

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

Autor(en): **Müller, Wilhelm / Schaffer, F.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **13 (1922)**

Heft 1-2

PDF erstellt am: **12.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-984075>

## **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.

|                       | Trocken-<br>substanz-<br>gehalt | Phytingehalt<br>der frischen<br>Substanz | Phytingehalt<br>der Trocken-<br>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*<sup>1)</sup> 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*<sup>2)</sup> enthält die Asche normaler Kuhmilch im Mittel von 16 Analysen 26,28% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und 13,95% Cl. *Schaffer*<sup>3)</sup> fand in einer durch Katarrh der Drüsengänge veränderten Milch nur 7,35% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> neben 35,76% Cl, in einer andern 5,59% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> neben 36,31% Cl. Bei Letzterer war sporadischer Galt die Ursache der Veränderung. Ausser *Schaffer* haben sich noch viele andere Forscher mit der

<sup>1)</sup> Landw. Jahrb. d. Schweiz, II, 37 (1888) u. IV, 45 (1890).

<sup>2)</sup> Chem. d. menschl. Nahr.- u. Genussm., II, 603. (1904).

<sup>3)</sup> L. c.

Untersuchung und Beurteilung der durch Sekretionsstörung veränderten Milch beschäftigt, so in jüngster Zeit hauptsächlich *Koestler*<sup>4)</sup>, der alle durch Sekretionsstörungen hervorgerufenen Veränderungen der Milch zusammenstellt und sie nach ihrer Wirkung (Erhöhung oder Erniedrigung) ordnet. Sekretionsstörung im Kuheuter erhöht den Gehalt der Asche an Chlor, Natron, Schwefelsäure, erniedrigt den Gehalt der Asche an Kali, Phosphorsäure, Magnesia, Kalk, den Milchzuckergehalt und denjenigen an freien Wasserstoffjonen. Für den Nachweis geringfügiger Sekretionsstörungen kommen nach *Koestler* nur die anorganischen Bestandteile der Milch in Betracht und unter diesen vor allem die Gehalte an Chlor, Natron, Kali und Phosphorsäure.

Da im pathologischen Eutersekret die Bestandteile des Chlornatriums stets vorherrschen, während der Milchzucker wesentlich vermindert ist, wird der Quotient  $\frac{Cl}{Z}$  (Cl = Gehalt der Milch an Chlor, Z = Gehalt der Milch an Milchzucker) bei einer kranken Milch stark erhöht erscheinen und dies um so ausgeprägter, je intensiver die Sekretionsstörung sich auswirkt. Um dieses Verhältnis  $\frac{Cl}{Z}$  in ganzen Zahlen ausdrücken zu können, multipliziert es *Koestler* mit 100 und nennt den Ausdruck:  $100 \cdot \frac{Cl}{Z}$  «Chlorzuckerzahl». Diese schwankt bei gesund secernierter Milch zwischen 0,4 und 0,9, während sie bei durch Krankheit veränderter stets höher als 1,0 ist\*), ja bis 15,0 anwachsen kann. Sekrete, die bei ausgesprochenen Euterkrankheiten abgesondert werden und die keinen milchähnlichen Charakter mehr besitzen, haben eine Chlorzuckerzahl, die 15,0 noch übersteigt.

Da in der Milch der Phosphorsäuregehalt durch Sekretionsstörungen noch stärker erniedrigt wird als der Milchzuckergehalt, so wäre — äussert sich *Koestler*<sup>5)</sup> — der Quotient  $\frac{Cl}{P_2O_5}$  ( $P_2O_5$  = Gehalt der Milch an Phosphorsäure) zum Nachweis pathologischer Milch noch geeigneter, und dies speziell dann, wenn man den *Chlorgehalt* der *Milch* mit dem *Phosphorsäuregehalt* der *Milchasche* ins Verhältnis setzt. Denn in kranker Milch geht dem Rückgang der Phosphorsäure eine Erhöhung des Aschengehaltes parallel, so dass der  $P_2O_5$ -gehalt kleiner erscheint, wenn er in Prozenten der *Milchasche* ausgedrückt, als wenn er in Prozenten der *Milch* angegeben wird. Der Divisor obigen Bruches wird klein, also der Quotient  $\frac{Cl}{P_2O_5}$  d. h. die fragliche Verhältniszahl gross und deshalb noch empfindlicher als die Chlorzuckerzahl.

Die Phosphorsäurebestimmung in Milch wird bis anhin gewöhnlich gravimetrisch ausgeführt. Da diese Methoden aber ziemlich umständlich und zeitraubend sind, so wird in den meisten Fällen von der Ermittlung des Phosphorsäuregehaltes Umgang genommen.

<sup>4)</sup> Diese Mitteilungen, XI, 154 (1920).

<sup>\*</sup>) Bis jetzt wird angenommen, dass eine Chlorzuckerzahl von über 2,5 als Grund zur Beanstandung der Milch zu betrachten sei.

<sup>5)</sup> L. c.

Im Hinblick auf den diagnostischen Wert der Phosphorsäurebestimmung zur Unterscheidung krankhaft veränderter von normaler Milch wäre eine rasche und doch genaue Bestimmungsmethode der Phosphorsäure sehr erwünscht, und wir stellten uns die Aufgabe, eine solche Bestimmungsart aufzusuchen und womöglich für die Praxis brauchbar zu machen. Dabei gingen wir von der Ueberlegung aus, dass *Titrationmethoden* im allgemeinen schneller und auch leichter auszuführen sind als gewichtsanalytische und selbst von einer weniger geübten Hand angewendet zuverlässige Resultate liefern.

Massanalytische Phosphorsäurebestimmungsmethoden sind schon seit vielen Jahren bekannt. *Leconte*<sup>6)</sup> empfiehlt bereits im Jahre 1853 die Titration phosphorsaurer Verbindungen mit salpetersaurem Uranoxyd, nachdem er vier Jahre vorher eine gravimetrische Methode (Fällen mit salpeter- oder essigsauerm Uranoxyd und Wägen des Niederschlages) beschrieben hatte. *Neubauer*<sup>7)</sup>, *Pincus*<sup>8)</sup> und *Bödeker*<sup>9)</sup> griffen auf die *Leconte'sche* Titrationmethode zurück und arbeiteten sie für die Praxis, namentlich die Harnanalyse, aus. Sie brachten sie zu einem solchen Grad von Einfachheit und Genauigkeit, dass andere massanalytische Verfahren, wie die Bleimethode von *Schwarz*<sup>10)</sup>, die Tonerdemethode von *Fleischer*<sup>11)</sup> und die Leimmethode von *Grete*<sup>12)</sup> neben ihr kaum ernstlich in Betracht kommen dürften. Die colorimetrische Methode von *Bell* und *Doisy* (*Journal of biol. Chem.* 1920, p. 55; Ref. *Annales de Chimie Analytique* 1921, p. 317), welche sich zur Bestimmung des Phosphors in Urin und Blut sehr gut eignet, erwies sich für unsere Zwecke als unbrauchbar. Auf Milch war die Uranmethode bisher nicht angewandt worden. Es war deshalb von Interesse zu untersuchen, ob sie sich auch hierfür eigne und ob sie mit den gewichtsanalytisch ermittelten gut übereinstimmende Werte liefere.

Bevor wir zur näheren Besprechung der Methode übergehen, möchten wir ganz kurz erwähnen, in welcher Form die Phosphorsäure in der Milch eigentlich auftritt. Nach *Söldner*<sup>13)</sup> enthält 1 Liter Milch folgende Mengen von Phosphaten:

|                               |         |
|-------------------------------|---------|
| Dicalciumphosphat . . . . .   | 0,671 g |
| Tricalciumphosphat . . . . .  | 0,806 g |
| Dimagnesiumphosphat . . . . . | 0,336 g |
| Monokaliumphosphat . . . . .  | 1,156 g |
| Dikaliumphosphat . . . . .    | 0,835 g |

<sup>6)</sup> Jahresbericht Liebig u. Kopp, 1853, 642 u. 1849, 572.

<sup>7)</sup> Anleitung zur Harnanalyse, 5. Aufl., 152.

<sup>8)</sup> Journ. f. prakt. Chem., 76, 104.

<sup>9)</sup> Annalen d. Chem. u. Pharm., CXVII, 195 (1861).

<sup>10)</sup> Ztschr. f. analyt. Chem., II, 392 (1863).

<sup>11)</sup> Ztschr. f. analyt. Chem., IV, 19 (1865) u. VI, 28 (1867).

<sup>12)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft, XXI, 2762 (1888) u. XLII, 3106 (1909).

<sup>13)</sup> Landw. Versuchsstationen, XXXV, 351 (1888).

Neben diesen *anorganischen* Phosphaten findet sich in der Milch *organisch* gebundene Phosphorsäure. Ausser Casein, welches in seinem Molekül ca. 0,9% P<sup>14</sup>) enthält, sind die sogenannten Phosphatide oder Lecithane phosphorhaltige Verbindungen. Am besten sind die Lecithine bekannt, während die auch hierher gehörenden Kephaline bisher weniger erforscht sind. Wird die Milch verascht — und das ist bei der gravimetrischen Phosphorsäurebestimmung stets der Fall —, so resultieren Phosphate, die mit den in der Milch ursprünglich vorhandenen keineswegs identisch sind. Aus dem Phosphor des Caseins wird beim Verbrennen Phosphorsäure gebildet. Es wird also nicht gleichgültig sein, ob man die in der unveränderten Milch vorhandenen Phosphate bestimmt, wie sie sich im Milchserum vorfinden (anorganische Phosphate) oder ob man die Milch verascht und hierin die Phosphate quantitativ ermittelt (Gesamtposphate). Diese Verschiedenheiten werden, wie sich zeigen wird, durch die Resultate unserer Untersuchungen insbesondere verdeutlicht.

Die titrimetrische Phosphorsäurebestimmungsmethode nach *Leconte* stützt sich auf die Unlöslichkeit des phosphorsauren Uranoxyds, welches in wässrigem oder schwach essigsauerm Milieu in der Siedhitze durch eine Lösung von salpetersauerm Uranoxyd ausgefällt wird. Das ausfallende grünlich-weiße Uranylphosphat (UO<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>)<sup>15</sup>) ist in Wasser und Essigsäure vollkommen unlöslich, in Mineralsäuren aber löslich. Da der Niederschlag schleimig ist und sich nicht leicht absetzt, so ist der Endpunkt der Reaktion nicht am Aufhören der Fällung deutlich zu erkennen. Man muss vielmehr zur Entscheidung, ob alle Phosphorsäure gefällt ist, einen kleinen Ueberschuss von Uranlösung zusetzen, der durch die überaus empfindliche Reaktion mit Blutlaugensalz sicher nachgewiesen werden kann. Sobald alle Phosphorsäure gefällt ist und die Lösung auch nur eine Spur überschüssiger Uranylnitratlösung enthält, so erzeugt Ferrocyankalium in einem herausgenommenen Tropfen eine braune Färbung. Das Uranylphosphat ist ein ganz konstanter Körper, der in einer Lösung, welche überschüssiges Uransalz enthält, nicht in eine basischere Verbindung übergeht. Deshalb kann man, wenn die Endreaktion deutlich eingetreten ist, dieselbe noch nach tagelangem Stehen wieder hervorrufen, was z. B. bei der Eisenchloridmethode schon nach wenigen Minuten nicht mehr der Fall ist. Auch wird das frisch gefällte phosphorsaure Uranoxyd nicht wie die entsprechende Eisenverbindung durch Ferrocyankalium zersetzt.

Statt einer Lösung von Uranylnitrat könnte man mit gleichem Erfolg eine solche von Uranylacetat verwenden. Doch behält erstere ihren Titer länger und ist deshalb vorzuziehen. Damit die bei der Titration freiwerdende Salpetersäure das gefällte Uranylphosphat nicht löst, setzt

<sup>14</sup>) *Sommerfeld*, Handbuch der Milchkunde, 167 (1909).

<sup>15</sup>) *Treadwell*, Quantitative Analyse, 8. Aufl., 624 (1919).

man Natriumacetat hinzu. Infolge dieses Zusatzes ist freilich die Reaktion des Blutlaugensalzes auf das Uransalz nicht so empfindlich wie in rein wässriger Lösung. Bei einem grösseren Gehalt an Natriumacetat bleibt die Reaktion sogar anfangs ganz aus und tritt erst auf vermehrten Zusatz von Ferrocyankalium nach längerer Zeit ein. Würde man bei der Titration der Phosphorsäure mit Uransalz bald mehr und bald weniger Acetat zusetzen, so würde man bei *gleichem*  $P_2O_5$ -gehalt *ungleiche* Mengen Uranlösung gebrauchen um die Endreaktion mit Ferrocyankalium zu erhalten. Dieser Fehler lässt sich leicht vermeiden, wenn man stets ein gleich grosses Volumen Flüssigkeit zur Titration benutzt, dem man *vorher* stets dieselbe Menge Natriumacetat zugesetzt hat, und wenn man mittelst eines sogenannten blinden Versuches den Wirkungswert der Uranlösung bestimmt.

Da die Milch keine wasserklare Flüssigkeit ist, kann sie nicht in ihrem ursprünglichen Zustand mit Urannitratlösung titriert werden. Die Ausscheidung des weisslichen Uranylphosphats könnte wegen der Färbung der Milch gar nicht wahrgenommen werden. Zudem würde, da man ja in essigsäurem Milieu arbeitet, die Milch coagulieren und das ausgefällte Casein den Reaktionsverlauf störend beeinflussen. Deshalb stellt man sich aus der Milch ein möglichst eiweissfreies Serum dar, welches dann zur Titration verwendet werden kann.

Methoden zur Darstellung eines Milchserums sind mehrere bekannt:

- a) Methode von *Ritthausen*<sup>16)</sup>;
- b) Methode von *Ackermann*<sup>17)</sup>;
- c) Methode von *Weiss*<sup>18)</sup>;
- d) Methode von *Ambühl*<sup>19)</sup>.

Das Serum nach *Ritthausen* (Zusatz von Kupfersulfatlösung und Natronlauge zur Milch) ist nicht zu gebrauchen, da das überschüssige Kupfersulfat mit Ferrocyankalium Ferrocyan kupfer bildet von derselben Farbe wie Uranferrocyanid, wodurch natürlich der Endpunkt der Reaktion verdeckt wird.

Das Serum nach *Ackermann* (mit  $CaCl_2$ -Lösung) erweist sich ebenfalls als unzweckmässig. Die Darstellung dieses Serums geschieht in der Siedehitze, worauf dasselbe dann vom Coagulum durch Filtration getrennt wird. Da Letzteres stets beträchtliche Flüssigkeitsmengen einschliesst, ist eine quantitative Filtration unmöglich. Man könnte ja so vorgehen, dass man das abfiltrierte Serum genau misst, einen aliquoten Teil desselben titriert und den gefundenen Phosphorsäuregehalt auf die Gesamtserum- bzw. Milchmenge umrechnet. Weil jedoch die Ausbeute an Serum nur klein ist, müsste man von einer so grossen Milch-

<sup>16)</sup> Schweiz. Lebensmittelbuch, 3. Aufl., 8 (1917).

<sup>17)</sup> Schweiz. Lebensmittelbuch, 3. Aufl., 7 (1917).

<sup>18)</sup> Diese Mitteilungen, XII, 133 (1921).

<sup>19)</sup> Diese Mitteilungen, X, 53 (1919).

menge ausgehen, wie sie dem Analytiker, besonders bei pathologischem Sekret, oft gar nicht zur Verfügung steht.

Die Methode von *Weiss* ergibt ein klares, blankes, fett- und eiweissfreies Serum. Zu seiner Darstellung verwendet man eine 20%ige Aluminiumsulfatlösung und fällt das entstehende Aluminiumhydroxyd mit Natronlauge. Im Serum verbleibt Glaubersalz, das die Titration nicht stört. Als wir aber das Serum für die Zwecke der titrimetrischen Phosphorsäurebestimmung verwenden wollten, erwies es sich leider als unbrauchbar, indem sich nur ca.  $\frac{1}{3}$  der in der Milch vorhandenen  $P_2O_5$  durch die Analyse nachweisen liess. Möglicherweise werden die fehlenden  $\frac{2}{3}$  zugleich mit den Eiweissstoffen und dem Fett durch Aluminiumsulfatlösung ausgefällt, wodurch sie natürlich für die Titrationsanalyse verloren gehen.

Die oben unter *d*) erwähnte Methode zur Serumdarstellung, diejenige von *Ambühl*, erwies sich für uns als zweckmässig und wurde demzufolge stets angewandt. Sie gestaltet sich folgendermassen: 50 cm<sup>3</sup> gut durchgemischte Milch werden abgemessen und in einem 100 cm<sup>3</sup>-Messkölbchen mit 0,5 cm<sup>3</sup> Sublimatreagens versetzt.

Dieses Sublimatreagens wird erhalten, indem 15 g kristallisiertes, reines  $HgCl_2$  mit 6 cm<sup>3</sup>  $HCl$  ( $D = 1,18$ ) auf einer Flamme leicht erwärmt werden, bis sich das Salz auflöst. Beim Abkühlen der Lösung scheidet sich  $HgCl_2$  aus, während bei weiterem Zusatz von Salzsäure wieder vollständige Lösung eintritt. Die nahezu gesättigte Lösung wird mit Säure auf 12 cm<sup>3</sup> verdünnt, so dass man eine 125%ige salzsaure Sublimatlösung erhält.

Die Mischung von Milch mit Sublimatreagens wird kräftig durchgeschüttelt, auf 100 cm<sup>3</sup> aufgefüllt und filtriert. 50 cm<sup>3</sup> des klaren Filtrates = 25 cm<sup>3</sup> Milch werden nun mit Urannitratlösung titriert, wobei wir wie folgt vorgehen:

Das in einem Becherglas befindliche Milchserum wird mit 5 cm<sup>3</sup> essigsaurer Natriumacetatlösung (siehe unten) versetzt und zum Sieden erhitzt. Hierbei findet noch eine schwache Ausflockung von ins Serum übergegangenen Eiweisskörpern statt, welche aber nicht störend wirken. Nun lässt man aus einer Bürette so lange Urannitratlösung zufließen, als das Entstehen eines Niederschlages noch deutlich wahrnehmbar ist. Dann prüft man von  $\frac{1}{2}$  zu  $\frac{1}{2}$  cm<sup>3</sup> einen Tropfen der Flüssigkeit mit Ferrocyankalium, ob die Endreaktion eingetreten ist. Man bringt zu dem Zweck auf eine weisse Porzellanplatte mehrere Tropfen 10%iger Blutlaugensalzlösung, entnimmt dem Becherglas mit einem Glasstab 1 Tropfen und beobachtet die Berührungsstelle der beiden Tropfen. Entsteht eine schwach rötlichbraune Färbung, so ist der Versuch beendet. Aus dem Verbrauch an Uranlösung kann man mittelst einfacher Rechnung den Gehalt des Milchserums und also auch denjenigen der Milch an Phosphorsäure ermitteln. Dabei ist aber noch

zu berücksichtigen, dass auch, wenn man kein Serum (Phosphatlösung) sondern nur Wasser mit Uranlösung titriert, einige Tropfen der letzteren verbraucht werden, bis die charakteristische rotbraune Färbung des Uranferrocyanids das Ende der Reaktion anzeigt. Dieser Verbrauch an Titerflüssigkeit ist selbstverständlich von den bei der Analyse verbrauchten  $\text{cm}^3$  Uranlösung in Abzug zu bringen und muss mittelst eines sogenannten blinden Versuches vor der eigentlichen Analyse festgestellt werden. Der blinde Versuch wird ausgeführt, indem man  $50 \text{ cm}^3$  dest. Wasser mit  $5 \text{ cm}^3$  Natriumacetatlösung versetzt, die Mischung aufkocht und mit Uranlösung titriert. Der Verbrauch an letzterer wurde von uns zu  $0,5 \text{ cm}^3$  gefunden.

Nun noch ein Wort über die zu verwendenden Lösungen<sup>20)</sup>.

1. *Urannitratlösung.* Man löst ca. 35 g reinstes kristallisiertes Urannitrat des Handels ( $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + 6 \text{ aq}$ ) in 1 Liter dest. Wasser und bestimmt den Titer dieser Lösung mittelst Natriumphosphat. Dazu benötigt man eine

2. *Natriumphosphatlösung,* welche pro  $50 \text{ cm}^3$  Lösung  $0,1 \text{ g P}_2\text{O}_5$  enthält. Dieselbe stellt man sich dar, indem man  $10,085 \text{ g}$  reines, neutrales Natriumphosphat ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 12 \text{ aq}$ ) in 1 Liter dest. Wasser löst und den Gehalt dieser Lösung an  $\text{P}_2\text{O}_5$  gewichtsanalytisch bestimmt. Oder man kann auch so vorgehen, dass man ca.  $12 \text{ g}$  neutrales Natriumphosphat in 1 Liter  $\text{H}_2\text{O}$  löst, von dieser Lösung genau  $50 \text{ cm}^3$  in einer Platinschale eindampft, den Rückstand trocknet, glüht und als Natriumpyrophosphat wägt.  $50 \text{ cm}^3$  Lösung müssen genau  $0,1873 \text{ g Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  geben. Aus dem auf die eine oder andere Weise ermittelten  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Gehalt berechnet man einen eventuell notwendigen Wasserzusatz, um eine Natriumphosphatlösung der vorgeschriebenen Konzentration zu erhalten.

3. *Essigsäure Natriumacetatlösung.*  $100 \text{ g}$  Natriumacetat werden in  $800 \text{ cm}^3$  Wasser gelöst; dazu fügt man  $100 \text{ cm}^3$  30%ige Essigsäure und füllt zum Liter auf.

4. *10%ige wässrige Ferrocyankaliumlösung.*

Zur Titerstellung der Uranlösung misst man  $50 \text{ cm}^3$  der Natriumphosphatlösung in ein Becherglas, gibt  $5 \text{ cm}^3$  essigsäure Natriumacetatlösung hinzu und erhitzt zum Sieden. Ganz gleich wie oben schon beschrieben, lässt man nun so lange Uranlösung zufließen als noch ein Niederschlag entsteht und ermittelt den Endpunkt der Reaktion mit Blutlaugensalz. Die Uranlösung, die man anfangs stets etwas zu stark macht, wird mit dest. Wasser soweit verdünnt, dass genau  $20 \text{ cm}^3$  derselben für  $50 \text{ cm}^3$  Phosphatlösung der angegebenen Konzentration verbraucht werden.

$$20 \text{ cm}^3 \text{ Uranlösung} = 50 \text{ cm}^3 \text{ Phosphatlösung} = 0,1 \text{ g P}_2\text{O}_5.$$

$$1 \text{ cm}^3 \text{ Uranlösung} = 2,5 \text{ cm}^3 \text{ Phosphatlösung} = 0,005 \text{ g P}_2\text{O}_5.$$

<sup>20)</sup> Spaeth, Untersuchung des Harnes, 3. Aufl., 101 (1908).



Die genau eingestellte und somit gebrauchsfertige Uranlösung, sowie die mit ihr gefüllte Bürette sind vor direktem Sonnenlicht zu schützen, da dasselbe Zersetzung der Lösung bewirkt. Wird diese Vorsicht angewendet, so ist die Uranlösung unbegrenzt haltbar.

Um sicher zu gehen, dass die Titrationsmethode wirklich brauchbare Werte liefere, war es nötig, die so gefundenen Analysenzahlen mit nach einem bewährten gravimetrischen Verfahren erhaltenen zu vergleichen.

Im folgenden soll gezeigt werden, dass dieser Vergleich günstig ausfiel, d. h., dass die Uranmethode sich, was Genauigkeit anbetrifft, füglich mit den gravimetrischen Bestimmungsarten messen kann.

Als gewichtsanalytische Phosphorsäure-bestimmungsmethoden kommen für Milch hauptsächlich folgende in Betracht:

1. Bestimmung als Magnesiumpyrophosphat nach *B. Schmitz*<sup>21)</sup>.
2. Bestimmung als Magnesiumpyrophosphat nach vorausgegangener Fällung als Ammoniumphosphormolybdat nach *Woy-Schmitz*<sup>22)</sup>.
3. Direkte Bestimmung als Ammoniumphosphormolybdat nach *Eggerz-Finkener*<sup>23)</sup>.
4. Bestimmung als Phosphormolybdänsäureanhydrid nach *Woy*<sup>24)</sup>.
5. Bestimmung nach *Lorenz*<sup>25)</sup>.

*Lorenz* bedient sich bei seiner Methode, die er als «Aethertrocknung des Ammoniumphosphormolybdates» bezeichnet, eines Sulfat-Molybdänreagens, für dessen Bereitung er eine spezielle Vorschrift gibt. *Neubauer* und *Lücker*<sup>26)</sup> empfehlen die *Lorenz*'sche Methode wärmstens, da sie alle Schwierigkeiten, die sich der direkten Wägung des Ammoniumphosphormolybdates entgegenstellen, in der glücklichsten Weise überwinde. *Lorenz* drängt den Einfluss der die  $P_2O_5$  begleitenden Stoffe dadurch vollkommen zurück, dass er nur ganz geringe Mengen anwendet, diese aber mit sehr grossen Mengen stark wirkender Agenzien zusammenbringt, welche nach dem Massenwirkungsgesetz die Zusammensetzung des entstehenden Niederschlags so stark beeinflussen, dass dem gegenüber die Begleitstoffe wirkungslos werden. Vor *Lorenz* war es nicht gelungen den gelben Niederschlag von Ammoniumphosphormolybdat in eine für die Wägung geeignete Form zu bringen. *Lorenz* verfährt so, dass er den Niederschlag zuerst mit einer 2%igen Ammoniumnitratlösung, hierauf mit Alkohol und schliesslich mit Aether auswäscht und ihn dann wenigstens eine  $\frac{1}{2}$  Stunde in einen Vakuumexsikkator stellt.

<sup>21)</sup> *Treadwell*, Quantitative Analyse, 8. Aufl., 370 (1919).

<sup>22)</sup> *Treadwell*, Quantitative Analyse, 8. Aufl., 372 (1919).

<sup>23)</sup> *Treadwell*, Quantitative Analyse, 8. Aufl., 374 (1919).

<sup>24)</sup> *Treadwell*, Quantitative Analyse, 8. Aufl., 375 (1919).

<sup>25)</sup> Landw. Versuchsstationen, LV, 183 (1901); Ztschr. f. analyt. Chem., XLVI, 192 (1907).

<sup>26)</sup> Ztschr. f. analyt. Chem., LI, 161 (1912).

Das Schweiz. Lebensmittelbuch gibt im Abschnitt «Wein»<sup>27)</sup> als Bestimmungsmethode der Phosphate nur die *Lorenz'sche* an, die mit Vorteil auch bei Kindermehlen Verwendung findet.

Zur Prüfung des *Lorenz'schen* Verfahrens auf seine Brauchbarkeit haben wir es mit der Methode *Woy-Schmitz* (siehe oben) verglichen.

Diesen Vergleich führten wir so, dass wir in einer Phosphatlösung, deren Gehalt an  $P_2O_5$  wir genau kannten, die Phosphorsäure nach den beiden Methoden bestimmten. Unsere Phosphatlösung enthielt 0,040 g  $P_2O_5$ ; nach *Lorenz* fanden wir genau 0,040 g wieder, nach *Woy-Schmitz* 0,039 g. Dieses Ergebnis beweist doch wohl die Brauchbarkeit der Methode *Lorenz* zur Evidenz. Deshalb haben wir sie in vorliegender Arbeit bei den gravimetrischen Bestimmungen stets angewandt und sind dabei folgendermassen vorgegangen:

10 cm<sup>3</sup> gut durchgemischte Milch werden in der Platinschale eingedampft und vorsichtig verascht. Die — wenn nötig unter Behandlung mit Wasser — weissgebrannte Asche wird in wenig verdünnter Salpetersäure gelöst und mit Wasser auf das Volumen von 100 cm<sup>3</sup> gebracht. 25 cm<sup>3</sup> dieser Lösung = 2,5 cm<sup>3</sup> Milch werden zu einer Phosphatbestimmung verwendet und zu dem Zweck mit 10 cm<sup>3</sup> Salpetersäure-Schwefelsäure-Mischung und 15 cm<sup>3</sup> Wasser versetzt und bis zum Aufsteigen der ersten Dampfblasen erhitzt. Dann gibt man 50 cm<sup>3</sup> Sulfat-Molybdänreagens zu und verfährt im übrigen genau wie bei der Phosphorsäurebestimmung im Wein<sup>28)</sup>.

Das gefällte und gewogene Ammoniumphosphormolybdat enthält 3,295% Phosphorsäure ( $P_2O_5$ ); also gibt sein Gewicht multipliziert mit 0,03295 die vorhandene  $P_2O_5$ -menge an.

$$P_2O_5 = \text{Niederschlag} \cdot 0,03295^{29)}$$

$$PO_4 = \text{Niederschlag} \cdot 0,04408$$

Nachdem wir nun die von uns benutzten *Analysenmethoden* ausführlich beschrieben haben, bleibt uns noch übrig darzulegen, wie wir dieselben auf Milch angewandt haben und welche Resultate dabei zu Tage getreten sind.

In erster Linie erstreckten sich unsere Untersuchungen auf eine grössere Zahl normaler Milchen, an denen wir die Methodik ausprobierten. Nachdem es sich ergeben hatte, dass die gefundenen Werte als ganz zuverlässig gelten konnten, haben wir auch pathologische Sekrete des Kuheuters auf ihren Phosphatgehalt hin analysiert.

Zunächst sollen nun die bei gesunden Milchen ermittelten Resultate folgen. Unsere Untersuchungen an normaler Kuhmilch bestanden in der

<sup>27)</sup> Schweiz. Lebensmittelbuch, 3. Aufl., 287 u. 288, wo auch die Herstellung der nötigen Reagentien angegeben ist.

<sup>28)</sup> L. c.

<sup>29)</sup> Die Gleichungen auf Seite 288 des Schweiz. Lebensmittelbuches sind in diesem Sinne zu korrigieren.

Bestimmung des Spezifischen Gewichtes, der Asche und der Phosphorsäure ( $P_2O_5$ ). Das Spezifische Gewicht wurde ermittelt um den  $P_2O_5$ -gehalt in Gewichtsprozenten angeben zu können. Es wurden von jeder Milchprobe 3  $P_2O_5$ -bestimmungen gemacht:

- a) Titration des Serums;
- b) Titration der Asche;
- c) Gravimetrische Bestimmung in der Asche.

Die Ausführung von a) ist oben eingehend beschrieben worden.

Die Titration der Asche erfolgt in der Weise, dass ein bestimmtes Quantum Milch sorgfältig verbrannt und die hierbei resultierende Asche in wenig verdünnter Salpetersäure gelöst wird. Zur Abstumpfung der Salpetersäure versetzt man die Lösung mit Ammoniak bis zur bleibenden Fällung, die man durch wenig Essigsäure wieder in Lösung bringt. Im Weiteren verfährt man genau gleich wie bei der Titration des Serums und bestimmt auch hier *vor* der Analyse mittelst eines blinden Versuches die Menge Uranlösung, die nötig ist, um in einer *phosphatfreien* Lösung Uranferrocyanid zu erzeugen. Wir ermittelten diese Menge zu  $0,5 \text{ cm}^3$  Uranlösung und brachten sie natürlich bei jeder Analyse in Abzug.

Die gravimetrische  $P_2O_5$ -bestimmung in der Asche ist oben ausführlich angegeben worden.

Tabelle 1.

## Normale Milch.

| Milch | Aschegehalt<br>in % | Phosphorsäuregehalt in % der Milch |                        |                    | Phosphorsäuregehalt in %<br>der Milchasche |                        |                    |
|-------|---------------------|------------------------------------|------------------------|--------------------|--|------------------------|--------------------|
|       |                     | Titration<br>d. Serums             | Titration<br>der Asche | Gravi-<br>metrisch | Titration<br>d. Serums                     | Titration<br>der Asche | Gravi-<br>metrisch |
| Nr. 1 | 0,65                | 0,18                               | 0,20                   | 0,20               | 27,7                                       | 30,8                   | 30,8               |
| » 2   | 0,67                | 0,19                               | 0,21                   | 0,21               | 28,4                                       | 31,3                   | 31,3               |
| » 3   | 0,67                | 0,17                               | 0,20                   | 0,20               | 25,4                                       | 29,9                   | 29,9               |
| » 4   | 0,65                | 0,17                               | 0,20                   | 0,19               | 26,2                                       | 30,8                   | 29,2               |
| » 5   | 0,67                | 0,17                               | 0,21                   | 0,21               | 25,4                                       | 31,3                   | 31,3               |
| » 6   | 0,60                | 0,15                               | 0,19                   | 0,19               | 25,0                                       | 31,7                   | 31,7               |
| » 7   | 0,65                | 0,16                               | 0,21                   | 0,21               | 24,6                                       | 32,3                   | 32,3               |
| » 8   | 0,61                | 0,15                               | 0,20                   | 0,21               | 24,6                                       | 32,8                   | 34,4               |
| » 9   | 0,65                | 0,17                               | 0,20                   | 0,21               | 26,2                                       | 30,8                   | 32,3               |
| » 10  | 0,68                | 0,19                               | 0,22                   | 0,22               | 27,9                                       | 32,4                   | 32,4               |
| » 11  | 0,63                | 0,16                               | 0,20                   | 0,21               | 25,4                                       | 31,8                   | 33,3               |
| » 12  | 0,61                | 0,17                               | 0,21                   | 0,21               | 27,9                                       | 34,4                   | 34,4               |
| » 13  | 0,62                | 0,18                               | 0,22                   | 0,22               | 29,0                                       | 35,5                   | 35,5               |
| » 14  | 0,65                | 0,17                               | 0,19                   | 0,20               | 26,2                                       | 29,2                   | 30,8               |
| » 15  | 0,62                | 0,19                               | 0,22                   | 0,22               | 30,5                                       | 35,5                   | 35,5               |
| » 16  | 0,66                | 0,19                               | 0,21                   | 0,22               | 28,6                                       | 31,6                   | 33,2               |
| » 17  | 0,62                | 0,20                               | 0,21                   | 0,21               | 32,4                                       | 34,0                   | 34,0               |
| » 18  | 0,70                | 0,20                               | 0,23                   | 0,22               | 28,5                                       | 32,8                   | 31,4               |

Bei der Betrachtung obiger Tabelle fällt einem geradezu die gute Uebereinstimmung der Werte auf, die bei der Titration der Asche und

bei der gravimetrischen Bestimmung gefunden wurden. Gibt man den  $P_2O_5$ -gehalt in % der *Milch* an, so beträgt bei ein- und derselben Milchprobe die Maximaldifferenz nur 0,01%. Sie ist natürlich erheblicher, wenn man den  $P_2O_5$ -gehalt in % der *Milchasche* ausdrückt, ohne aber auch hier 2% zu erreichen. Auch auf Grund theoretischer Erwägungen müssen diese Werte koinzidieren, da ja bei der Titration der Asche sowohl, wie bei der gravimetrischen Bestimmung, die auch in der Asche ausgeführt wird, die *Gesamtphosphorsäure der Milch*, d. h. die aus den *Phosphaten und den organischen phosphorhaltigen Milchbestandteilen herkommende Phosphorsäure* bestimmt wird. Bei der Herstellung des Serums dagegen verbleiben die organischen phosphorhaltigen Substanzen im Coagulum, so dass bei der Titration des ersteren nur die *Phosphate* erfasst und also nur die *anorganische Phosphorsäure* bestimmt wird, was sich darin dokumentiert, dass die gefundenen Werte durchwegs niedriger sind. In der Tabelle kommt dies sehr schön zum Ausdruck, betragen doch die Differenzen zwischen anorganischem und Gesamtphosphorsäuregehalt, in % der Milch angegeben, bis zu 0,05%. Die Titration des Milchserums gibt uns also die Möglichkeit die anorganisch gebundene Phosphorsäure zu bestimmen und mit der Gesamtphosphorsäure zu vergleichen. Die kursivgedruckten Zahlen unserer Tabelle geben den *anorganischen Phosphorsäuregehalt* in % der Milchasche an, welcher — wie man sieht — zwischen 24 und 32% liegt, aber niemals unter 24% fällt.

Im Weiteren haben wir einige leider nicht sehr zahlreiche pathologische Eutersekrete, für deren gütige Uebermittlung wir den Herren Prof. *Huguenin* und *Wyssmann* auch an dieser Stelle verbindlichst danken, auf ihren Phosphorsäuregehalt untersucht. Als Euterkrankheit kommt in der Hauptsache Galt in Frage.

Folgende Tabelle veranschaulicht die hiebei erhaltenen Resultate:

Tabelle 2. Durch Euterkrankheiten veränderte Milch.

| Eutersekret | Aeusserer Beschaffenheit des Eutersekretes                            | Aschegehalt<br>in % | Phosphorsäuregehalt<br>in % der Asche |                        |
|-------------|---|---------------------|---------------------------------------|------------------------|
|             |   |                     | Titration<br>d. Serums                | Titration<br>der Asche |
| Nr. 1       | Weisse, noch milchähnliche Flüssigkeit                                | 0,72                | 20,6                                  | 27,5                   |
| » 2         | Weisse, noch milchähnliche Flüssigkeit                                | 0,72                | 16,7                                  | 25,0                   |
| » 3         | Weisse, noch milchähnliche Flüssigkeit                                | 0,92                | 14,9                                  | 20,4                   |
| » 4         | Rötliche Flüssigkeit mit weisser, flockiger<br>Ausscheidung . . . . . | 0,88                | 14,2                                  | 23,0                   |
| » 5         | Gelbliche Flüssigkeit mit weisser Aus-<br>flockung . . . . .          | 0,71                | 12,7                                  | 22,5                   |
| » 6         | Rötliche Flüssigkeit mit weisser Aus-<br>flockung . . . . .           | 0,67                | 9,0                                   | 22,9                   |
| » 7         | Gelbe Flüssigkeit mit starker, weisser<br>Ausflockung . . . . .       | 0,70                | 5,7                                   | 15,5                   |

In der Tabelle sind die Eutersekrete nach dem Grade ihrer krankhaften Veränderung angeordnet.

Wenn man nun die  $P_2O_5$ -werte betrachtet, so sieht man deutlich, dass die Verminderung des  $P_2O_5$ -gehaltes um so grösser ist, je weiter sich das untersuchte Sekret vom gesunden Milchtypus entfernt. Während Nr. 1 noch nahezu normal ist (20,6% anorganische  $P_2O_5$ ), was sich auch in seinem äusseren Habitus dokumentiert, ist der anorganische  $P_2O_5$ -gehalt in Nr. 7 bis auf 5,7% der Milchasche herabgesetzt. Dieses Sekret hat auch äusserlich jede Aehnlichkeit mit Milch verloren.

Und auch das Verhältnis zwischen der anorganischen und der Gesamtphosphorsäure ist sehr verschieden, je nachdem normale oder krankhaft veränderte Milch vorliegt. Bei Letzterer kann der Anteil der anorganischen an der Gesamtphosphorsäure bis auf ca. 37% herabgesetzt sein, während er in gesunder Milch im Mittel etwa 85% beträgt.

Obige Ausführungen haben bewiesen, dass die titrimetrische Phosphorsäurebestimmung mit Uranlösung in Milch und speziell im Milchserum einfach und schnell auszuführen ist und genaue Werte liefert. Deshalb scheint uns diese Methode berufen zu sein dem Milchdiagnostiker gute Dienste zu leisten, da ja — wie schon *Koestler* in seiner oben zitierten Arbeit ausdrücklich bemerkt — der Phosphorsäuregehalt der Milch durch Sekretionsstörungen stärker erniedrigt wird als der Milchezuckergehalt und schon für sich allein als deutliches Kriterium für krankhaft veränderte Milch dienen kann.

## Détermination des œufs dans les pâtes alimentaires.

Par E. VAUTIER.

(Travail exécuté au laboratoire de chimie du Service fédéral de l'Hygiène publique,  
Chef: Prof. Dr F. Schaffer.)

Le chimiste qui s'occupe du contrôle des denrées alimentaires est souvent appelé à résoudre la question suivante: Les pâtes en question sont-elles oui ou non vraiment des pâtes aux œufs?

La désignation de pâtes aux œufs ne doit être appliquée qu'aux produits qui ont été préparés en ajoutant, au minimum, 150 g d'œuf par kg de semoule<sup>1)</sup>. On admet qu'en moyenne le contenu entier de 3 œufs satisfait à cette condition.

Ne disposant jusqu'ici d'aucun procédé permettant de doser la totalité de l'œuf, on se contente de déterminer l'un de ses principaux composants. La recherche de la cholestérine d'après *Juckenack*<sup>2)</sup> de même

<sup>1)</sup> Ordon. fédér. denr. alim. du 8 mai 1914, p. 83.

<sup>2)</sup> Z. U. N. G., 1900, 3, p. 7.