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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 13 (1922)

Heft: 1-2

Artikel: Ueber den Phytingehalt in Nahrungsmitteln

Autor: Arbenz, E. / Schaffer, F.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-984074

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 16.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

gering war, so setzt man eine Messerspitze chlorfreies $NaNO_3$ hinzu, schüttelt kräftig, zentrifugiert die Lösuug und giesst sie vom entstandenen Niederschlag ab. Die Lösung wird nun mit einem Tropfen 10 %iger Kaliumchromatlösung versetzt und mit $\frac{n}{20}$-$AgNO_3$ sorgfältig zurücktitriert.

Die verbrauchten cm^3 $\frac{n}{20}$-NaCl nennen wir Ag_e, Silberniederschlag im ätherischen Extrakt. Durch Multiplikation mit 1,5 erhalten wir Ag_E unlösliches Silbersalz im ätherischen Extrakt von 1 Liter Wein.

Wir haben nun die nötigen Daten zur Berechnung der einzelnen Säuren. Wie die Berechnung geschieht, ist schon genügend ausgeführt worden. Ich verweise auf die Tabelle 16 und die Erläuterungen zu dieser Tabelle S. 36.

Ueber den Phytingehalt in Nahrungsmitteln.

Von Dr. E. ARBENZ.

(Mitteilung aus dem Laboratorium des Eidg. Gesundheitsamtes, Vorstand: Prof. Dr. F. Schaffer.)

Bei der wichtigen Rolle, welche die organischen Phosphorsäureverbindungen im pflanzlichen und tierischen Stoffwechsel spielen, erweckte die Reindarstellung einer an Inosit gebundenen Phosphorsäure durch *M. S. Posternak*[1]) im Jahre 1903 grosses Interesse.

Vor *Posternak* hatte *W. Palladin*[2]) diesen Körper, allerdings noch unrein, unter den Händen. Er erhielt aus dem Samen von schwarzem Senf bei der Extraktion mit 10%iger Kochsalzlösung eine Verbindung, die sich bei 80° ausschied und in der Kälte wieder in Lösung ging. Die Substanz war N-frei und ergab eine P- und Ca-Mg-reiche Asche. Die Lösung in Salpetersäure lieferte mit Molybdänlösung keine Phosphorsäurereaktion, worauf er in der neuen Verbindung eine mit einem organischen Körper gepaarte Phosphorsäure vermutete. Ganz unabhängig davon hat *Posternak* zuerst im Laboratorium von Schulze und Winterstein und nachher im Institut Pasteur in Paris nach einem ganz abweichenden Verfahren aus Pflanzensamen eine Substanz dargestellt, deren Identität mit dem Hauptbestandteil des von *Palladin* gefundenen und nachher von *E. Schulze* und *E. Winterstein*[3]) weiter untersuchten Präparates kaum in Zweifel gezogen werden kann. Posternak fand als einziges, organisches Spaltungsprodukt Inosit, betrachtete die Verbindung als Anhydrooxymethylendiphosphorsäure und nahm an, dass beim Zerfall derselben die CH(OH)-Gruppen sich zum Inosit kondensieren. Andererseits fand *Winter-*

---

[1]) C. r. d. l'Acad. des Sciences, 137, 337 (1903).

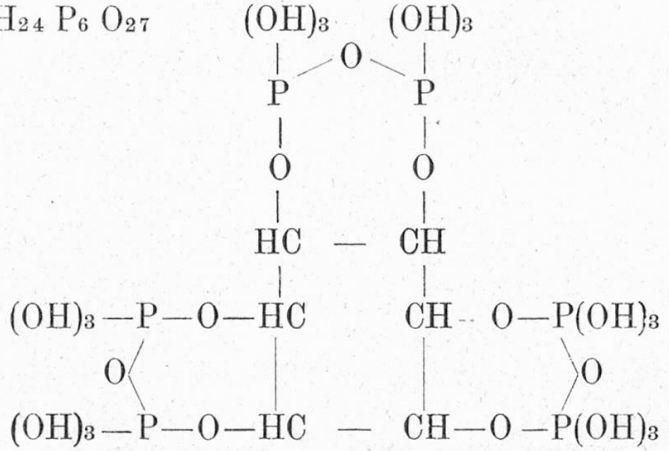
[2]) Ztschr. f. Biologie, 1894, 199.

[3]) Ztschr. f. physiol. Chem., 1896/97, **22**, 90.

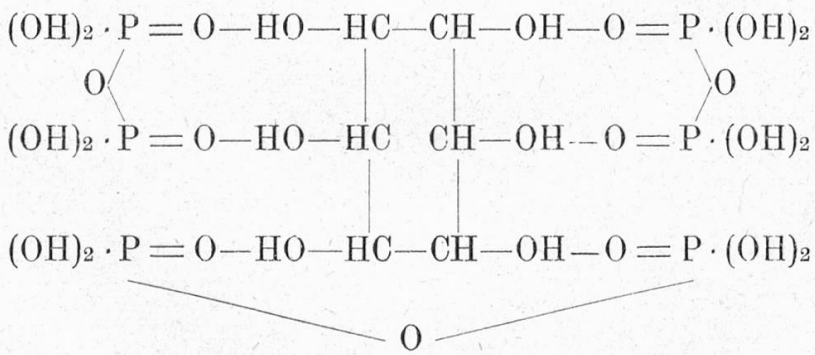
stein[4]), dass das Phytin bei der Spaltung mit Laugen unter Druck Inosit und Erdalkaliphosphat liefern und dass dem Phytin als recht wahrscheinlich eine gepaarte Inositphosphorsäure zugrunde liegen müsse. Er zerlegte das Phytin mit Alkalien im Autoklav und konnte den Inosit mit verschiedenen Reaktionen und mit der Schmelzpunktsbestimmung nachweisen.

Ueber die Konstitution des Phytins gehen die Ansichten auseinander. Während *Posternak*[5]) die Phytinsäure ursprünglich als eine Anhydrooxymethylendiphosphorsäure betrachtete, neigen *E. Winterstein*[6]) und *C. Neuberg*[7]) der Ansicht zu, die Phytinsäure als eine Verbindung von Inosit und Orthophosphorsäure oder als einen Inositphosphorsäureester von der folgenden Formel aufzufassen:

Phytin: $C_6 H_{24} P_6 O_{27}$



Die Untersuchungen von *E. Starkenstein*[8]) gaben eine Reihe von Anhaltspunkten, welche darauf schliessen lassen, dass die Phosphorsäure als eine Pyrophosphorsäure vorhanden ist. Dementsprechend hält Starkenstein dafür, dass der Phytinsäure die folgende Formel zukommt:



In neuerer Zeit hielt *Posternak*[9]) an seiner Auffassung nicht mehr fest, betrachtete aber auch die Formeln von *Neuberg* und *Starkenstein* nicht für zutreffend und kam zum Schluss, dass nur die Synthese eine

[4]) Ztschr. f. physiol. Chem., 1908/09, **58**, 118.
[5]) C. r. d. l'Acad. des sciences, 137, 439 (1903).
[6]) Ztschr. f. physiol. Chem., **58**, 118 (1908).
[7]) Biochem. Ztschr., **9**, 557 (1908).
[8]) Biochem. Ztschr., **30**, 56 (1911).
[9]) C. r. d. l'Acad. des sciences 169, 37 (1919).

Entscheidung geben könne. Es gelang ihm, das Natriumphytinat[10]) synthetisch darzustellen, worauf er das Phytin als einen Hexaphosphorsäureester des Inosits bezeichnete.

Ursprünglich zählte man das Phytin zur Klasse der Phosphatide, durch die Reindarstellung und die Charakterisierung als eine einfache, chemische Verbindung von Inosit und Phosphorsäure, verzichtete man aber darauf, sie weiterhin zu den Phosphatiden zu rechnen, da ihr der für diese Körperklasse charakteristische Fettsäure- und Stickstoffbasenrest fehlen.

Mit dem Namen Phytin bezeichnete man früher die Salze der Phytinsäure, hauptsächlich ein saures Kalzium-Magnesiumsalz dieser Verbindung. Heute versteht man unter Phytin fast durchwegs die Säure selbst, während die Industrie unter Phytin die Salze auf den Markt bringt. In dieser Form wird das Phytin von der Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel als wertvolles Heilmittel hergestellt und für sich allein oder in Verbindung mit andern, für den menschlichen Körper wichtigen Substanzen, in den Handel gebracht.

Von der Phytinsäure, einer klaren, gelblichen Flüssigkeit, existieren eine Reihe von gut kristallisierbaren Salzen. Die Alkalisalze sind wasserlöslich und besitzen die Fähigkeit, die in Wasser unlöslichen neutralen Salze der zweiwertigen Metalle in Lösung zu halten. Bei der Konzentration dieser Lösungen kristallisieren die Doppelsalze in schönen Nadeln aus. In den Pflanzensamen findet sich die Säure als gesättigtes, in Wasser unlösliches Ca-Mg-Salz, während die Handelspräparate vorzüglich saure, lösliche Salze der Erdalkalien oder lösliche Alkalisalze darstellen. Phytin spaltet sich bei Gegenwart von Säuren von gewisser Stärke und namentlich in der Hitze in seine Bestandteile, während es gegen Alkalien ziemlich resistent ist. Eine für die Darstellung und Bestimmung wichtige Tatsache fanden *U. Suzuki*, *K. Yoshimura* und *M. Takaishi*[11]), indem sie in Pflanzensamen ein phytinspaltendes Enzym, die «Phytase» entdeckten, die das Phytin in Inosit und Phosphorsäure zu zerlegen vermag. Wie die Phytase, vermögen auch Schimmelpilze, wie Aspergillus niger und Penicillium crustaceum die Abspaltung aus Phytin in hohem Grade hervorzurufen und zwar geschieht dies bei den verschiedenen Phytinsalzen in gleichem Masse. *R. J. Anderson*[12]) fand, dass die Phytase durch kurze Einwirkung von 0,5%iger Salzsäure zerstört wird, während bei den frühern Darstellungen beinahe stets schwächere Säuren angewendet wurden.

Nach *Posternak* findet sich das Phytin ausschliesslich in Pflanzen, in welchen es hauptsächlich in den Reservestoffen abgelagert ist. So findet sich Phytin in einer Reihe von Nahrungsmitteln pflanzlichen Ur-

[10]) C. r. d. l'Acad. des sciences, 169, 238 (1919).

[11]) Chem. Zentralbl., 1907, IV, 1637. Bull. Coll. of Agric. Tokyo, **7**, 503.

[12]) Chem. Zentralbl., 1915, II, 665. Journ. of Biol. Chem., **20**, 463.

sprungs. Von *P. Huber*[13]) (Versuchsanstalt Wädenswil) wurden auch in Birnen- und Aepfelsamen ein Körper gefunden, dessen Eigenschaften mit denjenigen des Phytins übereinstimmen und im Verhältnis zu den Gesamtphosphaten in beträchtlicher Weise darin vorkommt.

Posternak stellte das Phytin aus Oelsamen dar, indem er das entfettete Samenpulver mit sehr verdünnter Salzsäure extrahierte, zum Filtrate einen Ueberschuss von Natriumacetat setzte und das Phytin mit Kupferacetat niederschlug. Die Kupferverbindung zersetzte er mit Schwefelwasserstoff und schlug aus dem im Vacuum konzentrierten Filtrat das Phytin durch Alkohol nieder. Aus Cerealien extrahierte er mit Sodalösung, fällte mit Chlorkalzium, löste den Niederschlag in Salzsäure und behandelte wie oben. Spätere Autoren extrahierten in beiden Fällen mit Salzsäure von 0,2—0,3%; während *G. Clarke*[14]) 4,5% Essigsäure anwendete, die allerdings in dieser Konzentration noch andere feste Stoffe lösten, die störend wirken können.

Die quantitative Bestimmung der organischen neben der anorganisch gebundenen Phosphorsäure in Samenauszügen begegnet erheblichen Schwierigkeiten. In beiden Formen darf die Fällung durch vorhandene organische Stoffe nicht gehemmt werden, andererseits sollen mit der Fällung der organischen nicht auch Teile der anorganischen mitgerissen und drittens darf durch das angewandte Reagens aus der organischen Verbindung keine Phosphorsäure abgespalten werden. Frühere Autoren (*Starkenstein* etc.) benutzten die Eigenschaft des Phytins, mit Ammonmolybdat nicht gefällt zu werden, zu dessen Bestimmung, indem sie durch Urantitration die gesamte, und durch Fällung mit molybdänsaurem Ammonium die anorganische Phosphorsäure erhielten und aus der Differenz das Phytin berechneten. Nach *M. A. Jegorow*[15]) ist es aber unmöglich, mit Molybdänlösung die anorganische Phosphorsäure quantitativ von der Phosphorsäure des Phytins abzuspalten und *A. Rippel*[16]) kommt zum Schluss, dass alle in verdünnter Säure lösliche Phosphorsäure, die mit Ammoniummolybdat nicht gefällt wird, ein Minimum der als Phytin vorhandenen darstellt, also in dieser Weise nicht quantitativ bestimmt werden kann. Andere Methoden sind entweder sehr umständlich, oder genügen den anfangs erwähnten Bedingungen nicht restlos.

Einen weiteren Beitrag zur Methodik lieferten *W. Heubner* und *H. Stadler*[17]), indem sie die anorganische Phosphorsäure unter bestimmten Bedingungen als Phosphormolybdat, den Gesamtphosphor durch Veraschung in gewöhnlicher Weise nach *Neumann* und den Phytinphosphor durch Titration mit einer von diesen Autoren gefundenen Ausführung bestimmten. Das Prinzip dieser Methode beruht darauf, dass die Phytin-

[13]) Landw. Versuchsstation, 1911, S. 443.
[14]) Journ. Chem. Soc. London, 105, 535. Chem. Zentralbl., 1914, I, 1769.
[15]) Biochem. Ztschr., 42, 432 (1912).
[16]) Biochem. Ztschr., 103, 163 (1920).
[17]) Biochem. Ztschr., 64, 422 (1914).

säure mit Eisenchlorid in saurer Lösung von bestimmter Stärke ausgefällt wird, wobei das Eisen im Niederschlag gebunden bleibt und in der Lösung keine Fe-Jonen mehr vorhanden sind. Gibt man zur Lösung Rhodanammonium, so wird der erste Tropfen überschüssiger Eisenchloridlösung durch Rotfärbung angezeigt. Man fand nämlich, dass mit wachsender Säurekonzentration die anorganische Phosphorsäure ausserordentlich rasch das Vermögen verliert, durch Ferriionen gefällt zu werden, während die Phytinsäure bei relativ hohen Säurekonzentrationen die Fällbarkeit behält. Auf diesem Unterschied beruht die Möglichkeit, die Phytinsäure mit Hilfe von Eisensalzen bei Gegenwart von anorganischer Phosphorsäure zu titrieren. Da der entstehende Niederschlag des Eisenphytinats kolloidaler Natur ist und noch viel anorganische Phosphate enthält, deren Entfernung durch Auswaschen fast unmöglich ist, kam eine gravimetrische Bestimmungsmethode desselben nicht in Betracht.

Die beiden Autoren studierten die Bedingungen, unter welchen die Reaktion quantitativ verläuft und gelangten zu folgender Ausführung ihres Verfahrens.

Die Titration erfolgt bei Gegenwart von Salzsäure von 0,6% mit einer ebensoviel HCl enthaltenden $FeCl_3$-Lösung von 0,05—2% Fe-Gehalt. Als Indikator dient NH_4CNS, dessen Konzentration am besten zu 0,03% im Ausgangsvolumen von 100 cm^3 gewählt wird. Man titriert in Portionen von 0,15 bis 0,25 cm^3 und betrachtet den Endpunkt als erreicht, wenn in der über dem Niederschlag stehenden Flüssigkeit ein blasses Rosa auftritt, das mindestens während 5 Minuten bestehen bleibt. Der Farbenton ist ähnlich dem einer gesunden, menschlichen Haut. Jedem mg Fe entspricht ziemlich genau 1,19 mg Phytinphosphor.

Zum Studium der Methode hatten die Verfasser reine Produkte der Industrie, hauptsächlich Natriumphytinat, angewendet. Nach einigen Versuchen mit Handelsprodukten benutzte ich die Titrationsmethode zur Bestimmung des Phytins in den verschiedenen Nahrungsmitteln in den direkten, salzsauren Auszügen und in den, durch Zerlegung der Cu-Salze gewonnenen Filtraten. Die Ausführung geschah in der Weise, dass die Proben je nach ihrer Beschaffenheit fein pulverisiert und entfettet, oder aber, wie bei Gemüsen und Früchten, zuerst bei 36° getrocknet, fein pulverisiert und hierauf entfettet wurden. Gewogene Mengen so vorbereitetes Material wurden mit bekannten Mengen 0,6%iger Salzsäure versetzt, geschüttelt, einige Stunden stehen gelassen und hierauf abfiltriert. Der Rückstand wurde wieder mit Salzsäure extrahiert und dies so lange wiederholt, bis sich phytinfreie Filtrate ergaben. In dem gemessenen Filtrat wurde jeweils die Phytinbestimmung ausgeführt. Zu je 20 cm^3 Filtrat wurden 10 cm^3 einer 3%igen NH_4CNS-Lösung zugesetzt, mit 0,6%iger HCl auf 100 cm^3 aufgefüllt und mit einer $FeCl_3$-Lösung von bestimmten Fe-Gehalt, der sich in den obigen Grenzen bewegte, titriert.

Die Berechnung erfolgte nach der Formel:

$$x = \frac{t_1 F_1 + t_2 F_2 + \ldots\ldots t_l F_R}{a}$$

wobei x die Anzahl cm^3 $FeCl_3$-Lösung, die zur Titration der gesamten Filtratmengen erforderlich waren, bezeichnet. Es bedeuten ferner:

t_1 = Titrationswert der 1. Titration. a = titrierte Flüssigkeits-
t_2 = » » 2. » menge.
t_l = Titrationswert der Titration im letzten Filtrat.
F_1 = 1. Filtrat. F_2 = 2. Filtrat.
F_R = Filtrat der letzten Filtration + Rückstand. Der Rückstand berechnet sich aus der Differenz der gesamten, angewendeten HCl-Mengen und den erhaltenen, gesamten Filtratmengen.

Durch Multiplikation der in 1 cm^3 $FeCl_3$-Lösung ermittelten Fe-Gehaltes in g mit 1,19, erhält man den, einem cm^3 $FeCl_3$-Lösung entsprechenden Wert an Phytinphosphor, woraus sich aus dem oben erhaltenen Gesamttitrationswert und der verwendeten Substanzmenge der Gehalt an Phytinphosphor in dem betreffenden Material berechnen lässt. Aus dem Gehalt an Phytinphosphor lässt sich das Phytin durch Multiplikation mit einem Faktor berechnen, der variert, je nachdem der Berechnung die Phytinsäure, oder aber eines ihrer Salze zugrunde gelegt wird. Aus der Formel berechnet sich dieser Faktor zu 3,84 für wasserfreie Phytinsäure, 5,09 für das saure CaMg-Salz und 5,3 für das lufttrockene Natriumphytinat. Wird stets die gleich starke $FeCl_3$-Lösung angewendet und der Berechnung dieselbe Verbindung zugrunde gelegt, so lässt sich die obige Formel durch die entsprechenden Faktoren leicht sinngemäss erweitern.

Um einigermassen eine Kontrolle zu besitzen, wurde bei fast allen Materialien aus den ersten Salzsäureauszügen das Cu-phytinat hergestellt, dasselbe mit H_2S zerlegt und im Filtrat Titrationen vorgenommen. Die salzsauren Extrakte wurden mit der berechneten Menge Natriumacetat und hierauf mit Cu-acetatlösung versetzt, bis alles Cu-phytinat, das in Essigsäure unlöslich ist, ausgefallen war. Nach einiger Zeit setzt sich der blaue, flockige Niederschlag zu Boden, er wurde an der Nutsche abfiltriert und der Rückstand mit Natriumacetathaltigem Wasser gewaschen. Während das Kupferphytinat auf der Nutsche schwer auszuwaschen war, gelang es durch Schütteln mit der Waschflüssigkeit und nachherigem Zentrifugieren in kurzer Zeit, den Niederschlag rein zu erhalten. Derselbe wurde in HCl aufgeschwemmt und mit H_2S zerlegt. Da das Kupfersulfid bei geringer Säurekonzentration kolloidal ausfiel, und auch nach Zugabe von frisch gefälltem $BaSO_4$ durchs Filter ging, mussten auf 100 cm^3 Lösung mindestens 5 cm^3 conc. HCl zugegeben werden, um klare Filtrate zu erhalten. Um eine Zersetzung des Phytins möglichst zu vermeiden, wurden die Operationen rasch nach-

einander ausgeführt und anschliessend das Phytin im klaren Filtrat mit der Titrationsmethode bestimmt. Da die Werte nach dem Umweg über das Kupferphytinat etwas niedriger ausfielen, ist es allerdings möglich, dass die hohe Säurekonzentration aus dem Phytin anorganische Phosphorsäure abzuspalten vermochte, das bei der Titrationsmethode der Bestimmung entging.

Die Titrationen in salzsauren Auszügen aus Gemüsen täuschten anfänglich grosse Mengen Phytin vor, indem oft mehrere cm^3 $FeCl_3$-Lösung nötig waren, um den Farbenumschlag zu erhalten. In allen diesen Fällen konnte es sich nicht um Phytin handeln, da der vor dem Farbenumschlag schon mit 2 mgr reinem Phytin auftretende, elfenbeinfarbene Niederschlag ausblieb, ausserdem war der Farbenumschlag jeweils undeutlich, was auf das Vorhandensein von viel anorganischen Phosphaten schliessen liess.

Die Tatsache, dass bei Gegenwart von viel anorganischen Phosphaten der Farbenumschlag schwer zu erkennen ist, was übrigens auch *Heubner* und *Stadler* erwähnt haben, verunmöglichen die quantitative Bestimmung von wenig Phytin neben viel anorganischen Phosphaten. Da aber schon geringe Mengen reines Phytin mit $FeCl_3$-Lösung einen elfenbeinfarbenen Niederschlag zu geben vermögen, musste mit der Abwesenheit dieses Niederschlags auch das Fehlen von Phytin in den betreffenden Gemüsen angenommen werden.

Gleichzeitig versuchte ich aus einigen der unten erwähnten Gemüsen, nach der Methode von Posternak und nach einer Patentschrift der Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Phytin herzustellen und aus dessen Eigenschaften und Spaltungsprodukten zu identifizieren. Bei allen untersuchten Gemüsesorten gelang es nicht, Phytin zu gewinnen oder wenigstens qualitativ nachzuweisen. Diese Tatsache und die bei der Titrationsmethode gemachten Erfahrungen (Ausbleiben eines Niederschlags), lassen darauf schliessen, dass in den Gemüsen kein Phytin vorhanden ist. In der gleichen Weise ergaben die untersuchten Früchte die Abwesenheit von Phytin.

Zur Extraktion der einzelnen Materialien waren meistens eine grosse Zahl, bis 12 Extraktionen und langwierige Filtrationen nötig, um alles Phytin in Lösung zu bringen und bestimmen zu können.

Vergleichende Doppelbestimmungen ergaben in:

Reiskleie	*a)*	0,98 %	Phytinphosphor
	b)	1,00 %	»
Reismehl	*a)*	0,049 %	»
	b)	0,051 %	»

Die Gesamtresultate finden sich in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Der Phytingehalt ist als wasserfreie Phytinsäure berechnet.

	Trockensubstanzgehalt	Phytingehalt der frischen Substanz	Phytingehalt der Trocken-Substanz
Reiskleie	89,82	3,801	4,232
Reismehl	88,90	0,192	0,216
Weizenkleie	91,48	4,641	5,073
Vollmehl	87,02	0,498	0,572
Weissmehl	88,24	0,184	0,208
Maismehl	89,19	0,764	0,857
Linsen	89,46	0,292	0,326
Erbsen	88,79	0,498	0,561
Hafermehl	90,82	0,460	0,506
Kakao	94,29	2,110	2,230

Kein Phytin wurde gefunden in:

Gelbe Rüben, Weisse Rüben, Blumenkohl, Rosenkohl, Grünkohl, Spinat, Spargeln, Aepfel, Birnen und Feigen.

Titrimetrische Methode zur Bestimmung der Milchphosphate und ihre Anwendung für die Beurteilung der Milch.

Von Dr. WILHELM MÜLLER.

(Aus dem Laboratorium des Eidg. Gesundheitsamtes,
Vorstand: Prof. Dr. F. Schaffer.)

Dass Milch euterkranker Kühe eine von normaler Milch abweichende chemische Zusammensetzung hat, ist eine längst bekannte Tatsache. Schon 1888 und 1890 hat *Schaffer*[1]) bei der Untersuchung solcher Milch gefunden, dass ihr Gehalt an Milchzucker stark herabgesetzt, derjenige an Mineralstoffen dagegen meistens bedeutend erhöht ist. Von den Bestandteilen der Asche weisen Phosphate und Chloride die grössten Unterschiede auf gegenüber gesunder Milch und zwar in dem Sinne, dass die Phosphate bedeutend vermindert, die Chloride dagegen vermehrt werden. Nach *König*[2]) enthält die Asche normaler Kuhmilch im Mittel von 16 Analysen 26,28% P_2O_5 und 13,95% Cl. *Schaffer*[3]) fand in einer durch Katarrh der Drüsengänge veränderten Milch nur 7,35% P_2O_5 neben 35,76% Cl, in einer andern 5,59% P_2O_5 neben 36,31% Cl. Bei Letzterer war sporadischer Galt die Ursache der Veränderung. Ausser *Schaffer* haben sich noch viele andere Forscher mit der

[1]) Landw. Jahrb. d. Schweiz, II, 37 (1888) u. IV, 45 (1890).
[2]) Chem. d. menschl. Nahr.- u. Genussm., II, 603 (1904).
[3]) L. c.