Vergleichende Untersuchungen über verschiedene Methoden zur Bestimmung eines Wasserzusatzes zu Milch

Autor(en): **Mohler, H. / Forster, H.**

Objekttyp: **Article**

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

Band (Jahr): **27 (1936)**

Heft 3

PDF erstellt am: **25.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-983294

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 EIDG. GESUNDHEITSAMT IN BERN
TRAVAUX DE CHIMIE ALIMENTAIRE ET D'HYGIÈNE
PUBLIÉS PAR LE SERVICE FÉDÉRAL DE L'HYGIÈNE PUBLIQUE A BERNE

ABONNEMENT:
Schweiz Fr. 10.—; für Mitglieder des Schweiz. Vereins analytischer Chemiker Fr. 5.— per Jahrgang
Suisse fr. 10.—; pour les membres de la Société suisse des Chimistes analystes fr. 5.— par année
Preis einzelner Hefte Fr. 1. 80. — Prix des fascicules fr. 1. 80.

BAND XXVII 1936 HEFT 3

Vergleichende Untersuchungen über verschiedene Methoden zur Bestimmung eines Wasserzusatzes zu Milch.

Von Dr. H. MOHLER und H. FORSTER, Chemiker.
(Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Stadt Zürich.)

Zur Berechnung eines Wasserzusatzes zu Milch finden die fettfreie Trockensubstanz, die fett- und zuckerfreie Trockensubstanz, die Refraktionszahl des Serums, die elektrische Leitfähigkeit, der Gefrierpunkt und die Molekularkonstante Anwendung. Wenn mehrere Methoden nebeneinander angewendet werden, so kann man immer wieder beobachten, dass die aus den einzelnen Verfahren ermittelten Werte vielfach nicht gut miteinander übereinstimmen. Der Diskussion über die Brauchbarkeit dieser Methoden wird zweckmässig das *Wiegner*'sche Gesetz zugrunde gelegt, das aussagt, dass die Schwankungen der einzelnen Milchbestandteile um so geringer sind, je feiner ihre Verteilung ist. Dieses Gesetz hängt mit der Tatsache zusammen, dass die Milchdrüse ein Sekret liefert, das einen möglichst konstanten, dem des Blutserums ähnlichen osmotischen Druck aufweist. Nach dem *Wiegner*'schen Gesetz muss das Fett, als gröbstverteilter Bestandteil (Emulsion), die grösste, die Salze, als feinstverteilter Anteil (ionendispers) die geringste Schwankung aufweisen, während die Eiweisstoffe als kolloide Phase und der Milchzucker als molekulardisperser Anteil dazwischen liegen, in der Weise, dass die Konstanz der Eiweisstoffe grösser als die des Fettes, jedoch geringer als die des Milchzuckers ist. Diese Schlussfolgerungen werden durch das Experiment immer wieder bestätigt. Auf Grund dieser Tatsache würde es zu falschen Resultaten führen, wollte man aus dem Fettgehalt einer Milch allein den Wasserzusatz berechnen. Bereits sicherer werden die Verhältnisse mit der fettfreien Trockensubstanz, die den gröbstverteilten Anteil, das Fett, nicht mehr berücksichtigt. Die aus der

fettfreien Trockensubstanz erhaltenen Werte zeigen in der Tat mit den theoretisch zu erwartenden befriedigende Uebereinstimmung, allerdings nicht bei geringen Wasserzusätzen. Dies hängt neben Veränderungen des Milchzuckers beim Eintrocknen damit zusammen, dass der Einfluss der Eiweisskörper nicht ausgeschaltet wird.

E. Ackermann[1])*) versuchte die Methode der Bestimmung des Wasserzusatzes durch Einführen der fett- und zuckerfreien Trockensubstanz zu verbessern. *A. Ottiker*[2]) konnte jedoch zeigen, dass dieses Verfahren keine besonderen Vorteile bietet, was auf Grund des *Wiegner*'schen Gesetzes nicht überrascht, weil durch Ausschalten des Milchzuckers, der die zweitgrösste Konstanz aufweist, die Eiweisskörper, welche die Schwankungen der fettfreien Trockensubstanz hauptsächlich verursachen, immer noch in die Bestimmung einbezogen werden.

Einen bedeutenden Fortschritt brachte jedoch die von *E. Ackermann*[4]) schon vor der fett- und zuckerfreien Trockensubstanz eingeführte Refraktionszahl des Serums, die hauptsächlich vom Milchzucker, also von dem die zweitgrösste Konstanz aufweisenden Faktor der Milch abhängig ist. Die Methode scheidet daher die bei der fettfreien und bei der fett- und zuckerfreien Trockensubstanz störend wirkenden Eiweisskörper weitgehend aus. Als Nachteil muss bei dieser in vielen Fällen unbestreitbar wertvollen Methode das Ausschalten der bei Aenderungen des Zuckergehaltes kompensatorisch eingreifenden ionendispersen Anteile empfunden werden.

Die Formel zur Berechnung des Wasserzusatzes aus der Refraktionszahl

$$W = \frac{R_1 - R}{R - 15} \qquad (1)$$

wurde von *E. Müller-Hössly*[3]) in

$$W = \frac{R_1 - R}{R - 15{,}8}\,(100 - V) \qquad (2)$$

abgeändert. In diesen Formeln bedeuten R_1 und R die Refraktionszahlen der Stall- und der Verdachtsprobe, V das Volumen des abgeschiedenen Koagulums. V ist gleich $1{,}1\,F + 0{,}7\,[T - F - 240\,(s_1 - 1)]$, worin F dem Fettgehalt, T der Trockensubstanz und s_1 dem spezifischen Gewicht entspricht. Formel (2) liefert bessere Werte als Formel (1), die Bestimmung des spezifischen Gewichts des Serums ist aber umständlich. Die Formel liesse sich vereinfachen, wenn mit *J. J. Ryan* und *G. T. Pyne*[5, 6]) nach der unten noch zu besprechenden Formel ein mittlerer Fettgehalt von 3,58% und ein Gehalt an löslichem Eiweiss von rund 3% der Milch in Rechnung gesetzt würde. Das Volumen des Koagulums könnte dann mit 5,85% eingesetzt werden.

Bei der Berechnung eines Wasserzusatzes zu Rahm leistete eine modifizierte *Müller-Hössly*'sche Formel gute Dienste. Darüber werden wir später berichten.

*) Weil eine Reihe von Arbeiten mehrmals zitiert werden mussten, ist zur Vermeidung von Wiederholungen die Literatur am Schluss zusammengestellt.

Grundsätzlich gilt aber auch für die *Müller-Hössly*'sche Formel das für die Refraktionszahl im allgemeinen Gesagte.

Spezifische elektrische Leitfähigkeit der Milch.

In der Erwartung, dass vielleicht die Bestimmung des ionendispersen Anteils zur Aufstellung einer Formel zur Berechnung des Wasserzusatzes dienen könnte, untersuchten wir etwas ausführlicher die Leitfähigkeit der Milch. Die Angaben in der Literatur über den Wert dieser Methode sind äusserst widersprechend. Zum Teil sollen Wasserzusätze unter 6% noch nachweisbar sein[7, 8, 9, 10, 12]). Andere Autoren verhalten sich ganz ablehnend[11, 13]). *B. Davies*[14]) findet bei der Mischmilch eines Viehbestandes von 11 Milchtieren tägliche Schwankungen in der elektrischen Leitfähigkeit, welche bis 11% zugesetzten Wassers vortäuschen können. Der unbestrittene Wert dieser Methode liegt in der Erkennung euterkranker Tiere bei Einzelmilchen oder Mischmilchen kleinerer Viehbestände[15, 16, 17]). Dagegen gehen die Meinungen wieder stark auseinander hinsichtlich des als normal anzusehenden Höchstwertes der Leitfähigkeit[7, 15, 16, 17, 18, 19, 20]). *J. Krenn*[17]) gibt für Höhenvieh z. B. $64{,}0 \times 10^{-4}$ bei 18°, entsprechend $54{,}0 \times 10^{-4}$ umgerechnet auf 25° als obere Grenze an, während *Dannhofer* und *Moser*[17]) für Niederungsvieh $54{,}0 \times 10^{-4}$ bzw. $62{,}0 \times 10^{-4}$ fanden. Auch die Angaben der untern Grenze schwanken stark.

Hervorzuheben ist in diesem Rahmen die Feststellung *J. Krenns*[16, 17]), dass sehr gehaltreiche Milchen mit hohen Refraktionswerten und hohen Trockensubstanzen auffallend niedrige Leitfähigkeiten ergeben. Es hängt dies mit der bereits erwähnten Aufrechterhaltung der osmotischen Verhältnisse zusammen. Eine Milch mit sehr viel Milchzucker muss, um den normalen osmotischen Druck zu bewahren, einen geringern Gehalt an ionendispersen Anteilen (Chloride usw.) aufweisen.

Bevor wir an eigentliche Versuche zur Ermittlung einer Formel zur Berechnung des Wasserzusatzes herantraten, orientierten wir uns über den Einfluss, den Wasserzusatz, Temperatur, Entrahmung und spontane Säuerung auf die Leitfähigkeit ausüben.

1. Einfluss des Wasserzusatzes (orientierende Versuche).

Verschiedenen Milchen wurden abgestufte Wassermengen (dest. Wasser) zugesetzt und für je 3% Wasserzusatz eine Abnahme der Leitfähigkeit um rund eine Einheit festgestellt.

% H_2O:	0,0	2,5	5,0	7,5	10,0	12,5
ΔL :	0,0	0,6	1,8	2,8	3,2	$4{,}0 \times 10^{-4}$

2. Einfluss der Temperatur.

Wir fanden einen Temperaturfaktor von rund 2%, ähnlich den Angaben der Literatur ([17, 18, 19, 21, 22, 23, 24, 25]).

3. *Einfluss der Entrahmung.*

Nach den Versuchen von *V. Gerber*[18]) übt ein Fettentzug im «üblichen» Rahmen keinen Einfluss auf die Leitfähigkeit aus. Immerhin fand *Gerber* bei einer Entrahmung von 3,55 auf 2,00% eine Erhöhung der Leitfähigkeit um 1,4 Einheiten.

4. *Einfluss der spontanen Säuerung.*

Auch über diesen Einfluss gehen die Meinungen stark auseinander. *J. Krenn*[15, 16, 17]) und *A. Schweers*[26]) fanden während der Inkubationszeit keinen Einfluss des Säuregrades auf die Leitfähigkeit. Desgleichen beobachtete *J. Th. Flohil*[9]) keine direkte Proportionalität zwischen Leitfähigkeit und Säuregrad. Aus den Angaben von *V. Gerber*[18, 19]) berechnet sich eine Erhöhung der Leitfähigkeit um 1×10^{-4} je Säuregrad (SH). *R. Strohecker*[42]) fand erst bei 8,5 SH einen Einfluss der Säuerung auf die Leitfähigkeit. Nach *S. N. Mayoroff*[27]) besteht ein festes Verhältnis zwischen dem p_H-Wert (und damit auch der Leitfähigkeit) und der Säuerung nicht.

Nach unsern Versuchen nimmt die elektrische Leitfähigkeit je Säuregrad mit grosser Annäherung um eine Einheit zu, wie die nachfolgende Aufstellung zeigt.

Verschiedene Milchen.

△ SH:	20	1,0	20	22	6	4	19	17
△ L:	27	0,6	24	17	8	5	12	12×10^{-4}

Gleiche Milch.

△ SH:	2,1	2,9	7,9
△ L:	1,8	3,6	$6,1 \times 10^{-4}$

Ein genauer Faktor lässt sich nicht berechnen. Die Verhältnisse scheinen von Milch zu Milch zu schwanken. Während der Inkubationszeit (Pufferwirkung) kann die Leitfähigkeit um ein bis zwei Einheiten abnehmen, trotzdem der titrimetrisch ermittelte Säuregrad zunimmt. Es ist dies aber nicht die Regel.

5. *Eigentlicher Einfluss des Wasserzusatzes.*

Zunächst versuchten wir eine dem Ausdruck

$$W = \frac{R_1 - R}{R - R_w} \cdot \text{Konstante} \qquad (3)$$

entsprechende Formel für die Leitfähigkeit aufzustellen. Für R_w, das bei der Berechnung des Wasserzusatzes aus der Refraktionszahl die Refraktion des Wassers bedeutet, liess sich aber kein analoger Faktor für die Leitfähigkeit finden, weil die Leitfähigkeit des zugesetzten Wassers (Leitungswasser) stark schwankt und die Leitfähigkeit der gewässerten Milch keine lineare Funktion des Wasserzusatzes ist (Dissoziation). Da eine Formel vom Typus

$$y = \frac{a - x}{x - b} \cdot c \qquad (4)$$

eine Hyperbel darstellt, deren Achsen um 45° gedreht und um $\frac{-(c-b)}{\sqrt{2}}$ bzw. $\frac{-(b+c)}{\sqrt{2}}$ verschoben sind, versuchten wir eine quadratische Formel von der Form $y = ax + bx^2$ aufzustellen. Der Einfachheit halber wurde für y die Differenz des Leitfähigkeitswertes und für x der auf 100 Teile gewässerter Milch bezogene Wasserzusatz eingesetzt. Die Faktoren a und b berechnen sich nach der Methode der kleinsten Fehler-Quadrate zu rund 0,37 bzw. 0,0012, sodass

$$y = 0{,}37\ x + 0{,}0012\ x^2$$

wird. Bei kleineren Wässerungen (0 bis 20%) kann die Gleichung durch die lineare Beziehung $y = 0{,}37\ x$ ersetzt werden. Eine Differenz in der Leitfähigkeit um eine Einheit entspricht dann einer Wässerung von etwa 2,7%. In Tabelle 1 ist eine Versuchsreihe wiedergegeben.

Tabelle 1.

Wasserzusatz in % der gewässerten Milch	△ L berechn. aus Formel 5	△ L gefunden
0	0	0
20	7,86	8,42
40	16,68	15,73
60	26,38	25,84
80	27,13	33,27
90	42,85	43,41

Leider sind aber die Faktoren a und b für jede Milch verschieden und schwanken um mehr als 10% ihres Eigenwertes. Stark werden sie durch die spontane Säuerung beeinflusst. Bei extrem hohem Säuregrad (34 SH) wird a ungefähr 0,43 und b ungefähr 0,0025, wodurch beträchtliche Wässerungen nicht mehr erfasst werden können. Durch Einsetzen eines Faktors für den Säuregrad liesse sich dieser Fehler vermindern. Die Veränderlichkeit von a und b verunmöglicht aber überhaupt die genaue Bestimmung eines Wasserzusatzes zu Milch auf Grund der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit ohne Vergleichsprobe. Selbst bei Vorliegen einer solchen sind die grossen natürlichen Schwankungen von einem Tag zum andern zu berücksichtigen.

Stellt man die von den verschiedenen Autoren und von uns beobachteten Schwankungen der Leitfähigkeit in Verteilungsbildern zusammen, so zeigt sich, dass die Variationsbreite der elektrischen Leitfähigkeit der Milchen sehr verschieden ist. Am grössten ist sie natürlich bei Einzelmilchen, am kleinsten bei Bassinmilchen. Die Mittelwerte, welche von einzelnen Autoren festgestellt wurden, gehen beträchtlich auseinander. Die geringe Konstanz der Leitfähigkeit lässt sich nur dadurch erklären, dass der beim Gefrierpunkt 53% der Depression verursachende Milchzucker von der Leitfähigkeit nicht erfasst wird und die Leitfähigkeit die kompensatorischen Verschiebungen zwischen molekular- und ionendispersen Anteilen, welche die Isotonie aufrecht erhalten, nicht berücksichtigt.

Für unsere Messungen stand ein von *H. Mohler* und *J. Hartnagel* [36]) beschriebener Apparat zur Verfügung. Der dort erwähnte Zusatzwiderstand muss unbedingt selbstinduktionsfrei sein, udn es ist darauf zu achten, dass der Wagner'sche Hammer regelmässig arbeitet, da sonst wegen Polarisationserscheinungen die Ampèremeternadel springt und ein genaues Ablesen verunmöglicht. Ferner müssen die Elektroden immer senkrecht in den Gläschen stehen, weil ihre Kapazität stark vom Abstand vom Boden der Gläschen abhängig ist. Zur Bestimmung der Elektrodenkapazität nahmen wir nach *B. C. Bradshaw* [37]) für die spez. Leitfähigkeit einer 0,1 n-Kaliumchloridlösung 0,012856 bzw. 0,01286 cm/Ohm an.

Die Kapazität der Elektroden wurde nach jeder Versuchsreihe neu bestimmt, da durch Absorptionserscheinungen und Fettablagerung an den platinierten Elektroden der innere Widerstand schon nach dem ersten Eintauchen in Milch etwas verändert wird. Vor dem ersten Ablesen in Milch wurde die Appartur einige Minuten eingeschaltet. Es standen uns zwei Tauchgefässe zur Verfügung, das eine mit einem in bezug auf eine 0,1 n-Kaliumchloridlösung innern Widerstand von etwa 20 Ohm, das andere mit einem solchen von etwa 27 Ohm. Das Tauchgefäss mit 20 Ohm ergab einen mittleren Fehler von 0,18 %, dasjenige mit 27 Ohm einen solchen von 0,23 %. Das grössere Tauchgefäss ist also erheblich genauer als das kleinere.

Als endgültiger Widerstandswert wurde der durch fünfmaliges Ablesen bei Stromminimum erhaltene Mittelwert eingesetzt. Die von *J. A. C. Teegan* [38]), *Fr. L. Hahn* [39]), *G. Jander* und *O. Pfundt* [40]) empfohlene Art der Ablesung ergab nicht bei allen Widerständen befriedigende Resultate, da bei Messungen unter 100 Ohm Brückendraht und Galvanometer sehr gut aufeinander abgestimmt sein müssen, um eine Proportionalität zwischen Aenderung der Leitfähigkeit und Zeigerausschlag zu gewährleisten [41], [38]). Durch Ablesen mit einer Lupe konnte die Messgenauigkeit erheblich erhöht werden. Der mittlere Fehler aus 10 Bestimmungen betrug etwa 0,5 %. Die Kapazität der Elektroden wurde als Mittelwert aus mindestens 10 Versuchsserien bestimmt.

Gefrierpunktsdepression.

Vom *Wiegner*'schen Gesetz aus betrachtet, scheint die Gefrierpunktsdepression am meisten zu versprechen, denn sie hängt hauptsächlich von den molekulardispersen und ionendispersen Anteilen der Milch ab und ist nach *Porcher* und *Chevallier* [43]) bedingt durch Milchzucker (53%), Chloride (20%), lösliche Phosphate (12%), Citrate (5%), Nichteiweisstickstoff (4%). Die fehlenden 6% können möglicherweise durch Kolloide verursacht sein. An der Gefrierpunktsdepression der Milch sind also in überwiegendem Masse Faktoren mit grosser natürlicher Konstanz beteiligt, die sich isotonisch verschieben. Tatsächlich liefert die Gefrierpunktsdepression nach allgemeinen Erfahrungen ein sicheres Mittel zur Erkennung eines Wasserzusatzes. Wenn nicht immer der theoretische Wasserzusatz gefunden wird, so spielen hier experimentelle Schwierigkeiten eine grosse Rolle, denn die genaue Ermittlung des Gefrierpunktes, besonders bei Emulsionen und kolloidalen Flüssigkeiten wie bei Milch erfordert stete Uebung, sonst treten Unstimmigkeiten auf*). Berücksichtigt man noch, dass in grössern Untersuchungsanstalten die Milchanalyse nicht Sache des chemisch und physi-

*) Die Messgenauigkeit bei Temperaturablesungen mit dem Quecksilberthermometer beträgt nach Ostwald-Luther (Physiko-chemische Messungen) $\pm$ 0,005°, was einem Wasserzusatz von 1% entspricht.

kalisch-chemisch geschulten Personals ist und anderseits die Gefrierpunktsbestimmung nicht zu den alltäglichen Aufgaben gehört, sondern nur in Verdachtsfällen angewendet wird, so sind allfällige Abweichungen vom theoretischen Wert erklärlich. In der Tabelle 2 sind eine Reihe von Gefrierpunktsbestimmungen mitgeteilt, die mit dem von *J. Studinger*[47]) modifizierten Oelstockpunktapparat nach Stelling durch eine in solchen Bestimmungen geübte Laborantin ausgeführt wurden.

Molekularkonstante.

Da die genaue Bestimmung des Gefrierpunktes grosse Uebung erfordert und nicht jedes Laboratorium über die notwendige Apparatur verfügt, findet die von *L. Mathieu* und *L. Ferré* vorgeschlagene vereinfachte Molekularkonstante [28, 29, 30]) immer mehr Beachtung. Unter den vielen Abänderungen schien uns die Methode *J. J. Ryan* und *G. T. Pyne*[5, 6]) am aussichtsreichsten zu sein. *B. Davies*[14]) schlug kürzlich eine Konstante vor, welche von Saisonschwankungen unabhängig sein soll. Leider ist seine Methode — er bestimmt eine Konstante aus elektrischer Leitfähigkeit, Refraktion und optischer Drehung des Serums — nicht einfach. Da zudem nicht recht einzusehen ist, welchen Vorteil die Einführung der optischen Drehung neben der Refraktion bringen könnte, beschränkten wir unsere Versuche auf folgende drei Methoden:

1. Ursprüngliche Methode *Mathieu* und *Ferré*.
2. Abänderung Laboratorium St. Gallen[31]) und
3. Methode *Ryan* und *Pyne*.

1. Methode Mathieu und Ferré.

Die vereinfachte Molekularkonstante nach *Mathieu* und *Ferré* wird ausgedrückt durch die Summe aus Lactosehydrat und isotonischem Aequivalent des Kochsalzes in einem Liter Milch. Da der Einfluss des Kochsalzes auf den Gefrierpunkt einer wässerigen Lösung 11,9mal grösser als derjenige des Lactosehydrates ist, erhält man die Konstante aus:

Lactosehydrat + 11,9 · Natriumchlorid,

angegeben als Gramm im Liter. *Mathieu* und *Ferré* fanden, dass ihre Konstante zwischen 74 bis 83 schwanke. 9 Einheiten ihrer Konstanten entsprechen aber einer Wässerung von ca. 14%, sodass unter Annahme eines Minimums von 74 und ohne Berücksichtigung einer Stallprobe noch eine Wässerung von 14% unerkannt bleiben würde. Da die Konstante selten den hohen Wert von 83 erreicht, liefert die Methode besonders unter Zuziehen von Stall- oder anderen Vergleichsproben gute Dienste. Wir fanden, dass das Minimum von 74 für die Konstante noch zu hoch ist. Es sei hier auch auf die Kontroverse zwischen *V. Mainsbrecq, Vivario* und *Le Tourneur* [32, 33, 34, 35]) über den Wert dieser Methode hingewiesen.

Die Ergebnisse sind in der unten folgenden Tabelle 2 zusammengestellt. Als Formel zur Bestimmung des Wasserzusatzes diente wie bei den nachfolgenden Versuchen unter Ziffern 2 und 3 die Formel

$$W = \frac{M_1 - M}{M} \cdot 100,$$

worin M_1 die Konstante der ursprünglichen Milch und M diejenige der gewässerten Milch bedeuten.

Die Bestimmung der Konstanten erfolgt nach *Mathieu* und *Ferré* folgendermassen:

20 cm³ Milch werden in einem 200 cm³ Messkolben mit 6 cm³ einer 5%igen Natriummetaphosphatlösung versetzt, hierauf 0,6 cm³ Essigsäure zugefügt, bis zur Marke mit Wasser gefüllt, gemischt und filtriert. In einem Teil des Filtrates bestimmt man die Lactose nach Allihn und im andern Teil das Chlor nach Denigès.

Zur Bestimmung des Chlors nach Denigès werden 100 cm³ des Filtrates mit 5 cm³ Salpetersäure und dann mit 5 cm³ einer 0,1 n-Silbernitratlösung versetzt. Nach 10 Minuten wird filtriert. In 54 cm³ dieses Filtrates wird mit Kaliumrhodanid unter Verwendung einiger Tropfen Eisenammonalaunlösung das überschüssige Silbernitrat zurücktitriert.

Die Molekularkonstante berechnet sich aus Gramm Lactosehydrat plus 11,9 mal Gramm Natriumchlorid in einem Liter Milch.

2. *Methode Laboratorium St. Gallen.*

Sie hat nur vorprüfenden Charakter. Die Konstante wird aus der Refraktionszahl des Quecksilberchloridserums nach *H. Weiss*[46]) und dem Natriumchloridgehalt der Milch nach der Formel:

11,9 g Natriumchlorid im Liter + Refraktionszahl = Konstante berechnet.

Für Wässerungen bis etwa 10% erhält man bei Vorliegen von Vergleichsproben etwas zu niedrige Werte. Bei grossen Wasserzusätzen ist die Methode ganz unsicher. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Zur Bestimmung der Konstanten werden 10 cm³ Milch mit destilliertem Wasser auf 100 cm³ verdünnt, das Natriumchlorid nach Moor bestimmt und dieses mit 11,9 multipliziert. Dazu addiert man die im Quecksilberserum nach *Weiss* erhaltene Refraktionszahl. Der Chloridgehalt und der Milchzucker können auch im *Weiss*'schen Serum bestimmt werden.

2. *Methode Ryan und Pyne.*

Die Methode beruht auf der Bestimmung einer Konstanten unter Berücksichtigung von Lactosehydrat, Natriumchlorid und den löslichen Phosphaten. Das isotonische Aequivalent des Lactosehydrates wird aus dem Refraktionswert des Ackermann-Serums, das des Natriumchlorids aus dem gleichen Serum nach *J. Drost*[44]) und das der löslichen Phosphate nach einer von Ryan und Pyne angegebenen einfachen Methode bestimmt. Diese Konstante erweist sich als besonders wertvoll für Laboratorien, welche sich in allen Zweifelsfällen mit der Bestimmung der Refraktion im Ackermann-Serum befassen. Da durch Beiziehung des löslichen Phosphates rund 85%

der die Gefrierpunktsdepression bedingenden Anteile erfasst werden, überraschte es nicht, dass sie bessere Werte liefert als die Methode *Mathieu* und *Ferré*, die nur 75% dieser Anteile berücksichtigt.

Ryan und *Pyne* geben für ihre Konstante als Mittelwert 33,1 an. Bei 37 Bestimmungen (26 Einzelmilchen) fanden sie als Höchstwert 34,33 und als tiefsten Wert 32,32. Bei 14 Mischmilchen fanden wir als Maximalwert 33,58 und als Minimalwert 32,67. (Mischmilchen nach *Ryan* und *Pyne* 32,64 bis 33,84.) *Ryan* und *Pyne* setzten einer Milch 5, 10, 10, 15 und 20% Wasser zu und fanden 6,4%, 11,1%, 11,2%, 16,3% und 20,6%. Ist keine Stallprobe erhältlich, so wird vorgeschlagen, zur Sicherheit etwa 3% von den gefundenen Werten abzuziehen. Unsere Versuche (Tabelle 2) zeigen, dass die Methode *Ryan* und *Pyne* unter diesen Bedingungen wirklich brauchbare Werte ergibt. Sie ist zudem einfacher als das Verfahren von *Mathieu* und *Ferré*.

Die Arbeitsvorschrift ist folgende:

Der Refraktionswert wird genau nach Ackermann bestimmt, nur wird statt der Calciumchloridlösung eine etwa 47%ige Calciumnitratlösung $Ca(NO_3)_2, 4H_2O$ verwendet, welche bei 17½° im Zeiss'schen Eintauchrefraktometer eine Refraktionszahl von 26 zeigt.

Zur Bestimmung der Chloride werden 10 cm^3 des Serums mit 5 cm^3 annähernd 5 n-Salpetersäure und 5 cm^3 0,1 n-Silbernitratlösung versetzt. Man mischt durch sorgfältiges Umschwenken, fügt 1 bis 2 cm^3 einer ziemlich starken Ferrisulfatlösung zu und titriert das überschüssige Silbernitrat mit 0,1 n-Kaliumrhodanid zurück.

Die löslichen Phosphate werden in der Milch bestimmt. Zu 10 cm^3 Milch fügt man 5 Tropfen einer 0,5%igen Phenolphtaleinlösung und unter raschem Mischen einen Tropfen gesättigter, neutraler Kaliumoxalatlösung. Man lässt eine bis zwei Minuten stehen und titriert mit 0,1 n-Natronlauge bis schwach Rot unter Verwendung einer Standardlösung, welche aus 10 cm^3 Milch unter Beigabe eines Tropfens alkoholischer Fuchsinlösung (0,01%) hergestellt wird. Hierauf fügt man 2 cm^3 0,1 n-Natronlauge und 1 cm^3 0,1 molare Calciumchloridlösung zu, lässt nun eine Minute stehen und titriert unter ständigem Rühren mit 0,1 n-Schwefelsäure bis zur Farbe der mit Wasser auf das gleiche Volumen gebrachten Standardlösung zurück. Die Differenz zwischen den 2 cm^3 Laugenüberschuss und den Kubikzentimetern zurücktitrierter Lauge entspricht dem löslichen Phosphat. 1 cm^3 verbrauchter Lauge entspricht 3,1 mg Phosphor. Von Zeit zu Zeit sollte ein Blindversuch mit 10 cm^3 Wasser und den obigen Mengen Natronlauge, Calciumchlorid und Oxalat ausgeführt werden. (Karbonatgehalt der Lauge, Abweichung der anderen Lösungen vom Neutralpunkt.) Die Konstante nach *Ryan* und *Pyne* berechnet sich aus:

$$M = (R_s - R_w) + 2{,}2 \cdot (cm^3\ 0{,}1\ n\ AgNO_3) + 2{,}4 \cdot (cm^3\ 0{,}1\ n\ NaOH)$$

R_s bedeutet die Refraktionszahl des Serums, R_w diejenige des Wassers. (R_w ist gleich 15,0). Einen Wasserzusatz berechnen *Ryan* und *Pyne* nach der Formel

$$W = \frac{100\ (33{,}1 - M)}{M}$$

In Anlehnung an die von *Müller-Hössly* für die Refraktionszahl angestellten Ueberlegungen können die erhaltenen Werte etwas verbessert werden, wenn für die Refraktionszahl des Wassers 15,8 und für das Volumen statt 100 nur 94 eingesetzt werden. Milch Nr. 1 der Tabelle 2 ergäbe dann in Kolonne 9

Tabelle 2.

Nr.	H_2O	Konstante				Wasser gefunden auf Grund der Formel $W = \frac{(M_1 - M)}{M} \cdot 100$ (mit Vergleichsprobe)				Wasser gefunden auf Grund der Formel $W = \frac{(M_1 - M) \cdot 100}{M}$ (ohne Vergleichsprobe)		
										$M_1 = 73{,}0$	$M_1 = 33{,}1$	$\triangle F = M_1 = 0{,}550$
		MF.	St. G.	R u. P	$\triangle$ F	MF.	St. G.	R u. P	$\triangle$ F	MF.	R u. P	$\triangle$ F
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1.	0 %	74,4	67,5	33,32								
	10	67,3	62,9	29,85		11	7,3	12		8,5	11	
	30	57,4	55,1	25,37		30	23	31		27	31	
	60	46,5	48,1	20,70		60	40	61		57	60	
	100	35,2	42,2	16,06		111	60	107		108	106	
2.	0 %	72,4	68,4	33,46								
	10	64,5	63,2	30,05		12	8,2	11		13	10	
	30	53,3	55,7	25,58		36	22	31		37	29	
	60	45,3	48,6	20,88		60	41	60		61	59	
	100	36,6	41,9	17,09		98	63	96		99	94	
3.	0 %	71,7	67,9	32,98	0,545							
	10	66,2	63,0	29,96	0,490	8,3	7,8	10	11	10	11	12
	30	56,1	56,0	25,35	0,415	28	21	30	31	30	31	33
	60	45,4	48,7	21,02	0,345	58	39	57	58	61	57	59
	100	37,9	42,1	16,75	0,270	89	61	97	102	93	98	104
4.	0 %	71,4		33,58	0,553							
	10	64,5		29,79	0,488	11		13	13	13	11	13
	30	53,8		25,69	0,428	33		31	29	36	29	29
	60	45,1		20,98	0,338	58		60	64	62	58	63
	100	34,9		16,99	0,278	105		98	99	109	95	98
5.	0 %	74,6		33,06	0,545							
	10	65,7		29,96	0,505	14		10	7,9	11	11	8,9
	30	58,2		25,57	0,425	28		29	28	25	30	29
	60	43,8		20,71	0,340	70		60	60	67	60	62
6.	0 %			35,66	0,630							
	10			32,61	0,575			9,3	9,6		1,5	-4,3
	35			26,19	0,470			36	34		26	17
	50			23,94	0,415			49	52		38,2	33

Erklärungen zu Tabelle 2.

Kolonne 1 = Nummer der Milch.
» 2 = wirkliche Wässerung.
» 3 = Konstante nach Mathieu und Ferré.
» 4 = do. Laboratorium St. Gallen.
» 5 = do. Ryan und Pyne.
» 6 = Gefrierpunktsdepression.
» 7 = Wasser gefunden unter Berücksichtigung der ursprünglichen Milch. Nach Mathieu und Ferré.
» 8 = do. Nach Laboratorium St. Gallen.
» 9 = do. Nach Ryan und Pyne.
» 10 = do. Aus der Gefrierpunktsdepression.
» 11 = Wasser gefunden unter Verwendung eines Mindestwertes an Stelle der Stallprobe. Nach Mathieu und Ferré. $M_1 = 73{,}0$.
» 12 = do. Nach Ryan und Pyne. $M_1 = 33{,}1$.
» 13 = do. Aus der Gefrierpunktsdepression. $\triangle F = 0{,}550$ ($= M_1$).

11,2 %, 30,4 %, 59,5 % und 106 % statt 11,7 %, 31,4 %, 59,5 % und 107 % und Milch Nr. 2 11,0 %, 30,2 %, 59,0 %, 95 % statt 11,4 %, 30,8 %, 60,2 % und 95,7 %.

Für die Versuche 1 bis 5 der Tabelle 2 standen Mischmilchen aus dem freien Handel von gesunden Tieren zur Verfügung, die in abgestuften Mengen mit Wasser versetzt und sofort untersucht wurden. Der Versuch Nr. 6 wurde mit einem Gemisch aus eitrig-blutigen Mastitismilchen (SH: 18, Natriumchlorid: 3,0 g/L; Coli, Pyogenes- und Mastitisstreptokokken) ausgeführt.

Die Versuchsreihen zeigen, dass die Methode *Ryan* und *Pyne* mit der Theorie am besten übereinstimmende Werte liefert. Die Methode *Mathieu* und *Ferré* ergibt etwas weniger gute Resultate. Der Methode Laboratorium St. Gallen kommt nur vorprüfender Charakter zu. Beim Gefrierpunkt sind die Abweichungen vor allem auf experimentelle Schwierigkeiten zurückzuführen. Bei Milchen kranker Tiere mit einem physiologisch stark veränderten Sekret dürften nach dem vorliegenden Versuch sowohl der Gefrierpunkt als die Methode *Ryan* und *Pyne* zuverlässige Werte liefern, sofern eine Vergleichsprobe vorliegt. Da bei solchen Sekreten die isotonen Verhältnisse gestört sind, ist es nicht möglich, an Stelle der Vergleichsproben eine mittlere Molekularkonstante aufzustellen.

Die Versuche wurden unter Mitarbeit von Fräulein *Margrit Günthart* ausgeführt.

Zusammenfassung.

1. Unter Zugrundelegung des *Wiegner*'schen Gesetzes wurden die zur Bestimmung eines Wasserzusatzes zu Milch üblichen Methoden diskutiert.

2. Es wurde versucht, aus der Leitfähigkeit eine Formel zur Berechnung eines Wasserzusatzes aufzustellen.

3. Es wurden vergleichende Versuche zwischen den Methoden *Mathieu* und *Ferré*, *Laboratorium St. Gallen*, *Ryan* und *Pyne* und der Gefrierpunktsdepression mitgeteilt und festgestellt, dass die Methode *Ryan* und *Pyne* neben dem Gefrierpunkt die zuverlässigsten Resultate ergibt.

Literatur.

1) *E. Ackermann*, Journ. suisse de pharm. Nr. 42 (1916).
2) *A. Ottiker*, Schweiz. Milchzeitg. Nr. 11, 1 (1919).
3) *E. Müller-Hössly*, diese Zeitschr. **9**, 47 (1918).
4) *E. Ackermann*, Milchwirtsch. Zentralbl. **43**, Nr. 13, S. 1.
5) *J. J. Ryan* und *G. T. Pyne*, Scient. Proc. R. D. S. **21**, 113 (1934).
6) *G. T. Pyne*, Scient. Proc. R. D. S. **21**, 223 (1935).
7) *K. Jeschki*, Milchwirtschaftl. Forschg. **12**, 305 (1931); durch Chem. Zentralbl. **102**, II, 1945 (1931).
8) *A. Schmid*, Protokoll und Bericht über die Jahresversammlung des Schweizer. Vereins analytischer Chemiker in Chur, S. 6 (1905); durch Z. U. N. G. **11**, 406 (1906).
9) *J. Th. Flohil*, Chem. Weekbl. **8**, 605 (1911); durch Z. U. N. G. **24**, 592 (1912).
10) *W. Plücker* und *Ad. Steinrück*, Z. U. N. G. **60**, 112 (1930).

11) *Dohrmann*, Molk.-Ztg. 2 (1891); d. Vierteljahresschr. d. Chem. d. Nahrungsm. **6**, 13 (1891).
12) *W. Thörner*, Chem. Ztg. **92**, 1673 (1891).
14) *B. Davies*, Journ. of Dairy Research. **VI**, 56 (1935).
15) *J. Krenn*, Z. U. L. **57**, 148 (1929).
16) *J. Krenn*, Z. U. L. **59**, 32 (1930).
17) *J. Krenn*, Zeitschr. f. angew. Chem. **45**, 171 (1932).
18) *V. Gerber*, Z. U. L. **51**, 336 (1926).
19) *V. Gerber*, Z. U. L. **54**, 275 (1927).
20) *A. Gronover*, Z. U. N. G., **50**, 111 (1925).
21) *G. Roeder*, Milchwirtsch. Forschg. **12**, 236 (1931); d. Chem. Zentralbl. **102**, II, 1944 (1931).
22) *G. Roeder*, Zeitschr f. analyt. Chem. **91**, 236 (1933).
23) *W. Müller*, Milchwirtsch. Forschg. **11**, 243 (1930); d. Zeitschr. f. analyt. Chem. **88**, 455 (1932).
24) *J. H. Coste* und *E. T. Shelbourne*, Analyst **44**, 158 (1919); durch Zeitschr. f. analyt. Chem. **75**, 129 (1928).
25) *Schnorf*, Inaug.-Dissertation Zürich (1905); durch Z. U. N. G. **11**, 457 (1906).
26) *A. Schweers*, Arch. f. Hyiene **107**, 354 (1932); durch Zeitschr. f. analyt. Chem. **92**, 309 (1933).
27) *S. N. Mayoroff*, Z. U. L. **69**, 301 (1935).
28) *L. Mathieu* und *L. Ferré*, Ann. d. Falsific. 12 1914).
29) *L. Mathieu*, Ann. d. Falsific. 45 (1916).
30) *M. Ch. Porcher*, Ann. d. Falsific. 38 (1916).
31) *H. Rehsteiner*, diese Zeitschr. **22**, 189 (1931).
32) *V. Mainsbrecq*, Journ. Pharm. Belgique **16**, 173 et 191 (1934); durch Chem. Zentralbl. **105**, I, 3409 (1934).
33) *Vivario* und *Stainier*, Journ. Pharm. Belgique **16**, 631 et 647 (1934); durch Chem. Zentralbl. **105**, II, 3064 (1934).
34) *V. Mainsbrecq*, Ann. d. Falsific. 167 (1935); durch Chem. Zentralbl. **106**, II. 453 (1935).
35) *Le Tourneur-Hugon* und *Jacques Valin*, Ann. d. Falsific. 291 (1935); durch Chem. Zentralbl. **106**, II, 3594 (1935).
36) *H. Mohler* und *J. Hartnagel*, diese Zeitschr. **26**, 67 (1935).
37) *G. Jones* und *B. C. Bradshaw*, Journ. Americ. Chem. Soc. **55**, 1780 (1933); durch Zeitschrift f. analyt. Chem. **97**, 201 (1934).
38) *J. A. C. Teegan*, Philos. Magazine, **11**, 1250 (1931); durch Zeitschr. f. analyt. Chem. **89**, 130 (1932).
39) *Fr. L. Hahn*, Zeitschr. f. Elektrochem. **36**, 989 (1930); durch Zeitschr. f. analyt. Chem. **86**, 451 (1931).
40) *G. Jander* u. *O. Pfundt*, Zeitschr. f. Elektrochem. **35**, 206 (1929); durch Zeitschr. f. analyt. Chem. **85**, 276 (1931).
41) *J. Jander* und *Harms*, Zeitschr. f. angew. Chem. **48**. 268 (1935).
42) *R. Strohecker*, Z. U. L. **49**, 342 (1925).
43) *Porcher* und *Chevallier*, Le Lait, **3**, 188 (1923); cit. J. J. Ryan und Pyne, Scient. Proc. R. D. S. **21**, 113 (1934).
44) *J. Drost*, Z. U. N. G. **45**, 246 (1923).
45) *E. Ackermann*, Z. U. N. G. **13**, 186 (1907).
46) *H. Weiss*, diese Zeitschr. **12**, 133 (1921).
47) *J. Studinger*, diese Zeitschr. **22**, 221 (1931).