Zwei Beiträge zur Milchuntersuchung

Autor(en): **Ambühl, G. / Weiss, H.**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène**

Band (Jahr): **10 (1919)**

Heft 2

PDF erstellt am: **25.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-984190

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

MITTEILUNGEN
AUS DEM GEBIETE DER
LEBENSMITTELUNTERSUCHUNG UND HYGIENE
VERÖFFENTLICHT VOM SCHWEIZ. GESUNDHEITSAMT
TRAVAUX DE CHIMIE ALIMENTAIRE ET D'HYGIÈNE
PUBLIÉS PAR LE SERVICE SUISSE DE L'HYGIÈNE PUBLIQUE

ABONNEMENT: Schweiz Fr. 8. 20 per Jahrg. — Ausland Fr. 10. — oder M. 8. —.
Suisse fr. 8. 20 par année. — Etranger fr. 10. — ou M. 8. —.
Preis einzelner Hefte Fr. 1. 50 (Ausland M. 1. 50).
Prix des fascicules fr. 1. 50 (étranger M. 1. 50).

BAND X 1919 HEFT 2

Zwei Beiträge zur Milchuntersuchung.

Von G. AMBÜHL und H. WEISS.

(Mitteilung aus dem kantonalen Laboratorium St. Gallen.)

I. Vorschlag zur Einführung eines auf kaltem Wege hergestellten Serums für die Refraktometrie der Milch.

Das Lichtbrechungsvermögen des Milchserums, bestimmt mit dem Zeissschen Eintauchrefraktometer, ist zu einem der wichtigsten Faktoren der Milchbeurteilung auf deren Reellität, speziell auf einen geschehenen Wasserzusatz geworden. Um den Nachweis der Brauchbarkeit und Zuverlässigkeit dieser Methode hat sich bekanntlich *E. Ackermann* hervorragende Verdienste erworben. Die von ihm ausgearbeitete Methode ist durch das Schweizerische Lebensmittelbuch, 3. Auflage vom Jahre 1917, unter diejenigen Untersuchungsmethoden aufgenommen worden, welche zum Nachweis von Milchverfälschungen stets ausgeführt werden müssen. Sie ist deshalb in sämtlichen Lebensmittel-Untersuchungsanstalten der Schweiz andauernd und häufig im Gebrauch.

Der bis heute gebräuchlichen Herstellungsart des Milchserums durch Zusatz von Chlorcalciumlösung haften aber mehrere Uebelstände an, welche eine Aenderung des Verfahrens im Sinne der Verbesserung wünschbar erscheinen lassen. Das Chlorcalcium-Serum erfordert eine leicht zerbrechliche Apparatur, lange, dünnwandige Glasröhren, einen bedeutenden Aufwand von Zeit und Heizgas, und liefert nicht immer ein Milchserum von der erforderlichen Klarheit und genügenden Schärfe der Trennungslinie im Refraktometer.

Diese Uebelstände veranlassten uns zu Versuchen, durch Heranziehung eines andern Salzes an Stelle des Chlorcalciums, ein klares Milchserum ohne Erhitzen, eventuell durch Filtration zu gewinnen.

In Erinnerung, dass bei der Milchzucker-Bestimmung nach Ritthausen durch Kupfervitriol-Lösung ein völlig blankes, klares Milchserum erhalten wird, prüften wir die Salze der bekannten schweren Metalle der Reihe nach durch, um das geeignetste zur weitern Verfolgung auszuwählen. Die Salze mit farbigen Lösungen fielen a priori ausser Frage; von solchen mit wasserklaren Lösungen erwies sich das *Quecksilber* in der Form des *Chlorids* als das geeignetste Medium zur Darstellung eines völlig klaren, fett- und eiweissfreien Milchserums auf kaltem Wege.

Quecksilberchlorid in salzsaurer Lösung kam schon früher durch *Tillmans* und *Sutthof*[1]) in Vorschlag und Anwendung zur Serumbereitung für die Bestimmung der präformierten Schwefelsäure in der Milch.

1. Versuche zur Darstellung und Anwendung des Quecksilber-Serums.

Da der Zusatz der Ausfällungsflüssigkeit dem Volumen nach möglichst gering bemessen sein muss, um eine zu starke Verdünnung der Milch und damit grössere Fehlerquellen bei der Bestimmung der Refraktometerzahl zu vermeiden, wurde als erster Versuch eine 25 %ige Salzsäure mit 80 % $HgCl_2$ verwendet.

30 cm^3 Milch wurden mit 0,25 cm^3 dieser Lösung versetzt und nach dem Durchmischen filtriert.

Das Filtrat war nahezu klar, trübte sich aber bei längerem Stehen wieder und gab auf weiteren Zusatz eine erhebliche voluminöse, weisse Ausscheidung von Proteinstoffen.

Das in 0,25 cm^3 Ausfällungsflüssigkeit enthaltene $HgCl_2$ reichte demnach zur vollständigen Ausfällung der Eiweissstoffe nicht völlig aus.

Da in der 25 %igen Salzsäure sich kein höherer Prozentsatz an $HgCl_2$ auflöst, ohne eine nachträgliche teilweise Ausscheidung des Salzes, so musste eine stärkere Konzentration der Säure angewendet werden.

Es wurde versucht, eine annähernd gesättigte Lösung von $HgCl_2$ in der vorrätigen konzentrierten HCl von ca. 1,18 spezifischem Gewicht darzustellen.

15 g kristallisiertes reines $HgCl_2$ wurden mit 6 cm^3 obiger Säure auf einer Flamme leicht erwärmt, wobei sich das Salz rasch auflöste; hernach wurde abgekühlt. Die Lösung schied dabei viel $HgCl_2$ aus; bei weiterem Zusatz der gleichen Säure auf das Gesamtvolumen von 10 cm^3 trat wieder vollständige Lösung der Ausscheidung ein. Die nahezu gesättigte Lösung wurde mit der Säure auf *12,0 cm^3* verdünnt.

Der Gehalt an $HgCl_2$ betrug in dieser Lösung 1500 : 12 = 125,0 %.

Eine Anzahl Milchproben wurden nun auf je *30 cm^3 Milch* mit *0,25 cm^3* dieser Hg-Lösung versetzt. Nach kräftigem Durchschütteln der Mischungen zeigten sie sich gut coaguliert. Die ziemlich rasch durchgehenden Filtrate

[1]) Z. U. N. G. 1910, **20**, 54.

waren nahezu wasserklar. Beim weiteren Versetzen derselben mit der Hg-Lösung zeigte sich, dass einzelne Filtrate vollständig klar blieben, in anderen dagegen, wenn auch kein Niederschlag, so doch noch eine leichte Trübung eintrat, sodass sie noch nicht als vollständig proteinfrei angesehen werden konnten.

In Anbetracht dieses Verhaltens wurde in der Folge auf 30 cm^3 Milch 0,30 cm^3 Ausfällungsflüssigkeit verwendet.

Sämtliche Filtrate liefen jetzt *wasserklar*, erwiesen sich bei weiterer Prüfung mit $HgCl_2$ — HCl als *frei von durch dieses Metallsalz fällbaren Eiweissstoffen* und zeigten bei der refraktometrischen Untersuchung sehr deutliche Lichtbrechung bezw. eine scharfe Trennungslinie.

Die Mischung von 0,30 cm^3 $HgCl_2$ - HCl - Lösung mit 30 cm^3 destilliertem Wasser zeigte eine Refraktion von 20,0 Skalenteilen.

Nachträglich wurde noch der genaue Gehalt der verwendeten konzentrierten Salzsäure ermittelt. Sie zeigte ein *spezifisches Gewicht von 1,1840* (pyknometrisch bestimmt); der *Gehalt an HCl* betrug titrimetrisch bestimmt: 35,96 oder rund *36,0* % Gewicht.

Auf Grund dieser Versuche ergibt sich folgende Darstellungsweise der Hg-Ausfällungsflüssigkeit:

Man bereitet in erster Linie eine Salzsäure von der angegebenen Konzentration und hält von dieser Säure ein Quantum von 1—2 L. stets vorrätig.

Dann wird für 100 cm^3 Ausfällungsflüssigkeit 125,0 g reinstes, kristallisiertes Quecksilberchlorid genau abgewogen und in einen Messkolben gebracht, der mit der Salzsäure bis ca. $^3/_4$ angefüllt wird. Der Kolben wird auf kleiner Flamme leicht erwärmt. Nach vollständigem Lösen des $HgCl_2$ wird mit Säure nahezu bis zur Marke aufgefüllt, abgekühlt und bei 15° C. eingestellt und gemischt.

Trotzdem die Lösung gut haltbar ist, empfiehlt es sich, nicht mehr als 200 cm^3, die für ca. 600 Bestimmungen ausreichen, auf einmal darzustellen und in gut schliessender Glasstöpselflasche aufzubewahren.

Bei richtiger Darstellung dieses Reagens müssen 0,30 cm^3 desselben in 30 cm^3 destilliertem Wasser im Refraktometer genau 20,0° anzeigen.

Um das auf kaltem Wege hergestellte neue Quecksilberserum mit dem bisherigen Chlorcalcium-Serum nach verschiedenen Richtungen zu vergleichen, wurden folgende Versuche angestellt:

1. 3 Proben reelle, mit Formalin konservierte, 2 Monate alte Milchproben wurden zu *einer* Probe vereinigt und von dieser Mischmilch Proben mit steigendem Wassergehalt bereitet.

Sowohl die Milch als das zugesetzte Wasser wurden genau abgewogen. Diese Serie von Milchproben, reelle und die gewässerten, wurde refraktometrisch nach der Chlorcalcium- und nach dem Quecksilberchlorid-Salzsäure-Verfahren mit folgenden Resultaten geprüft:

Menge des zugesetzten Wassers	Refraktion des $CaCl_2$-Serums		Berechneter Wasserzusatz %	Refraktion des $HgCl_2$-HCl-Serums		Berechneter Wasserzusatz %	Differenz der Refraktionszahlen
	a) sofort bestimmt	*b)* nach 6 Stunden bestimmt		*a)* sofort bestimmt	*b)* nach 6 Stunden bestimmt		
Reine Milch .	41,4	41,7	—	44,4	44,7	—	3,0
5 % Wasser .	40,0	40,2	5,31	42,9	43,3	5,10	2,9
10 » »	38,7	39,0	10,23	41,4	41,8	10,21	2,7
15 » »	37,3	37,5	15,53	40,0	40,4	14,97	2,7
20 » »	35,8	36,0	21,21	38,8	39,0	19,05	3,0
25 » »	34,5	35,0	26,14	37,3	37,7	24,15	2,8
30 » »	33,2	33,6	31,06	36,0	36,4	28,58	2,8
35 » »	31,9	32,1	35,99	34,6	35,0	33,34	2,7
40 » »	30,7	30,9	40,53	33,3	33,6	37,76	2,6
45 » »	29,4	29,7	45,46	32,0	32,4	42,18	2,6
50 » »	28,1	28,4	50,38	30,9	31,2	45,92	2,8
55 » »	26,9	27,1	54,93	29,7	30,0	50,00	2,8
60 » »	25,7	25,9	59,47	28,6	28,9	53,75	2,9

Beim Chlorcalcium-Verfahren waren alle 13 Sera erheblich trübe; die Refraktion konnte ohne Filtration nicht mit genügender Sicherheit bestimmt werden. Auch die filtrierten Sera zeigten Trübung sowie undeutliche verschwommene Brechungslinie.

Die berechneten Wasserzusätze stimmen gut mit den tatsächlich gemachten Zusätzen überein. Die grösste Differenz beträgt + 1,14 %.

Die Dauer der Serumbereitung und Bestimmung der Refraktionszahl betrug genau 2 Stunden.

Beim Quecksilberchlorid-Salzsäure-Verfahren waren alle 13 Sera vollständig wasserklar und zeigten sehr scharfe Brechungslinien.

Die berechneten Wasserzusätze stimmen mit den wirklich vorhandenen Gehalten bis zu einem Zusatz von 35 % Wasser ebenfalls gut überein. Die grösste Differenz beträgt — 1,66 %.

Bei höheren Wasserzusätzen müsste eine *Korrektur* nach folgendem Schema erfolgen:

Berechneter Wasserzusatz	Korrektur
35—40 %	+ 2,5 %
40—45 »	+ 3,0 »
45—50 »	+ 3,5 »
50—55 »	+ 4,0 »
55—60 »	+ 4,5 »

Die Ursache dieser Erscheinung, wie auch der um 2,7—3,0° erhöhten Refraktionszahl, liegt ohne Zweifel in der relativ hohen Refraktionszahl der Ausfällungsflüssigkeit, 20,0° gegen 16,3° der Mischung von 0,25 cm³ $CaCl_2$ in 30 cm³ Wasser. Da aber derart grosse Wasserzusätze nicht häufig vorkommen, scheint dieser Nachteil nicht von Belang zu sein.

Die Dauer der Serumbereitung und der Bestimmung der Refraktionszahl betrug 65 Minuten, demnach 55 Minuten weniger als bei der Chlorcalcium-Methode.

2. Versuche zur Ermittlung der Konstanz der Refraktometerzahlen.

In der gleichen Milch wurden die Refraktionszahlen je 6 Mal nach beiden Verfahren mit frischen Portionen bestimmt.

	$CaCl_2$-Serum	$HgCl_2$-HCl-Serum	Differenz
1. . . .	39,0°	42,3°	+ 3,3°
2. . . .	39,0°	42,3°	+ 3,3°
3. . . .	39,1°	42,3°	+ 3,2°
4. . . .	39,0°	42,3°	+ 3,3°
5. . . .	39,0°	42,3°	+ 3,3°
6. . . .	39,0°	42,3°	+ 3,3°

Beide Verfahren liefern demnach bei ein und derselben Milch konstante Werte.

3. Einfluss des Alters und der Säuerung der Milch auf die Refraktionszahlen und die Beschaffenheit des Serums.

Versuch A.

In einer Probe frischer, nicht konservierter Milch wurde die Refraktionszahl sowohl des $CaCl_2$, als auch des $HgCl_2$—HCl-Serums an 3 aufeinanderfolgenden Tagen bestimmt, um den Einfluss der Säuerung der Milch auf die Refraktionszahlen festzustellen, wobei gleichzeitig der Säuregrad der Milchprobe ermittelt wurde.

Es ergab sich folgendes Resultat:

Zeit der Untersuchung	Säuregrad	Chlorcalcium-Serum		Quecksilberchlorid-Salzsäure-Serum		Differenz der Refraktionszahlen
		Aussehen	Refraktionszahl	Aussehen	Refraktionszahl	
1. Tag . .	9,5	ziemlich klar	39,8	nahezu wasserklar	43,2	+ 3,4
2. Tag . .	17,5	stark trüb	40,7	» »	42,8	+ 2,1
3. Tag . .	geronnen	stark trüb	41,8	» »	42,3	+ 0,5

Das $CaCl_2$-Serum gab am 2. und 3. Tag mit Quecksilberchlorid deutliche Fällung und mit Phosphorwolframsäure starken Niederschlag, enthält demnach noch reichlich Proteinstoffe.

Das $HgCl_2$—HCl-Serum gab am 2. und 3. Tag auf weiteren Zusatz des Reagens keine Trübung und mit Phosphorwolframsäure nur eine geringe Ausfällung von Proteinstoffen (wahrscheinlich Peptonen), wie solche auch im Serum von frischer Milch mit normalem Säuregrad stets noch vorhanden sind.

Dabei wurde auch die Wahrnehmung gemacht, dass sich schon im Chlorcalcium-Serum frischer Milch gegenüber dem Quecksilberchlorid-Salzsäure-

Serum durch Phosphorwolframsäure fällbare Proteinstoffe in erheblich grösserer Menge vorfinden, dass demnach die Ausfällung des Eiweisses durch das Hg-Salz viel vollständiger geschieht.

Aus obiger Tabelle geht hervor, dass die Refraktionszahl des $CaCl_2$-Serums vom 1. auf den 2. Tag bereits um 0,9°, vom 2. auf den 3. Tag um weitere 1,1°, im ganzen also um volle 2,0° zugenommen hat, wobei am 2. und 3. Tag ein stark trübes, nicht klar filtrierbares Serum erhalten wurde.

Das $HgCl_2$—HCl-Reagens lieferte bei der gleichen Versuchsanordnung ein Serum, dessen Refraktion am 2. Tag nur 0,4°, vom 2. auf den 3. Tag nur 0,5°, im ganzen also nur 0,9° abgenommen hat; wobei stets ein fast wasserklares Serum erzielt wurde.

Mit der Erhöhung des Säuregrades der Milch steigt demnach die Refraktionszahl des Chlorcalcium-Serums erheblich, während dieselbe beim Quecksilberchlorid-Salzsäure-Serum um eine wesentlich kleinere Zahl abnimmt.

Es wurde versucht, eine Erklärung zu finden, worin die Zunahme der Refraktionszahl im Chlorcalcium-Serum bezw. der Abnahme derselben beim Quecksilberchlorid-Salzsäure-Serum in sauer gewordener Milch begründet ist.

Vorerst wurde zu diesem Zweck in einer frischen Milchprobe deren Säuregrad und die Refraktionszahl nach beiden Methoden bestimmt. In beiden Sera ermittelten wir auch die Summe der noch vorhandenen Proteinstoffe durch eine Stickstoffbestimmung mit folgenden Resultaten:

Versuch B.

Tag der Untersuchung	Säuregrad	$CaCl_2$-Serum		$HgCl_2$-HCl-Serum		Differenz der Refraktionszahlen
		Refraktionszahl	% Proteinstoffe (N × 6,25)	Refraktionszahl	% Proteinstoffe (N × 6,25)	
13. Dezember .	9,0	39,0	0,291	42,1	0,218	+ 3,1
14. Dezember .	22,0	40,5	0,350	41,8	0,203	+ 1,3

Aus diesen Daten geht hervor:

1. dass die Refraktionszahl des Chlorcalcium-Serums von einem Tag auf den andern wieder um 1,5° zugenommen, während diejenige des Quecksilberchlorid-Salzsäure-Serums um nur 0,3° abgenommen hat;
2. dass der Gehalt an Proteinstoffen im Chlorcalcium-Serum von einem Tag auf den andern deutlich zugenommen hat, während er im Quecksilberchlorid-Salzsäure-Serum nahezu gleich geblieben ist.

Durch die Säuerung der Milch tritt offenbar ein teilweiser Abbau oder eine *Peptonisierung des Caseins* ein, deren Produkte sich bei der Bereitung des Chlorcalcium-Serums nicht oder nur teilweise ausfällen lassen und so eine Erhöhung der Refraktometerzahl bewirken.[1])

[1]) Auf die gleiche Erscheinung hat *H. Kreis* im Jahresbericht von Baselstadt für 1917, S. 32, bereits aufmerksam gemacht und eine analoge Erklärung des Vorganges gegeben.

Da anderseits beim Quecksilberchlorid-Salzsäure-Serum trotz nahezu gleichbleibendem Proteingehalt auch in der sauer gewordenen Milch eine Erniedrigung der Refraktometerzahl eingetreten ist, lässt sich vermuten, dass die Ursache dieser Erscheinung in den ungleichen Refraktometerwerten von Milchzucker und Milchsäure liegen, bezw. dass die aus dem Milchzucker gebildete Milchsäure einen Einfluss in dieser Richtung ausüben könnte.

Zu diesem Zwecke wurden Lösungen von Milchzucker und Milchsäure mit bekanntem Gehalte hergestellt und mit folgendem Befund refraktometriert:

1,0 %	Milchzucker	: 18,6°	1,0 %	Milchsäure	: 18,1°
2,0 »	»	: 22,6°	2,0 »	»	: 21,1°
3,0 »	»	: 25,9°	3,0 »	»	: 24,2°
4,0 »	»	: 29,8°	4,0 »	»	: 27,3°
5,0 »	»	: 33,6°	5,0 »	»	: 30,4°

Aus diesen Refraktometerzahlen ist ersichtlich, dass Milchsäure gegenüber Milchzucker bei gleichen Gehalten eine wesentlich niedrige Refraktion aufweist.

Bei einer Vermehrung des Säuregrades einer Milch von 9,0 auf 22,0°, wie eine solche beobachtet wurde, entsprechend der Bildung von 0,29 % Milchsäure, erniedrigt sich beispielsweise die Refraktometerzahl bei einem ursprünglichen Milchzuckergehalt von 4,0—5,0 % um ca. 0,2 Refraktometergrade.

Die berechnete Erniedrigung stimmt mit den gefundenen 0,3° ziemlich überein; jedenfalls liegt in dieser Beobachtung eine befriedigende Erklärung.

Eine vergleichende Prüfung von 6 Proben konservierter Milch nach einem längern Zeitintervall (4 Wochen), wie dies bei Oberexpertisen der Fall sein kann, ergibt laut der beigegebenen Tabelle (Seite 60), dass die Refraktionszahlen beim $CaCl_2$-Serum um 1,2—2,0° zunahmen, bei $HgCl_2$-Serum dagegen nur um 0,6—1,2°, und dass auch nach dieser langen Zeit das letztere bei allen 6 Milchproben wasserklar ausfiel.

4. Feststellung der Minimal-Refraktometerzahl für reine, unverfälschte Milch.

Um die Brauchbarkeit der neuen Serumbereitung und die Minimalzahl für reine Milch festzustellen, wurde in einer grössern Anzahl Milchproben, sowohl in frischem wie auch mit Formalin konserviertem Zustand, wie solche dem Laboratorium zur Untersuchung eingeliefert werden, die Bestimmung der Refraktometerzahl nach beiden Methoden durchgeführt. Die dabei erhaltenen Resultate sind in der nächstfolgenden Tabelle (Seite 61 u. f.) verzeichnet.

Aus diesem Zahlenmaterial geht hervor, dass die Refraktionszahl des Quecksilberchlorid-Salzsäure-Serums in den meisten Fällen 3,0—3,4° höher ist als die Refraktionszahl des Chlorcalcium-Serums.

Wo die Differenz unter 3,0° beträgt, hat, wie einzelne Stichproben beweisen, bereits eine leichte Säuerung der Milch Platz gegriffen, durch welche eine Erhöhung der Refraktionszahl des Chlorcalcium-Serums eingetreten ist.

Für reine, unverfälschte Milch liegt die untere Grenzzahl bei *41,7°*. Diese Zahl entspricht nach der Zusammenstellung ziemlich genau der Minimalzahl von 38,5° beim Chlorcalcium-Serum.

Bestimmung der Refraktionszahlen in 6 Proben mit Formalin konservierter Milch

bei deren Einlieferung ins Laboratorium und nach 30 Tagen.

Probe Nr.	Refraktion des Chlorcalcium-Serums		Differenz nach 30 Tagen	Refraktion des Quecksilberchlorid-Salzsäure-Serums		Differenz nach 30 Tagen	Differenz zwischen $CaCl_2$ und $HgCl_2$-HCl-Serum		Beschaffenheit des $CaCl_2$-Serums am 15. Januar 1919	Beschaffenheit des $HgCl_2$-HCl-Serums am 15. Januar 1919	Säuregrad der Milch am 15. Januar 1919
	16. Dez. 1918	15. Jan. 1919		16. Dez. 1918	15. Jan. 1919		16. Dez. 1918	15. Jan. 1919			
1	39,0	40,3	1,3*)	42,0	42,8	+ 0,8	+ 3,0	+ 2,5	stark trüb	wasserklar	19,2
2	38,8	40,0	1,2	42,0	42,6	0,6	3,2	2,6	»	»	10,4
3	38,9	40,8	1,9	42,0	43,2	1,2	3,1	2,4	»	»	17,8
4	38,0	40,0	2,0	41,1	42,0	0,9	3,1	2,1	»	»	15,6
5	38,8	40,8	2,0	41,9	43,1	1,2	3,1	2,3	»	»	14,4
6	38,9	40,4	1,5	42,0	42,6	0,6	3,1	2,2	»	»	21,0

*) Die Refraktionszahlen konnten infolge der starken Trübung, die sich auch durch Filtration nicht beseitigen liess, nicht genau bestimmt werden.

Zusammenstellung von 90 Proben Milch aus der laufenden Praxis des kantonalen Laboratoriums St. Gallen, deren Refraktionszahlen nach der bisherigen und nach der neuen Methode bestimmt worden sind, aus der Zeit vom 12. November bis 28. Dezember 1918.

Probe Nr.	Art der Milchprobe	Spezifisches Gewicht bei 15°	Fett %	Gesamt-Trockensubstanz, %	Fettfreie Trockensubstanz %	Refraktion des $CaCl_2$-Serums	Refraktion des $HgCl_2$-HCl-Serums	Differenz
1	Liefermilch . . .	30,1	2,90	11,28	8,38	38,0	41,3	+3,3
2	»	30,5	3,25	11,79	8,54	38,6	41,5	2,9
3	Stallmilch zu 1 u. 2	31,7	3,65	12,55	8,90	39,8	43,0	3,2
4	»	30,7	3,40	12,02	8,62	39,7	42,7	3,0
5	Verkaufsmilch . .	31,7	4,62	13,71	9,09	40,5	42,9	2,4 [1])
6	Liefermilch . . .	29,6	3,30	11,63	8,33	37,5	40,9	3,4
7	I. Stallmilch zu Nr. 6	31,4	3,50	12,31	8,81	38,9	42,0	3,1
8	II. Stallmilch zu Nr. 6	30,3	3,25	11,74	8,49	38,0	41,4	3,4
9	Verkaufsmilch . .	31,7	3,90	12,85	8,95	39-40 [2])	41,9	—
10	»	31,8	3,75	12,70	8,95	39,3	42,6	3,3
11	»	32,2	4,00	13,09	9,09	39,5	42,8	3,3
12	»	31,9	3,60	12,55	8,95	39,5	42,7	3,2
13	»	32,0	3,80	12,81	9,01	39,0	42,4	3,4
14	»	32,0	3,90	12,92	9,02	39,4	42,8	3,4
15	»	31,5	3,65	12,51	8,86	39,3	42,2	2,9
16	»	32,8	3,70	12,89	9,19	40,0	43,1	3,1
17	»	32,3	3,60	12,65	9,05	39,4	42,6	3,2
18	»	30,6	3,70	12,35	8,65	38,8	42,0	3,2
19	»	30,8	3,60	12,28	8,68	38,9	42,1	3,2
20	»	30,7	3,70	12,37	8,67	38,8	42,1	3,3
21	»	31,8	3,50	12,41	8,91	39,3	42,5	3,2
22	»	31,8	3,70	12,64	8,94	39,0	42,2	3,2
23	Stallmilch . . .	32,8	2,90	11,95	9,05	39,9	43,3	3,4
24	»	32,2	3,00	11,92	8,92	39,7	43,1	3,4
25	»	33,5	2,45	11,58	9,13	40,1	43,6	3,5
26	»	33,0	3,20	12,36	9,16	40,4	43,7	3,3
27	Verkaufsmilch . .	32,8	3,20	12,31	9,11	39,4	42,8	3,4
28	»	33,0	3,80	13,06	9,26	39,4	42,8	3,4
29	»	32,7	3,85	13,04	9,19	39,6	42,8	3,2
30	»	33,4	3,85	13,21	9,36	40,2	43,6	3,4
31	»	33,3	4,20	13,61	9,41	39,8	43,0	3,2
32	»	32,0	3,75	12,75	9,00	39,3	42,4	3,1
33	»	32,7	3,65	12,81	9,16	39,8	43,0	3,2
34	»	31,8	3,95	12,93	8,98	39,6	42,9	3,3

[1]) Säuregrad : 21,1°.

[2]) Das $CaCl_2$-Serum war trotz Filtration stark trüb, der Trennungsstrich daher sehr undeutlich. Das $HgCl_2$—HCl-Serum war vollständig klar. Säuregrad der Milch: 14,4. Die Milch coagulierte beim Kochen.

Probe Nr.	Art der Milchprobe	Spezifisches Gewicht bei 15°	Fett %	Gesamt-Trockensubstanz, %	Fettfreie Trockensubstanz %	Refraktion des $CaCl_2$-Serums	Refraktion des $HgCl_2$-HCl-Serums	Differenz
35	Verkaufsmilch . .	32,5	4,20	13,41	9,21	39,5	43,1	+3,6
36	»	31,7	3,80	12,73	8,93	38,9	42,2	3,3
37	»	31,6	4,00	12,94	8,94	39,2	42,6	3,4
38	»	32,4	4,10	13,26	9,16	39,3	42,6	3,3
39	»	32,2	3,60	12,63	9,03	39,5	42,7	3,2
40	»	31,7	3,75	12,67	8,92	39,3	42,3	3,0
41	»	32,2	3,95	13,03	9,08	39,5	42,8	3,3
42	»	32,3	3,40	12,42	9,02	40,1	43,4	3,3
43	»	32,5	4,30	13,52	9,22	40,4	43,6	3,2
44	»	32,6	3,60	12,72	9,12	39,3	42,7	3,4
45	»	32,5	3,90	13,05	9,15	39,3	42,7	3,4
46	»	32,4	3,70	12,79	9,09	39,5	42,9	3,4
47	»	33,7	4,10	13,58	9,48	40,0	43,7	3,7 [1]
48	»	33,2	4,05	13,40	9,35	39,6	42,9	3,3
49	»	32,2	3,25	12,21	8,96	39,1	42,4	3,3
50	»	32,7	4,00	13,22	9,22	39,8	43,2	3,4
51	»	32,9	3,90	13,15	9,25	39,6	43,0	3,2
52	»	32,4	3,95	13,08	9,13	39,8	43,0	3,2
53	»	32,3	3,90	13,00	9,10	39,0	42,4	3,4
54	»	32,1	3,60	12,60	9,00	39,0	42,4	3,4
55	»	31,8	4,00	12,99	8,99	39,5	42,9	3,4
56	»	32,4	3,75	12,85	9,10	39,8	43,1	3,3
57	»	31,4	3,25	12,01	8,76	38,5	41,7	3,2
58	»	32,5	3,80	12,93	9,13	39,4	42,7	3,3
59	»	31,3	3,45	12,22	8,77	39,5	42,7	3,2
60	»	32,6	2,90	11,90	9,00	39,8	42,8	3,0
61	»	31,5	3,30	12,10	8,80	38,9	42,1	3,2
62	»	31,9	3,15	11,77	8,62	38,9	42,1	3,2
63	»	32,3	3,55	12,59	9,04	38,7	42,0	3,3
64	»	32,1	3,60	12,60	9,00	39,2	42,5	3,3
65	»	32,4	3,85	12,97	9,12	39,0	42,3	3,3
66	»	31,3	3,50	12,28	8,78	38,8	42,0	3,2
67 [2]	»	31,7	3,50	12,38	8,88	39,0	42,0	3,0
68	»	31,9	3,40	12,32	8,92	38,8	42,0	3,2
69	»	31,9	3,80	12,78	8,98	38,9	42,0	3,1
70	»	30,7	3,35	11,96	8,61	38,0	41,1	3,1
71	»	31,9	3,40	12,32	8,92	38,8	41,9	3,1
72	»	31,7	3,65	12,55	8,90	38,9	42,0	3,1
73	»	29,8	3,60	12,03	8,43	37,8	40,7	2,9
74	Liefermilch zu Nr. 73	27,6	3,15	10,94	7,79	36,0	39,0	3,0
75	Stallmilch zu Nr. 73 u. 74	31,3	3,50	12,28	8,78	38,7	41,9	3,2
76	Verkaufsmilch . .	32,2	2,60	11,44	8,84	40,0	43,0	3,0

[1]) Das $HgCl_2$-Serum gab mit weiterem Zusatz von $HgCl^2$ noch geringen Niederschlag.

[2]) Nr. 67—78, 85 und 86 mit Formalin konservierte frische Milch.

Probe Nr.	Art der Milchprobe	Spezifisches Gewicht bei 15°	Fett %	Gesamt-Trockensubstanz, %	Fettfreie Trockensubstanz %	Refraktion des $CaCl_2$-Serums	Refraktion des $HgCl_2$-HCl-Serums	Differenz
77	Verkaufsmilch . .	29,4	2,30	10,37	8,07	37,7	40,5	+2,8
78	Stallmilch zu Nr. 76	33,5	3,25	12,53	9,28	40,8	44,0	3,2
79	Verkaufsmilch . .	31,9	3,40	12,32	8,92	39,0	42,1	3,1
80	»	33,3	3,10	12,31	9,21	40,3	43,7	3,4
81	»	33,3	2,90	12,07	9,17	40,4	43,5	3,1
82	»	32,0	3,70	12,69	8,99	39,4	42,4	3,0
83	»	31,9	3,20	12,08	8,88	39,0	42,3	3,3
84	»	33,4	3,55	12,86	9,31	40,1	43,5	3,4
85	»	31,9	3,35	12,26	8,91	40,3	43,0	2,7[1])
86	»	31,7	2,80	11,56	8,76	38,8	42,0	3,2
87	II. Stallmilch zu Nr. 76	32,3	2,75	11,69	8,94	40,0	43,0	3,0
88	Verkaufsmilch . .	30,8	2,60	11,09	8,49	38,9	41,9	3,0
89	Liefermilch . . .	30,3	3,10	11,57	8,47	38,3	41,6	3,3
90	»	30,4	5,47	14,41	8,94	39,6	43,2	3,6

5. Praktische Ausführung der Refraktometrie mit dem Hg-Ausfällungsmittel.

Auf Grund der dargelegten Versuche und Wahrnehmungen ergibt sich folgende Art der Serumbereitung mit dem neuen Reagens:

Das Abmessen von 30 cm^3 Milch geschieht entweder in den bisherigen Siederöhren, oder mit genauen 30er Pipetten, am zweckmässigsten aber in kleinen Standzylindern mit Glaspfropfen und einer Marke bei 30 cm^3.

Zu der genau abgemessenen Milchmenge fügt man 0,3 cm^3 $HgCl_2$—HCl-Reagens zu, abgemessen in einer mit Sicherheitskugel versehenen Pipette, schüttelt die Mischung kräftig durch und bringt sie auf ein glattes, trockenes Filter von 11 cm. Durchmesser.

Das Filtrat, das direkt in den kleinen Bechergläsern aufgefangen wird, zeigt bei frischer Milch stets nur eine leichte Opalescenz, während es bei sauer gewordener oder seit längerer Zeit konservierter Milch nahezu wasserklar abläuft.

Die Bestimmung der Refraktionszahl selbst geschieht in der bisherigen Art bei der Temperatur von 17,5° C.

Die Ablesung sollte möglichst rasch nach der Serumbereitung geschehen, da sowohl dieses wie auch das Chlorcalcium-Serum bei längerem Stehen eine deutliche Erhöhung der Refraktion zeigt.

Die neue Art der Serumbereitung vereinigt in sich folgende Vorzüge:

1. Wesentliche Zeitersparnis.

[1]) Säuregrad: 12,0.

2. Völliger Wegfall von Gasverbrauch, der bei der notwendigen Erhitzung eines grossen Quantums Wasser nicht unbedeutend ist.

3. Einfachere Apparatur, namentlich Wegfall der zerbrechlichen Siederöhren.

4. Vollständig klares Serum bei sauer gewordener und alter Milch.

5. Geringere Schwankungen in der Zusammensetzung des Serums bei sauer gewordener Milch.

6. Bessere Eignung des Serums zum Nitrat-Nachweis gegenüber dem Chlorcalcium-Serum, wie dies im zweiten Teil der vorliegenden Mitteilung des Näheren dargelegt wird.

Diesen Vorzügen könnte vielleicht als Nachteil der neuen Methode die Verwendung eines giftigen, teuren Schwermetallsalzes statt eines billigen, ungiftigen Erdalkali-Salzes entgegengehalten werden. In den analytischen Laboratorien (und nur für diese ist die Refraktometrie des Milchserums bestimmt) nimmt man aber bekanntlich keine Rücksicht auf die Giftigkeit der Reagentien, da deren Natur dem Personal bekannt ist und auch gebührend berücksichtigt wird. Zur Herstellung des einzelnen Milchserums wird 0,3 cm^3 Quecksilberchlorid-Lösung mit 0,375 g $HgCl_2$ verwendet, welches Quantum beim Ankaufspreis von Fr. 13. — pro kg vor dem Weltkrieg auf 4,8 oder rund 5 Cts. zu stehen kam. Bei den gegenwärtigen Preisen der Quecksilbersalze würde allerdings die Refraktometrie von 1000 Milchproben während eines Jahres den Laboratoriumsbetrieb ein artiges Sümmchen kosten, das sich aber durch Ersparung an Zeit, Gas und Glas wieder reichlich einbringen lässt. Wo die Refraktionszahl nur im Verdachtsfall der Wässerung und bei den Vergleichsproben bestimmt wird, wie bei uns, fallen die Unkosten der Methode nicht in Betracht.

Im st. gallischen Laboratorium wird vorläufig die Refraktionszahl in allen Beanstandungsfällen nach beiden Methoden bestimmt, bis durch Nachprüfung in andern Laboratorien und Erprobung der neuen Quecksilbermethode deren Aufnahme unter diejenigen analytischen Methoden erfolgt, welche ausser den offiziellen des Schweizerischen Lebensmittelbuches nach Art. 2, Absatz 2 des Bundesratsbeschlusses vom 25. Juli 1917 im Laboratoriumsbetrieb ebenfalls angewendet werden dürfen.

II. Beitrag zum Nachweis von Salpetersäure in der Milch.

Bei Anlass einer Oberexpertise in einem Milchfälschungsfalle schien es notwendig, dem Nachweis von Nitraten in der Milch näherzutreten und unter den zahlreich beschriebenen Verfahren dasjenige auszusuchen, das selbst sehr geringe Nitratmengen mit Sicherheit nachzuweisen gestattet.

1. Das Schweizerische Lebensmittelbuch, dritte, revidierte Auflage von 1917, enthält im Kapitel Milch, Absatz 13, folgende Vorschrift:

«Zum Nachweis von Nitraten wird das zur Bestimmung der Refraktionszahl hergestellte Chlorcalcium-Serum benützt.

0,5 g Diphenylamin werden in einer Mischung von 100 ^{3} konzentrierter Schwefelsäure mit 20 cm^3 Wasser gelöst.

2 cm^3 der Diphenylaminlösung werden in eine kleine Porzellanschale gebracht. Hierauf lässt man vom Serum 0,5 cm^3 tropfenweise in die Mitte der Lösung fallen und das Ganze, ohne zu mischen, stehen. Nach einigen Minuten tritt bei Anwesenheit von Salpetersäure ein blauer Fleck auf und beim Umschwenken wird dann die ganze Flüssigkeit blau. Sind keine Nitrate vorhanden, so erscheint in der Mitte ein bräunlicher Fleck.»

Zur Nachprüfung dieser Vorschrift wurde reine Milch mit verschiedenen Mengen einer Kaliumnitratlösung, bei der 1 cm^3 Lösung 0,1 mg N_2O_5 im Liter entspricht, versetzt. Die bezüglichen Gehalte der Milch an N_2O_5 betrugen 0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 1,0, 1,5, 2,0 und 2,5 mg im Liter.

Die Reaktion wurde mit dem Chlorcalcium-Serum genau nach Vorschrift ausgeführt.

0,2, 0,4, 0,6 und 0,8 mg im Liter gaben keine Spur einer Reaktion bezw. Blaufärbung; erst bei 1,0 mg N_2O_5 im Liter trat eine leichte Blaufärbung ein.

2,5 mg im Liter gaben wohl eine deutliche, aber immer noch leichte Reaktion.

Mit Formol versetzte Milch gab bei 0,2, 0,4, 0,6 und 0,8 mg N_2O_5 im Liter ebenfalls keine Reaktion.

Diese Methode eignet sich daher nach unsern ersten Versuchen zum Nachweis kleiner Mengen N_2O_5 in Milch keineswegs. Die Brunnenwasser unseres Kantons sind aber in Mehrheit relativ nitratarm. Das Leitungswasser der Stadt St. Gallen, gemischt aus Quellwasser und Bodenseewasser, enthält 1,2—1,4 mg N_2O_5 im Liter.

2. Wir prüften sodann eine von Dr. *J. Tillmans*[1]) publizierte «Schnell auszuführende Vorprüfung der Milch auf Wasserzusatz (Nitratnachweis)».

Das Verfahren besteht nach dem Verfasser darin, dass 5 cm^3 der zu prüfenden Milch in einem Schüttelzylinder mit 15—20 cm^3 Diphenylaminreagens nach *Tillmans*[2]) übergossen werden. Dann wird kräftig durchgeschüttelt und die entstehende Färbung beobachtet.

Das Verhalten von Milch mit verschiedenen Salpetersäuremengen soll sich aus folgender Uebersicht ergeben:

Salpetersäuregehalt:	Verhalten der Mischung:
Salpetersäurefreie Milch:	Sofort nach dem Durchschütteln weisslich, trübt sich und wird in 3—5 Minuten rosa bis gelbrot gefärbt.
1 mg im L., 2 mg im L.:	Kein deutlich wahrnehmbarer Unterschied gegenüber salpetersäurefreier Milch.

[1]) Chem.-Ztg. 1912, Nr. 10.

[2]) 0,085 g Diphenylamin werden in einen Halbliter-Messkolben gebracht, dazu 190 cm^3 verdünnte (1 : 3) Schwefelsäure, nachdem Abkühlen aufgefüllt mit konzentrierter Schwefelsäure.

Salpetersäuregehalt:	Verhalten der Mischung:
3 mg im L.:	Etwa 1—2 Minuten nach dem Durchmischen tritt eine deutliche Grünfärbung auf, die nach 5 Minuten in ein schwaches Gelbgrün bis gelb übergeht.
4 mg im L.:	Nach dem Umschütteln tritt ziemlich schnell eine deutliche Grünfärbung auf, die nach etwa 3 Minuten ihr Optimum erreicht, aber schon einen Stich ins Gelbliche besitzt. Bei längerem Stehen tritt dieser Stich ins Gelbliche immer deutlicher hervor.
5, 6, 7, 8, 9, 10-20 mg im L.:	Sofort auftretende, immer kräftiger werdende Grünfärbung; lebhaft fluoreszierend, in den hohen Gehalten mit blauem Unterton.

Wie aus dieser Darlegung ersichtlich ist, gibt 1,0 mg N_2O_5 im Liter frischer, nicht konservierter Milch, *keine Reaktion*, was unsere eigenen Versuche bestätigen. Dagegen zeigte mit Formalin konservierte Milch bei einem Gehalt von 1,0 mg N_2O_5 bereits eine leichte Spur, mit 2,0 mg N_2O_5 im Liter bereits eine leichte Grünviolettfärbung. Der Formalinzusatz scheint demnach den Ausfall der Reaktion zu begünstigen.

Trotzdem diese Methode bei reichlichem Nitratgehalt des zur Milchfälschung verwendeten Wassers zweifellos wertvolle Dienste leisten kann, ist sie für hiesige Verhältnisse zu wenig scharf und kann keine Anwendung finden, wo es sich nur um Bruchteile eines mg N_2O_5 im Liter Milch handelt, wie bei uns in den meisten Fällen mit 5, 10, 20, selbst 30 % Wasserzusatz.

3. Es gelangte weiterhin zur Durchführung eine andere Methode von Dr. *J. Tillmans*[1]). Hienach gestaltet sich die Ausführung der Reaktion wie folgt:

«Mit einer Pipette werden genau 4 cm³ Reagens in ein Reagensrohr gegeben und dann mit genauer, in $^1/_{100}$ cm³ geteilter Pipette 1,0 cm³ Serum zufliessen lassen. Man mischt gut durch, kühlt die Flüssigkeit sofort unter der Wasserleitung ab und lässt ruhig stehen. Der blaue Farbstoff entsteht bei geringen Nitratgehalten nur allmälig. In allen Fällen ist aber nach einer Stunde die stärkste Reaktion vorhanden. Man sieht also nach $^3/_4$ bis 1 Stunde die Reaktion an, nachdem man vorher umgeschüttelt hat. Es empfiehlt sich, auch während des Stehens der Röhrchen einigemale durchzuschütteln. Jede Blaufärbung ist eine positive Reaktion. Bei Abwesenheit von Nitrat ist die Flüssigkeit nach einer Stunde gelblich bis rosa gefärbt.» Die Bereitung des Diphenylamin-Reagens geschieht nach Tillmans wie folgt: 0,085 g Diphenylamin werden in einem 500 cm³ Messkolben gebracht und 190 cm³ verdünnte Schwefelsäure (1+3) daraufgegossen; darauf wird konzentrierte Schwefelsäure (spez. Gewicht 1,84) zugegeben und umgeschüttelt.

[1]) Z. U. N. G. 1910, **20**, 676.

Dabei erwärmt sich die Flüssigkeit so stark, dass das Diphenylamin schmilzt und sich löst. Man füllt jetzt mit konzentrierter Schwefelsäure bis nahe zur Marke auf und kühlt ab. Dann füllt man bis zur Marke auf und mischt. Das gut durchgemischte Reagens wird in einer geschlossenen Flasche aufbewahrt und hält sich unbegrenzt.

Es wurden in erster Linie wieder Zusätze von 0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 1,0, 1,5, 2,0 und 2,5 mg N_2O_5 pro Liter Milch gemacht und zwar sowohl in frischer, als auch in mit Formalin konservierter, älterer Milch.

Die Reaktion wurde genau nach obiger Vorschrift mit dem unfiltrierten Chlorcalcium-Serum ausgeführt, dessen weitere Behandlung mit Kalkwasser und Aether, wie *Tillmans* solche in der erwähnten Publikation anwendet, weggelassen wurde.[1])

Die Ergebnisse lauten wie folgt:

a) Nitratreaktion in frischer, nicht konservierter Milch.

Reine Milch:	keine Spur einer Blaufärbung;
0,2 mg N_2O_5 im L.:	kein deutlich wahrnehmbarer Unterschied gegenüber der reinen Milch;
0,4 mg N_2O_5 im L.:	geringe Spur einer Blaufärbung;
0,6 mg N_2O_5 im L.:	entspricht ca. 0,2 mg N_2O_5 im L. Wasser;
0,8 mg N_2O_5 im L.:	entspricht ca. 0,3 mg N_2O_5 im L. Wasser.

b) Nitratreaktion in konservierter, 2 Monate alter Milch.

Ohne Zusatz:	keine Blaufärbung;
0,2 mg N_2O_5 im L.:	geringe Spur, erheblich schwächer als 0,2 mg im L. Wasser;
0,4 mg N_2O_5 im L.:	entspricht ca. 0,2 mg im L. Wasser;
0,6 mg N_2O_5 im L.:	entspricht ca. 0,3 mg im L. Wasser;
0,8 mg N_2O_5 im L.:	entspricht ca. 0,4 mg im L. Wasser.

Aus dem Ausfall der Reaktionen geht hervor, dass sich nach dieser Methode bedeutend geringere Mengen von Nitrat nachweisen lassen, als in den beiden vorhergehenden Verfahren, dass aber wie schon Tillmans gefunden hat, sich noch die Reaktion störende oder beeinflussende Substanzen im Milchserum befinden müssen.

Mit Formalin konservierte Milchproben liefern ein Serum, das bei reiner Milch beim Versetzen mit dem Diphenylamin-Reagens sofort eine erhebliche Gelbfärbung des Reaktionsgemisches zeigt. Die N_2O_5 haltigen Sera solcher Milch gaben deshalb keine Blau- sondern Grünfärbung.

Bei nicht konservierter Milch zeigte sich diese Erscheinung nicht, dagegen wurde bei nitratfreier Milch nach einiger Zeit eine deutlich rotviolette Färbung erhalten.

---

[1]) Zum Vergleich der Intensität der Reaktion wurden gleichzeitig wässerige Lösungen von KNO_3 mit den entsprechenden Gehalten von N_2O_5 im Liter angestellt.

4. Vereinfachtes Verfahren zum Nachweis und Bestimmung von Salpetersäure in der Milch mit Diphenylamin-Schwefelsäure von Dr. J. Tillmans und Dr. A. Splittgerber [1]).

Dieses Verfahren besteht im wesentlichen in einer Vereinfachung der Serumbereitung.

Die genannten Verfasser geben folgende Beschreibung des neuen Verfahrens der Serumbereitung:

« Nach mancherlei Versuchen fanden wir, dass die von *Tillmans* und *Sutthof* [2]) bei der Bestimmung der präformierten Schwefelsäure in der Milch angewendete Art der Serumbereitung mittelst einer Mischung von Salzsäure und Quecksilberchlorid auch für diesen Zweck die beste war. Hierdurch erzielt man im Augenblick ein vollkommen klar filtrierendes, fett- und proteinfreies Serum. Das Filtrieren durch ein Faltenfilter (Schleicher & Schüll Nr. 577) geht so schnell, dass die löslichen Stoffe, die etwa mit Diphenylamin-Schwefelsäure unter Blaufärbung reagieren, in keiner Weise sich störend bemerkbar machen, wie wir durch eine Anzahl von übereinstimmenden blinden Versuchen gefunden haben.

Die Serumbereitung gestaltete sich daher folgendermassen: 25 cm^3 Milch werden in einem verschliessbaren Schüttelzylinder von 50 cm^3 Inhalt mit 25 cm^3 einer Mischung aus gleichen Teilen einer 5 %igen Quecksilberchloridlösung (Hydrarg. bichlorat. puriss. p. a.) und einer 2 %igen Salzsäure (8 cm^3 Salzsäure vom spez. Gewicht 1,125 und 92 cm^3 Wasser) versetzt und kurz umgeschüttelt. Darauf wird durch ein Faltenfilter filtriert und das wasserklar ablaufende Filtrat sofort der Reaktion mit Diphenylamin-Schwefelsäure unterworfen, indem man 1 cm^3 des Filtrates mit 4 cm^3 des von *Tillmans* vorgeschriebenen Reagens im Röhrchen versetzt, umschüttelt und nach 1 Stunde die entstandene Färbung beobachtet. »

Es wurden wieder, wie unter Ziffer 3 angegeben, Zusätze von 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 und 1,0 mg N_2O_5 im Liter sowohl in frischer, als auch in konservierter Milch gemacht, die Reaktionen nach Angabe ausgeführt und dabei Folgendes konstatiert:

a) Nitratreaktion in frischer, nicht konservierter Milch.

Milch ohne Zusatz:	keine Spur einer Blaufärbung;
0,2 mg im L.:	Spur einer Blaufärbung;
0,4 mg im L.:	leichte, aber deutliche Blaufärbung;
0,6 mg im L.:	deutliche Blaufärbung;
0,8 mg im L.:	deutliche Blaufärbung, etwas stärker als 0,6 mg;
1,0 mg im L.:	deutliche Blaufärbung, etwas stärker als 0,8 mg.

b) Nitratreaktion in konservierter, alter Milch.

Milch ohne Zusatz:	keine Spur einer Blaufärbung;
0,2 mg im L.:	deutliche Spur einer Blaufärbung;

[1]) Z. U. N. G. 1911, **22**, 401.
[2]) Z. U. N. G. 1910, **20**, 54.

0,4 mg im L.: leichte, aber deutliche Blaufärbung;
0,6 mg im L.: deutliche Blaufärbung, deutlich stärker als 0,4 mg;
0,8 mg im L.: deutliche Blaufärbung, deutlich stärker als 0,6 mg;
1,0 mg im L.: deutliche Blaufärbung, deutlich stärker als 0,8 mg.

Trotzdem die Milch durch die Serumbereitung auf das doppelte Volumen verdünnt worden ist, trat beispielsweise die Färbung bei 0,2 mg N_2O_5 im Liter doch etwas deutlicher zu Tage als bei dem unverdünnten Chlorcalcium-Serum.

Die nach dem neuen Verfahren bereiteten Sera waren farblos und vollständig wasserklar.

Die beobachteten Färbungen waren reinblau und entsprachen unter Berücksichtigung der Verdünnung annähernd den wässerigen Vergleichslösungen.

Das Serum der mit Formalin konservierten Milchproben zeigte die beim Chlorcalcium-Serum beobachtete Gelbfärbung der Reaktionsflüssigkeit nicht.

Der Zusatz von Formalin schien auch hier den Ausfall der Reaktion etwas zu begünstigen.

Bei den mit dem neuen Verfahren der Serumbereitung angestellten Versuchen konnte die Wahrnehmung *Tillmans*, dass durch das längere Stehen des Quecksilberchlorid-Salzsäure-Serums die Salpetersäure zersetzt wird, bestätigt werden. Bereits nach 3 Stunden wurden schon bedeutend geringere Färbungen erhalten, aus welchem Grunde die Reaktion jeweilen sofort angestellt werden muss.

5. Nitratreaktion mit dem auf die neue Art zur Bestimmung der Refraktionszahl hergestellten Quecksilberchlorid-Salzsäure-Serum.

Zur Prüfung der Frage, ob sich das auf die neue Art hergestellte Quecksilberchlorid-Salzsäure-Serum zur Bestimmung der Refraktionszahl (I. Teil dieser Mitteilungen) auch zum Nachweis der Nitrate eignet, wurden frische und konservierte Milchproben mit verschiedenen Nitratzusätzen bereitet und deren Sera nach der Methode von *Tillmans* mit folgenden Resultaten geprüft:

a) Nitratreaktion in frischer Milch.

Milch ohne Zusatz: keine Spur einer Blaufärbung;
0,2 mg im L.: etwas schwächer als 0,2 mg in Wasser;
0,4 mg im L.: entspricht ca. 0,3 mg in Wasser;
0,6 mg im L.: entspricht ca. 0,5 mg in Wasser;
0,8 mg im L.: entspricht ca. 0,6 mg in Wasser.

b) Nitratreaktion mit 2 Monate alter, konservierter Milch.

Milch ohne Zusatz: keine Blaufärbung;
0,2 mg im L.: etwas schwächer als 0,2 mg N_2O_5 in Wasser;
0,4 mg im L.: etwas schwächer als 0,4 mg N_2O_5 in Wasser;
0,6 mg im L.: entspricht ca. 0,5 mg N_2O_5 in Wasser;
0,8 mg im L.: entspricht ca. 0,6 mg N_2O_5 in Wasser.

Sämtliche bei diesem Serum beobachteten Färbungen zeigten ein reines Blau, speziell die bei der formalinisierten Milch beobachtete Gelbfärbung der Reaktionsflüssigkeit des Chlorcalcium-Serums trat hier nicht ein.

Die Intensität der Reaktionen war nur wenig schwächer, als bei den entsprechenden Gehalten an N_2O_5 in Wasser; aber auch bei diesem Serum wurde die Erfahrung gemacht, dass die Reaktion möglichst innert 1/4 Stunde, vom Beginn der Filtration an gerechnet, ausgeführt werden muss, da auch hier wie bei dem unter 4. beschriebenen Verfahren die Salpetersäure allmälig zerstört wird.

Aus diesen unter Ziffer 4 mitgeteilten Versuchen geht unzweifelhaft hervor, dass sich das neue Serum auch zum Nitratnachweis vollkommen eignet.

6. Einfluss der Säuerung der Milch auf den Nitrat-Nachweis.

Um zu erfahren, welchen Einfluss das Alter bezw. die Säuerung der Milch auf den Ausfall der Nitratreaktion ausübt, wurden 3 Proben frischer Milch mit Kaliumnitratlösung versetzt, deren Zusätze 0,5, 1,0 und 1,5 mg N_2O_5 im Liter entsprachen. Diese Proben wurden bei Zimmertemperatur stehen gelassen, dann sowohl das Chlorcalcium-Serum als auch das Quecksilberchlorid-Salzsäure-Serum bereitet und der Säuregehalt bestimmt.

Die Ergebnisse lauten:

Zeit der Prüfung	Säuregrad der Milch	Ergebnis der Reaktion
Sofort	7,0°	Bei beiden Sera normale Reaktion
Nach 6 Stunden	7,5°	Bei beiden Sera normale Reaktion
Nach 24 Stunden	16,0°	Bei allen 3 Proben nach beiden Verfahren vollständig negativ

Aus diesem Versuch ergibt sich, wie schon *Tillmans*[1]) gefunden hat, dass beim *Sauerwerden* der Milch die Salpetersäure zersetzt wird und sich daher nicht mehr nachweisen lässt.

Auf Grund dieses Versuches wurde weiter festzustellen versucht, ob sich die Salpetersäure in der mit Formalin konservierten Milch innert einem für eine eventuelle Oberexpertise in Betracht fallenden Zeitabschnitt noch nachweisen lässt. Es wurden zu diesem Behufe Proben konservierter Milch mit Zusätzen von 0,2, 0,4, 0,6 und 0,8 mg N_2O_5 im Liter dargestellt. Zur Kontrolle wurden gleiche Gehalte an N_2O_5 in Wasser verwendet.

Zugesetzte Menge mg N_2O_5 im Liter	Prüfung auf N_2O_5 sofort vorgenommen	Prüfung auf N_2O_5 nach 30 Tagen
0,2	etwas schwächer als 0,2 mg in Wasser	Spuren unter 0,1 mg in Wasser
0,4	etwas schwächer als 0,4 mg in Wasser	entspricht ca. 0,1 mg in Wasser
0,6	entspricht ca. 0,5 mg in Wasser	entspricht etwas unter 0,2 mg in Wasser
0,8	entspricht ca. 0,6 mg in Wasser	entspricht ca. 0,4 mg in Wasser

[1]) Z. U. N. G. 1910, **20**, 696.

Es geht hieraus hervor, dass der Salpetersäure-Gehalt dieser Milchproben innert einem Monat um ca. die Hälfte des ursprünglichen abgenommen hat. Der Ausfall der Reaktion der Milch mit einem Zusatz von 0,2 mg N_2O_5 im Liter konnte nach einem Monat kaum noch als positiv angesehen werden.

Wir leiten hieraus die Regel ab, dass bei Verdachtsfällen die Prüfung der Milch auf Nitrate in möglichst frischem Zustande derselben ausgeführt werden muss; ist dies aus irgend einem Grunde nicht möglich, so soll doch die Konservierung der Milch mit Formalin möglichst bald geschehen.

Im Verlaufe aller dieser Versuche wurden noch folgende Beobachtungen und Erfahrungen gemacht:

In unserer ursprünglich vollkommen salpetersäurefreien Schwefelsäure zeigte sich nach einiger Zeit bei der neuerlichen Bereitung des Diphenylamin-Schwefelsäure-Reagens eine intensive Blaufärbung der Flüssigkeit. Unglücklicherweise stand die Vorratsflasche der Schwefelsäure im Keller neben einer solchen mit rauchender Salpetersäure. Da nun aber vollständig nitratfreie Schwefelsäure in der letzten Zeit gar nicht erhältlich war, blieb kein anderer Ausweg, als auf irgend eine Weise die Salpetersäure aus dieser Säure zu entfernen.

Dieses Ziel liess sich dadurch vollständig erreichen, dass die Schwefelsäure in einem Glaskolben auf ca. 190—200° C. erhitzt wurde. Auf dieser Temperatur wurde die Säure ca. 1—1½ Stunden unter Durchleitung eines in einer Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure gereinigten kräftigen Luftstromes gehalten. Die Säure nimmt durch diese Behandlung eine hellgelbbraune Färbung an, die jedoch bei ihrer weiteren Verwendung nicht im geringsten störend wirkte. Doch wurde beobachtet, dass ein leichter Bleigehalt der Säure die Intensität der Reaktion etwas herabsetzt.

Im weitern wurde bei der Bereitung der Diphenylamin-Schwefelsäure die Erfahrung gemacht, dass wenn auch keine Blaufärbung des Reagens eintritt, in demselben doch noch Spuren von Salpetersäure vorhanden sein können, die sich erst bei der richtigen Konzentration des Reaktionsgemisches bemerkbar machen. Es scheint demnach geboten, dass vorerst mit absolut reinem nitratfreiem Wasser (erhalten durch Abdestillieren eines Quantums Wasser, dem einige Tropfen Kali- oder Natronlauge zugesetzt wurden) ein blinder Versuch angestellt wird. Das betreffende destillierte Wasser muss jedoch vor Anstellung des Versuches einen Zusatz von 2 cm^3 kalt gesättigter Natriumchloridlösung pro 100 cm^3 Wasser erhalten, damit der zum richtigen Ausfall der Reaktion nötige Chloridgehalt vorhanden ist.[1]) Nur wenn 1 cm^3 dieses mit Natriumchloridlösung versetzten Wassers mit 4 cm^3 Diphenylamin-Reagens nach einer Stunde keine deutlich wahrnehmbare Blaufärbung zeigt, kann man das Reagens als absolut nitratfrei ansehen.

Eine weitere Vortäuschungsmöglichkeit für das Vorhandensein von Nitraten in der Milch liegt in der Verwendung von *nitrathaltigem Filtrier-*

[1]) *Tillmans*, Z. U. N. G. 1910, **20**, 684.

papier. Sowohl die fertig bezogenen sogenannten quantitativen Filter von Schleicher & Schüll Nr. 597, als auch die selbst geschnittenen Filter, sowie das zur Zeit vorrätige Filtrierpapier in Bogen erwiesen sich *deutlich nitrathaltig*.

Die Nitrate lassen sich jedoch unter öfterem Ausziehen oder Auslaugen mit kaltem destillierten Wasser nahezu vollständig auswaschen. Dieses Auslaugen geschah in der Weise, dass eine grössere Anzahl der Filter in einem dazu geeigneten Glas- oder Porzellangefäss mehrere Male mit kaltem destillierten Wasser überschüttet und extrahiert werden. Gibt der letzte wässerige Auszug nach Versetzen mit Natriumchloridlösung und Diphenylamin-Reagens in der bekannten Art nach einer Stunde keine Blaufärbung mehr, so kann das Auswaschen der Filter als beendet angesehen werden. Sie werden dann auf einem Porzellanteller im Trockenschrank getrocknet und in einer gut verschliessbaren Kartonschachtel an einem von Salpetersäuredämpfen freien Orte aufbewahrt.

Die so behandelten Filter verlieren kaum etwas von ihrer Dichtigkeit. Spuren noch vorhandenen Nitrates sind ohne Bedeutung, wenn die Reaktion auf Nitrate nicht schon mit den ersten Tropfen des abfiltrierenden Milchserums angestellt wird, sondern damit zugewartet wird, bis etwas mehr Filtrat durchgeflossen ist; jedoch sollte dieses Warten nicht über 15 Minuten ausgedehnt werden.

Es ist angezeigt, dass bei jeder Ausführung der Nitratreaktion in Milch noch ein *Kontrollversuch* entweder mit der betreffenden *Stallprobe* oder mit einer reinen, unverfälschten Milch ausgeführt wird.

Schliesslich sei noch darauf hingewiesen, dass bei der grossen Empfindlichkeit der Nitratreaktion darauf zu achten ist, dass sämtliche Gefässe, wie Reagenzgläser, Pipetten, Trichter etc., peinlichst sauber sind. Man spült diese Geräte nach Gebrauch sofort, trocknet sie im Trockenschrank und bewahrt sie in einem geeigneten verschliessbaren Fache auf.

Ebenso ist darauf zu achten, dass die Milchproben nicht offen im Laboratorium herumstehen und dass die Reaktionen selbst nicht in einem Raum ausgeführt werden, wo zugleich mit Salpetersäure oder Nitraten gearbeitet wird.

Nur bei peinlichster Durchführung aller dieser Vorsichtsmassnahmen wird die Nitratreaktion der Milch den ihr gebührenden Rang in der Milchkontrolle einnehmen können.

Die Prüfung auf Salpetersäure wird jetzt in unserm Laboratorium mit jeder Milchprobe ausgeführt, welche bei zu niedrigem spezifischen Gewicht (unter 31°) und zu niedrigem Gehalt an fettfreier Trockensubstanz (unter 8,6 %) den Verdacht auf Wasserzusatz erweckt.

Von dem für die Bestimmung der Refraktionszahl hergestellten $HgCl_2$—HCl-Serum wird 1 cm^3 zu 4 cm^3 Diphenylamin-Reagens nach *Tillmans* (siehe Fussnote S. 65) in ein trockenes Reagensglas gegeben, durch leichtes Schütteln gemischt, abgekühlt und stehen lassen.

Zusammenstellung von 17 Proben gewässerter Verkaufsmilch und zugehörigen 21 Proben Stallmilch untersucht in der Zeit vom 20. Juni — 31. Dezember 1918.

Lauf. Nr.	Auftrag Nr.	Datum der Untersuchung pro 1918	Art der Milchprobe	Spez. Gewicht bei 15°	Fett %	Gesamt-Trockensubstanz Mittel %	Fettfreie Trockensubstanz %	Refraktionszahl ($CaCl_2$)	Berechneter Wasserzusatz, %	Prüfung auf Nitrate
1	953	20. Juni	Verkaufsmilch	24,5	3,50	10,57	7,07	34,6	18—19	deutlich positiv
2	953	20. Juni	Stallmilch zu 1	29,4	4,25	12,66	8,41	40,5	—	negativ
3	974	24. Juni	Verkaufsmilch	28,8	3,12	11,18	8,06	36,8	9—10	deutlich positiv
4	974	24. Juni	Stallmilch zu 3	31,9	3,50	12,38	8,88	39,3	—	negativ
5	1025	3. Juli	Verkaufsmilch	29,8	2,80	11,04	8,24	37,2	9—10	leicht positiv
6	1025	3. Juli	Stallmilch zu 5	33,0	3,20	12,35	9,15	39,7	—	negativ
7	1051	8. Juli	Verkaufsmilch Nr. 37	29,7	3,45	11,83	8,38	37,5	6—7	deutlich positiv
8	1051	8. Juli	Verkaufsmilch Nr. 39	29,9	3,75	12,26	8,51	38,0	5—6	leicht positiv
9	1055	10. Juli	Liefermilch zu 7	30,1	3,65	12,15	8,50	38,1	5—6	leicht positiv
10	1055	10. Juli	Liefermilch zu 8	30,7	3,65	12,36	8,71	38,7	4—5	leicht positiv
11	1064	11. Juli	Stallmilch zu 7	32,1	3,90	12,87	8,97	39,5	—	negativ
12	1064	11. Juli	Stallmilch zu 8	32,3	3,70	12,77	9,07	39,7	—	negativ
13	1069	12. Juli	Verkaufsmilch	30,6	3,60	12,22	8,62	—	[1])	leicht positiv
14	1069	12. Juli	Verkaufsmilch	30,8	3,50	12,16	8,66	—	[1])	leicht positiv
15	1069	12. Juli	Verkaufsmilch	30,9	3,70	12,42	8,72	—	[1])	leicht positiv
16	1111	18. Juli	Verkaufsmilch	29,9	3,65	12,12	8,47	40,0 [2])	—	negativ [2])
17	1124	20. Juli	Stallmilch zu 16	31,9	3,65	12,60	8,95	40,1	—	negativ
18	1124	20. Juli	Stallmilch zu 16	31,5	3,55	12,39	8,84	39,3	—	negativ
19	1186	1. August	Verkaufsmilch	29,1	3,45	11,67	8,25	37,2	6—7	deutlich positiv

[1]) Geständnis des leichten Wasserzusatzes. [2]) Bei der Alkoholprobe Gerinnung, saure Milch, daher auch relativ hohe Refraktionszahl.

Lauf. Nr.	Auftrag Nr.	Datum der Untersuchung pro 1918	Art der Milchprobe	Spez. Gewicht bei 15°	Fett %	Gesamt-Trockensubstanz Mittel, %	Fettfreie Trockensubstanz %	Refraktionszahl ($CaCl_2$)	Berechneter Wasserzuatz, %	Prüfung auf Nitrate
20	1186	1. August	Stallmilch zu 19	31,1	3,90	12,76	8,86	39,1	—	negativ
21	1203	5. August	Verkaufsmilch	19,9	3,10	8,86	5,76	32,4	34	negativ [2])
22	1203	5. August	Verkaufsmilch	28,6	3,55	11,65	8,10	38,2	6	negativ [2])
23	1215	6. August	Stallmilch zu 21 und 22 . . .	30,4	3,80	12,42	8,62	—	—	negativ
24	1389	9. Sept.	Verkaufsmilch	30,2	3,65	12,12	8,47	38,7	[1])	leicht positiv
25	1397	10. Sept.	Verkaufsmilch	29,7	3,95	12,46	8,51	37,9	5	leicht positiv
26	1397	10. Sept.	Stallmilch zu 25	31,3	4,15	13,08	8,93	39,4	—	negativ
27	1684	25. Nov.	Verkaufsmilch	30,5	3,25	11,79	8,54	38,6	3—4	leicht positiv
28	1684	25. Nov.	Verkaufsmilch	25,5	2,50	9,63	7,13	—	[1])	stark positiv
29	1689	26. Nov.	Liefermilch zu 27	30,1	2,90	11,37	8,47	38,0	3—4	leicht posttiv
30	1690	27. Nov.	Stallmilch (Abend) zu 29 . . .	31,7	3,65	12,55	8,90	39,8	—	negativ
31	1690	27. Nov.	Stallmilch (Morgen) zu 29 . .	30,7	3,40	12,04	8,64	39,7	—	negativ
32	1778	18. Dez.	Liefermilch	27,6	3,15	10,90	7,75	36,0	11—12	deutlich positiv
33	1795	20. Dez.	Stallmilch zu 32	31,3	3,50	12,25	8,75	38,7	—	negativ
34	1787	19. Dez.	Verkaufsmilch	32,2	2,60	11,44	8,84	40,0	5—6	Spur
35	1787	19. Dez.	Verkaufsmilch	29,4	2,30	10,24	7,94	37,7	[1])	deutlich positiv
36	1810	20. Dez.	Stallmilch zu 34	33,5	3,25	12,58	9,33	40,8	—	negativ
37	1828	31. Dez.	Verkaufsmilch	29,8	3,25	11,60	8,36	37,3	6—7	leicht positiv
38	7 (1919)	7. Jan. 1919	Stallmilch zu 37	31,7	3,30	12,23	8,93	39,5	—	negativ

[1]) Geständnis des leichten Wasserzusatzes.

[2]) Hier kam offenbar ein vollständig nitratfreies Wasser zur Verwendung.

Die entstehende Blaufärbung erreicht ihre grösste Intensität innert einer Stunde, während welchen Zeitraumes die Reaktion zu notieren ist.

* * *

Es ist sehr zu begrüssen, dass wir in der empfindlichen Salpetersäure-Reaktion den bisherigen indirekten Beweisen für einen stattgefundenen Wasserzusatz ein neues Moment beifügen, welches einen direkten Beweis für die Hinzufügung einer fremden Substanz liefert. Die Beweisführung für den Wasserzusatz stützt sich bei der Analyse in der üblichen Ausdehnung auf die Konstatierung, dass die normalen Gehaltszahlen und physikalischen Konstanten der Milch herabgesetzt sind. Der Nachweis eines Salpetersäuregehaltes in der verdächtigen Milch, gegenüber der Nitratfreiheit der reingemolkenen Stallmilch, liefert eine Bekräftigung jener Schlüsse auf ganz anderer Grundlage.

Wie die vorstehende Tabelle (S. 73 u. 74) zeigt, leistet diese Methode, für welche *E. Ackermann* in Genf [1]) schon vor langen Jahren eingetreten ist, in unserm Laboratorium sehr wertvolle Dienste. In einem letzten, in der Tabelle noch nicht aufgeführten Fall leistete sie den Beweis, dass eine im Stalle erhobene Milchprobe, die sich als ebenso dünn wie die verdächtige Verkaufsmilch erwies, während des Melkens gewässert worden sein musste. Die hierauf angeordnete Wiederholung der Stallprobe ergab sodann eine normale, gute, völlig salpetersäurefreie Milch.

Désinfection des instruments de musique à vent; les germes qu'on y rencontre.

Par Dr M. BORNAND, privat-docent à l'Université de Lausanne.
(Laboratoire cantonal du Service sanitaire).

Dans le courant de l'année dernière j'ai eu à procéder à la désinfection d'une clarinette ayant appartenu à un tuberculeux. En faisant des préparations du produit de raclage du bec (embouchure), j'ai constaté la présence d'un grand nombre de germes et en particulier d'une forte proportion d'acido-résistants. Ces derniers ont présenté des formes trapues, épaisses à côté d'éléments grêles et granuleux.

Un cobaye a été inoculé sous la peau de la cuisse avec le matériel renfermant ces acido-résistants. Huit mois après, l'animal a été sacrifié, mais je n'ai pas constaté la présence de lésions tuberculeuses.

Des essais de culture du matériel après traitement à l'antiformine ne m'ont pas permis d'isoler les acido-résistants observés. Par contre j'ai isolé

[1]) Ueber die Prüfung der Milch auf Nitrate, Schweiz. Wochenschrift für Chemie u. Pharmacie, 1898, Nr. 27.