Essigsäure und Formalin gibt viel zu hohe Zahlen; die Werte kommen den berechneten schon näher bei Zusatz von Essigsäure allein, doch ergaben sich auch bei diesem Zusatz im allgemeinen zu hohe Resultate.

4. Die gute Übereinstimmung mit den berechneten Werten wird bei jeder Milchprobe erhalten, ganz gleich, ob sie normal, sehr fettreich, stark entrahmt oder stark gewässert ist.

5. Die direkte Bestimmung der Trockensubstanz gibt bei alter Milch etwas niedrigere Werte als bei frischer Milch; die Unterschiede sind indes nicht sehr erheblich (bei meinen Versuchen 0,11—0,27%).

Da nach meinen Untersuchungen bei solchen Milchproben, die weder konserviert noch mit Zuckerkalk versetzt worden sind, in allen Fällen die Übereinstimmung

<sup>1)</sup> Die Wässerung für No. 52 und 53 wurde nachgewiesen durch die Stallprobe No. 33.



zwischen direkt ermitteltem und berechnetem Trockensubstanzgehalt nichts zu wünschen übrig läßt, halte ich eine direkte Bestimmung der Trockensubstanz in diesen Fällen für unnötig, und empfehle, nur die berechneten Werte als maßgebend anzusehen.

Liegt dagegen Verdacht auf Zusatz von Zuckerkalk oder Natriumcarbonat vor, so kann die direkte Bestimmung der Trockensubstanz durch das Nichtübereinstimmen mit dem berechneten Werte neben den anderen Beobachtungen einen Anhaltspunkt bieten.

## Beiträge zur chemischen Kenntnis des Paprika.

Von

Prof. Dr. A. v. Sigmond und Privatdozent Dr. M. Vuk.

Mitteilung aus dem Laboratorium für landwirtschaftlich-chemische Technologie der Technischen Hochschule in Budapest.

[Eingegangen am 19. Oktober 1911.]

Der Nachweis der Verfälschung von gemahlenem Paprika mit fremdem Öl ist immer noch als offene Frage anzusehen. Dies gab uns Veranlassung, verschiedene in- und ausländische Paprikasorten zu untersuchen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind am Schlusse dieser Abhandlung kurz zusammengefaßt; über die Ausführung der einzelnen Bestimmungen wollen wir noch folgendes bemerken:

### I. Untersuchung von ungarischen Paprikasorten<sup>1)</sup>.

Da bekanntlich die einzelnen Bestandteile (Samen, Pericarp, Placentae, Grünteile [Stengel etc.]) des Paprika verschiedene Ölmengen, vielleicht auch verschieden zusammengesetztes Öl enthalten, so haben wir zuerst die Mengenverhältnisse der einzelnen Bestandteile zueinander bestimmt und bei je 25 fehlerfreien Paprikaschoten die nachstehenden Ergebnisse erhalten:

Herkunft des Paprika	Pericarp %	Samen %	Placentae %	Grünteile %
Foktö . . . . .	56,24; 58,79	34,25; 31,78	3,87; 3,86	5,70; 5,68
Uszód . . . . .	60,01; 58,36	31,25; 32,02	4,11; 4,27	4,94; 5,39
Dunaszentbenedek . . . . .	50,34; 49,57	39,23; 40,15	4,78; 4,80	5,77; 5,55
Géderlak . . . . .	58,89; 54,48	30,82; 35,14	4,60; 4,85	5,46; 5,33
Kalocsa . . . . .	57,87; 58,86	32,65; 31,83	4,12; 4,24	5,19; 4,85
Szeged . . . . .	59,52; 59,88	29,60; 30,23	5,22; 4,55	5,32; 5,14
Szeged (Palfy) . . . . .	58,63; 59,28	30,88; 29,73	4,43; 4,86	5,84; 5,74
Mittel (rund) . . . . .	58 %	32 %	4,5 %	5,5 %

Für den Ätherextrakt dieser getrockneten (wasserfreien) Bestandteile wurden folgende Werte gefunden:

<sup>1)</sup> Ausgeführt von Dipl. Ing.-Chemiker Ernst Obermayer im obengenannten Laboratorium.