

# Ermittlung des Wasserzusatzes aus Gefrierpunktserniedrigung und Refraktion des Chlorcalciumserums bei konservierter Milch

Autor(en): **Walder, Heinrich / Waser, E.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **24 (1933)**

Heft 3

PDF erstellt am: **12.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-983833>

## **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.

## Ermittlung des Wasserzusatzes aus Gefrierpunktserniedrigung und Refraktion des Chlorcalciumserums bei konservierter Milch.

Von Dr. HEINRICH WALDER.

(Mitteilung aus dem Laboratorium des Kantonschemikers, Zürich,  
Vorstand: Prof. Dr. E. Waser.)

Für die Feststellung, ob und in welchem Masse eine Milch gewässert ist, sind neben der Bestimmung des spezifischen Gewichtes, des Fettgehaltes und der fettfreien Trockensubstanz die Refraktion des Chlorcalciumserums und die Gefrierpunktserniedrigung von grosser Bedeutung. Besonders die letztgenannte Untersuchung wird immer mehr zur Beurteilung der Milch herangezogen. In letzter Zeit sind verschiedene Arbeiten auf diesem Gebiete erschienen, in welchen die Untersuchungen auch auf abnormal beschaffene Milchen ausgedehnt wurden. So konnte die Brauchbarkeit der Methode für die Beurteilung auch bei Milchen stieriger und altmelkender Kühe, sowie im Falle von Eutererkrankungen in weitgehendem Masse nachgewiesen werden.

Bei Verdacht auf Wässerung wird in unserem Laboratorium regelmässig die Gefrierpunktserniedrigung der Lieferprobe sowie diejenige einer, meist aber mehrerer Stallproben bestimmt. Als Kältemischung verwenden wir ein Eiskochsalzbad von ca. minus 5° C., nachdem wir uns früher durch eingehende Versuche überzeugt haben, dass der von *Studinger*<sup>1)</sup> vorgeschlagene Stockpunkts-Apparat in bezug auf Genauigkeit der alten Methode nicht überlegen und wegen des grossen Aetherverbrauchs im Betrieb teuer ist. Es gelangen jedoch stets nicht konservierte Milchen zur kryoskopischen Untersuchung; diese Einschränkung halten wir deshalb für angebracht, weil *Pritzker*<sup>2)</sup> nachgewiesen hat, dass der zur Konservierung übliche Formaldehydzusatz von 1 cm<sup>3</sup> 35—40%iger Lösung zu einem Liter Milch den Gefrierpunkt um weitere 0,03° erniedrigt; ferner ist nicht ohne weiters anzunehmen, dass dieser Wert bei gewässertem und ungewässertem Milch derselbe ist, und drittens finden sich meines Wissens nirgends genaue Angaben darüber, ob und wie sich die Gefrierpunktsdepression innerhalb einiger Wochen ändert; eine Anlagerung des Formaldehyds an Kasein ist z. B. nach *Fleischmann*<sup>3)</sup> bei der Kaseinhärtung wahrscheinlich.

Die vorliegende Arbeit hat den Zweck, diese Fragen nach Möglichkeit zu beantworten und vor allem festzustellen, in welchem Umfange Refraktion und Gefrierpunktserniedrigung bei Oberexpertisen und sonstigen Nachkontrollen berücksichtigt werden können.

<sup>1)</sup> *J. Studinger*, diese Zeitschrift, **22**, 221 (1931).

<sup>2)</sup> *J. Pritzker*, Z. U. N. G., **34**, 78 (1917).

<sup>3)</sup> *Fleischmann-Weigmann*, Lehrbuch der Milchwirtschaft, 7. Aufl., S. 362 unten.

Im Laufe eines Jahres wurden vier Serien, jeweils bestehend aus der ungewässerten Milch und Mischungen derselben mit verschiedenen Mengen Wasser während einiger Wochen periodisch untersucht. Zur Wässerung benutzte ich destilliertes Wasser, um dadurch den Einfluss gelöster Stoffe auszuschalten und die Wirkung des Formaldehydzusatzes allein studieren zu können. Es kann ja ganz allgemein gesagt werden, dass bei einer Wässerung mit Leitungs- oder Quellwasser der Gefrierpunkt sich um so mehr demjenigen der entsprechenden ungewässerten Milch nähert, je ionenreicher das verwendete Wasser ist. Bei einem geringen Wasserzusatz von ca. 5% beträgt der theoretisch errechnete Unterschied gegenüber destilliertem Wasser allerdings bedeutend weniger als ein Tausendstel Grad, was für die praktische Untersuchung belanglos ist.

Die Milch wurde jeweils am Morgen bei der zürcherischen Sammelstelle des Verbandes nordostschweizerischer Milch- und Käseereignissen in gut gekühltem Zustand gefasst und so rasch wie möglich in unser Laboratorium verbracht, wo ich sofort die Wässerungen ausführte. Daran schloss sich die übliche Milchuntersuchung inklusive Bestimmung des Säuregrades, der Refraktion und der Gefrierpunktserniedrigung. Dieser ersten Untersuchung folgte die Konservierung mit 1 cm<sup>3</sup> 38%igem Formaldehyd auf einen Liter Milch, worauf die Bestimmungen von Säuregrad, Refraktion und Gefrierpunkt sofort wiederholt wurden. Eine zweite und dritte Untersuchung führte ich gewöhnlich nach drei Stunden und am darauffolgenden Vormittag aus. Weitere Bestimmungen folgten sich in immer grösser werdenden Abständen während 4—6 Wochen, d. h. so lange die in der Zwischenzeit im Eisschrank aufbewahrten Milchproben noch ihre normale Beschaffenheit aufwiesen.

Dadurch, dass Mischmilchen von mehreren hundert Kühen zu verschiedenen Jahreszeiten periodisch untersucht wurden, sollten eventuelle saisonmässige Schwankungen in der Zusammensetzung der Milch mitberücksichtigt, Zufälligkeiten in der Beschaffenheit einzelner Milchen dagegen ausgeschaltet werden.

### Experimentelle Ergebnisse der Milchuntersuchungen.

Im folgenden sind die gefundenen Werte tabellarisch und graphisch zusammengestellt. Die Prozentzahlen, welche den Grad der Wässerung angeben, wurden auf die folgenden zwei Arten berechnet: Einerseits diente als Bezugsgrösse die ungewässerte Milch, um für alle Wässerungsgrade derselben Serie *eine* gemeinsame Vergleichsbasis zu haben (Formel a). Andererseits dienten die gewässerten Proben als Bezugsgrössen (Formel b). Die zuletzt genannte Berechnung ist in den meisten Laboratorien üblich und gibt an, wie viel Wasser zur ursprünglichen Milch zugesetzt wurde.

$$\text{Formel a: } \% \text{ Wasser} = \frac{\Delta_1 - \Delta_2}{\Delta_1} \cdot 100; \quad \% \text{ Wasser} = \frac{r_1 - r_2}{r_1 - 15,0} \cdot 100$$

$$\text{Formel b: } \% \text{ Wasser} = \frac{\Delta_1 - \Delta_2}{\Delta_2} \cdot 100; \quad \% \text{ Wasser} = \frac{r_1 - r_2}{r_2 - 15,0} \cdot 100$$

$\Delta_1$  = Gefrierpunktserniedrigung der ungewässerten Milch;  $r_1$  = Refr. der ungew. Milch  
 $\Delta_2$  = » » gewässerten »  $r_2$  = » » gew. »

Aus obigen Formeln geht deutlich hervor, dass die von Pritzker a. a. O. festgestellte Erhöhung der Gefrierpunktsdepression infolge des vergrößerten Nenners bei konservierten Proben einen etwas geringeren Wasserzusatz berechnen lässt. Im gleichen Sinne müsste sich das Resultat verschieben, wenn die Differenz im Zähler geringer wird, falls sich die gewässerte und die ungewässerte Probe nach der Konservierung verschieden verhalten sollten.

Bei der Eichung des Beckmann-Thermometers mit Harnstoff wurde als molare Gefrierpunktsdepression des Wassers (K) die Zahl 18,60 eingesetzt. Der nach der Formel a errechnete Wasserzusatz ist in gewöhnlicher Schrift, der nach Formel b berechnete dagegen in Kursivschrift gedruckt. Die Zahlen der frischen Proben sind von den nach der Konservierung gefundenen Daten jeweils durch einen Strich abgetrennt.

### Serie 1 (Vorversuch).

Beginn der Untersuchung: 3. September 1931.      ungewässerte (a)    gewässerte Probe (b)

Tatsächlicher Wasserzusatz . . . . .	—	16,7	20,0
Spez. Gewicht 1,0 . . . . .	318	267	
Fettgehalt . . . . .	3,85	3,20	
Trockensubstanz ber. . . . .	12,82	10,78	
»      gef. . . . .	12,74	10,70	
Fettfreie Trockensubstanz ber. . . . .	8,97	7,58	

Zeit	Säuregrad S.-H.		$\Delta \cdot 10^2$		Refr. R. c. bei 17,5°		Wässerung in Prozent berechnet				Erhöhung des $\Delta$ gegenüber der frischen Probe in $\frac{1}{100}^\circ$	
	a	b	a	b	a	b	aus $\Delta$		aus R. c.		a	b
3. 9. 31 10.45	7,0	5,4	54,0	43,9	40,0	36,0	18,7	23,0	16,0	19,0	—	—
3. 9. 31 11.30	—	—	56,1	46,5	39,7	35,5	17,1	20,6	17,0	20,5	2,1	2,6
3. 9. 31 14.30	—	—	55,8	46,3	39,3	35,3	17,0	20,5	16,5	19,7	1,8	2,4
3. 9. 31 17.30	—	—	55,6	46,7	—	—	16,0	19,1	—	—	1,6	2,8
4. 9. 31 8.30	7,9	6,3	56,2	46,8	40,0	35,5	16,8	20,0	18,0	22,0	2,2	2,9
5. 9. 31	8,0	—	56,0	46,5	39,7	35,6	16,4	19,1	16,6	19,9	1,4	2,6
7. 9. 31	8,0	7,0	56,1	47,2	40,1	35,8	15,9	18,9	17,1	20,6	1,5	3,3
10. 9. 31	—	7,0	—	47,8	—	35,7	—	—	—	—	—	—
14. 9. 31	8,3	7,2	56,1*	47,5	39,5	35,6	15,3	18,1	16,0	19,0	2,1	3,6
25. 9. 31	8,5	8,1	55,6*	47,0*	39,4	35,5	15,5	18,3	16,0	19,0	1,6	3,1
5. 10. 31	8,8	8,2	56,0*	47,0*	39,8	36,0	16,0	19,1	15,4	18,1	2,0	3,1
12. 10. 31	9,0	8,5	55,0*	47,0*	40,3	36,1	14,6	17,0	16,6	19,8	1,0	3,1

Sternechen (\*) hinter den Zahlen bedeuten, dass die Gefrierpunktserniedrigungen bereits auf den Säuregrad 7 reduziert sind.

## Serie 2.

Beginn der Untersuchung: 18. November 1931.

	ungewässerte		gewässerte Proben		
	a	A	B	C	
Tatsächlicher Wasserzusatz . . . . .	—	5,0; 5,26	10,0; 11,1	30,0; 42,8	
Spez. Gewicht 1,0 . . . . .	327	310	295	227	
Fettgehalt . . . . .	3,8	3,6	3,4	2,6	
Trockensubstanz ber. . . . .	12,99	12,33	11,70	9,04	
Fettfreie Trockensubstanz ber. . . . .	9,19	8,73	8,31	6,44	

Zeit	Säuregrad S.-H.		$\Delta \cdot 10^2$		Refr. R. c. bei 17,5°		Wässerung in Prozent berechnet				Gefrierpunkts-Differenz gegenüber der frischen Probe in $1/100^\circ$	
	a	ABC	a	ABC	a	ABC	aus $\Delta$		aus R. c.		a	ABC
<b>Wasserzusatz A</b>												
18. 11. 31 10.00	7,3	6,8	52,9	50,0	39,2	38,0	5,5	5,8	5,0	5,2	—	—
18. 11. 31 11.15	7,6	7,4	54,8	52,0	39,1	38,0	5,1	5,4	4,6	4,8	1,9	2,0
18. 11. 31 15.30	7,7	7,4	55,1	53,5	—	—	2,9	3,0	—	—	2,2	3,5
19. 11. 31 10.00	7,6	7,4	55,5	53,5	39,2	38,0	3,6	3,7	5,0	5,2	2,6	3,5
20. 11. 31	7,6	7,4	55,3	53,1	—	—	4,0	4,1	—	—	2,4	3,1
23. 11. 31	8,2	7,6	55,1*	53,6	—	—	2,7	2,8	—	—	2,2	3,6
26. 11. 31	8,2	7,5	54,8*	53,5	39,2	38,0	2,4	2,4	5,0	5,2	1,9	3,5
8. 12. 31	8,4	8,2	55,1*	53,5*	39,2	38,1	2,9	3,0	4,6	4,8	2,3	3,5
<b>Wasserzusatz B</b>												
18. 11. 31 10.00	7,3	6,0	52,9	47,7	39,2	36,7	9,8	10,7	10,3	11,5	—	—
18. 11. 31 11.15	7,6	7,1	54,8	49,9	39,1	36,7	8,9	9,8	10,8	12,0	1,9	2,2
18. 11. 31 15.30	7,7	6,9	55,1	50,3	—	—	8,7	9,5	—	—	2,2	2,6
19. 11. 31 10.00	7,6	7,1	55,5	50,5	39,2	36,9	9,0	9,9	9,5	10,5	2,6	2,8
20. 11. 31	7,6	6,9	55,3	50,4	—	—	8,9	9,7	—	—	2,4	2,7
23. 11. 31	8,2	7,4	55,1*	50,1	—	—	9,1	10,0	—	—	2,2	2,4
26. 11. 31	8,2	7,3	54,8*	50,0	39,2	36,7	9,1	10,0	10,3	11,5	1,9	2,3
8. 12. 31	8,4	8,0	55,1*	50,3*	39,2	37,0	8,7	9,6	9,1	10,0	2,3	2,6
<b>Wasserzusatz C</b>												
18. 11. 31 10.00	7,3	4,7	52,9	35,9	39,2	32,0	32,2	47,3	29,8	42,4	—	—
18. 11. 31 11.15	7,6	5,3	54,8	38,2	39,1	32,0	30,2	43,5	29,5	41,7	1,9	2,3
18. 11. 31 15.30	7,7	5,3	55,1	39,1	—	—	29,0	41,0	—	—	2,2	3,2
19. 11. 31 10.00	7,6	5,3	55,5	39,2	39,2	32,1	29,3	41,6	29,4	41,5	2,6	3,3
20. 11. 31	7,6	5,2	55,3	39,5	—	—	28,6	40,0	—	—	2,4	3,6
23. 11. 31	8,2	5,7	55,1*	39,1	—	—	29,0	40,9	—	—	2,2	3,2
26. 11. 31	8,2	5,8	54,8*	38,7	39,2	32,0	29,6	42,1	29,7	42,2	1,9	2,8
8. 12. 31	8,4	6,1	55,1*	38,9	39,2	32,1	29,4	41,6	29,3	41,6	2,3	3,0

## Serie 3.

Beginn der Untersuchung: 15. März 1932.

	ungewässerte		gewässerte Proben		
	a	A	B	C	
Tatsächlicher Wasserzusatz . . . . .	—	5,0; 5,26	10,0; 11,1	20,0; 25,0	
Spez. Gewicht 1,0 . . . . .	329	311	295	260	
Fettgehalt . . . . .	3,7	3,5	3,3	2,9	
Trockensubstanz ber. . . . .	12,93	12,23	11,59	10,23	
Fettfreie Trockensubstanz ber. . . . .	9,23	8,73	8,29	7,33	

Zeit	Säuregrad S.-H.		$\Delta \cdot 10^2$		Refr. R. c. bei 17,5°		Wässerung in Prozent berechnet				Gefrierpunkts-Differenz gegenüber der frischen Probe in $\frac{1}{100}^\circ$	
	a	ABC	a	ABC	a	ABC	aus $\Delta$	aus R. c.			a	ABC
<b>Wasserzusatz A</b>												
15. 3. 32 9.30	6,9	6,6	53,8	49,9	39,2	38,1	7,2	7,8	4,5	4,8	—	—
15. 3. 32 15.30	7,7	7,2	54,7	52,9	39,1	38,0	3,3	3,4	4,6	4,8	0,9	3,0
16. 3. 32 10.00	7,7	7,1	55,0	53,7	39,1	38,1	2,4	2,4	4,2	4,3	1,2	3,8
18. 3. 32	7,8	7,6	55,0	53,4	—	—	2,9	3,0	—	—	1,2	3,5
21. 3. 32	7,7	7,7	54,8	53,0	—	—	3,3	3,4	—	—	1,0	3,1
24. 3. 32	7,7	7,6	54,5	52,7	39,2	38,2	3,3	3,4	4,1	4,3	0,7	2,8
4. 4. 32	8,2	7,8	54,9*	53,4	—	—	2,7	2,8	—	—	1,1	3,5
<b>Wasserzusatz B</b>												
15. 3. 32 9.30	6,9	6,1	53,8	47,7	39,2	36,9	11,3	12,8	9,5	10,5	—	—
15. 3. 32 15.30	7,7	6,2	54,7	50,6	39,1	37,0	7,5	8,1	8,7	9,5	0,9	2,9
16. 3. 32 10.00	7,7	6,7	55,0	50,2	39,1	36,9	8,7	9,6	9,1	10,0	1,2	2,5
18. 3. 32	7,8	7,0	55,0	50,3	—	—	8,5	9,3	—	—	1,2	2,6
21. 3. 32	7,7	7,5	54,8	49,9	—	—	8,9	9,8	—	—	1,0	2,2
24. 3. 32	7,7	7,4	54,5	50,4	39,2	37,0	7,5	8,1	9,1	10,0	0,7	2,7
4. 4. 32	8,2	7,5	54,9*	50,8	—	—	7,5	8,1	—	—	1,1	3,1
<b>Wasserzusatz C</b>												
15. 3. 32 9.30	6,9	5,2	53,8	41,3	39,2	34,3	23,2	30,2	20,3	25,4	—	—
15. 3. 32 15.30	7,7	5,8	54,7	44,6	39,1	34,3	18,5	22,6	20,0	24,9	0,9	3,3
16. 3. 32 10.00	7,7	6,0	55,0	44,4	39,1	34,4	19,3	23,9	19,5	24,2	1,2	3,1
18. 3. 32	7,8	6,5	55,0	44,4	—	—	19,3	23,9	—	—	1,2	3,1
21. 3. 32	7,7	6,4	54,8	44,5	—	—	18,8	23,2	—	—	1,0	3,2
24. 3. 32	7,7	6,4	54,5	44,8	39,2	34,4	17,8	21,6	19,8	24,8	0,7	3,5
4. 4. 32	8,2	6,9	54,9*	44,8	—	—	18,4	22,6	—	—	1,1	3,5

## Serie 4.

Beginn der Untersuchung: 6. Juli 1932.

	ungewässerte		gewässerte Proben			
	a	A	B	C		
Tatsächlicher Wasserzusatz . . . . .	—	5,0; 5,26	10,0; 11,1	20,0; 25,0		
Spez. Gewicht 1,0 . . . . .	317	300	287	258		
Fettgehalt . . . . .	3,65	3,55	3,3	2,9		
Trockensubstanz ber. . . . .	12,56	12,02	11,39	10,19		
Fettfreie Trockensubstanz ber. . . . .	8,91	8,47	8,09	7,29		

Zeit	Säuregrad S.-H.		$\Delta \cdot 10^2$		Refr. R. c. bei 17,5°		Wässerung in Prozent berechnet				Gefrierpunkts-Differenz gegenüber der frischen Probe in 1/100°	
	a	ABC	a	ABC	a	ABC	aus $\Delta$	aus R. c.			a	ABC
<b>Wasserzusatz A</b>												
6. 7. 32 8.30	6,6	6,3	52,4	50,0	38,8	38,0	4,6	4,8	3,4	3,5	—	—
6. 7. 32 10.30	7,3	6,9	55,5	53,1	38,8	37,9	4,3	4,5	3,8	3,9	3,1	3,1
6. 7. 32 15.00	7,8	7,2	55,7	53,0	—	—	4,9	5,1	—	—	3,3	3,0
11. 7. 32	7,6	7,1	55,7	52,8	38,9	37,8	5,2	5,5	4,6	4,8	3,3	2,8
18. 7. 32	7,9	7,1	54,7	52,0	38,9	38,0	4,9	5,2	3,8	3,9	2,3	2,0
30. 7. 32	8,0	7,7	55,6	53,3	39,2	38,1	4,1	4,3	4,5	4,8	3,2	3,3
<b>Wasserzusatz B</b>												
6. 7. 32 8.30	6,6	6,1	52,4	47,2	38,8	36,8	9,9	11,0	8,4	9,2	—	—
6. 7. 32 10.30	7,3	6,4	55,5	50,5	38,8	36,8	9,0	9,9	8,4	9,2	3,1	3,3
6. 7. 32 15.00	7,8	6,5	55,7	49,6	—	—	10,9	12,3	—	—	3,3	2,4
11. 7. 32	7,6	6,7	55,7	50,3	38,9	36,9	9,7	10,7	8,4	9,1	3,3	3,1
18. 7. 32	7,9	7,0	54,7	49,9	38,9	37,0	8,8	9,6	8,0	8,6	2,3	2,7
30. 7. 32	8,0	7,4	55,6	50,1	39,2	37,0	9,9	11,0	9,1	10,0	3,2	2,9
<b>Wasserzusatz C</b>												
6. 7. 32 8.30	6,6	4,9	52,4	41,1	38,8	34,4	21,6	27,5	18,5	22,7	—	—
6. 7. 32 10.30	7,3	5,6	55,5	44,4	38,8	34,5	20,0	25,0	18,1	22,1	3,1	3,3
6. 7. 32 15.00	7,8	5,7	55,7	43,7	—	—	21,6	27,5	—	—	3,3	2,6
11. 7. 32	7,6	5,6	55,7	44,3	38,9	34,6	20,5	25,8	18,0	21,9	3,3	3,2
18. 7. 32	7,9	6,5	54,7	43,7	38,9	34,6	20,1	25,2	18,0	21,9	2,3	2,6
30. 7. 32	8,0	6,6	55,6	44,3	39,2	34,6	20,3	25,5	19,0	23,4	3,2	3,2

Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes, des Fettgehaltes und der Trockensubstanz ergab, wie zu erwarten war, nach 14 Tagen und nach einem Monat dieselben Werte wie zu Beginn der Versuchsreihe.

Aus der vorstehenden tabellarischen Zusammenstellung der Versuchsserien 1—3 ergeben sich aus den Bestimmungen der Gefrierpunktsdepression und der Refraktion die folgenden Resultate:

Bei der ungewässerten Probe hat der Formaldehydzusatz stets eine geringere Erhöhung der Gefrierpunktsdepression gegenüber der nicht konservierten Milch hervorgerufen als bei den gewässerten Proben. Die Aenderung des Gefrierpunktes ungefähr in dem von Pritzker angegebenen Betrage von  $0,03^\circ$  erfolgte sofort nach der Konservierung. Der sehr rasch erreichte Höchstwert änderte sich im Laufe der Untersuchung nur noch wenig und zwar nicht in einheitlichem Sinne. Die geschilderten Verhältnisse werden in der Figur 1 graphisch dargestellt. Das verschie-

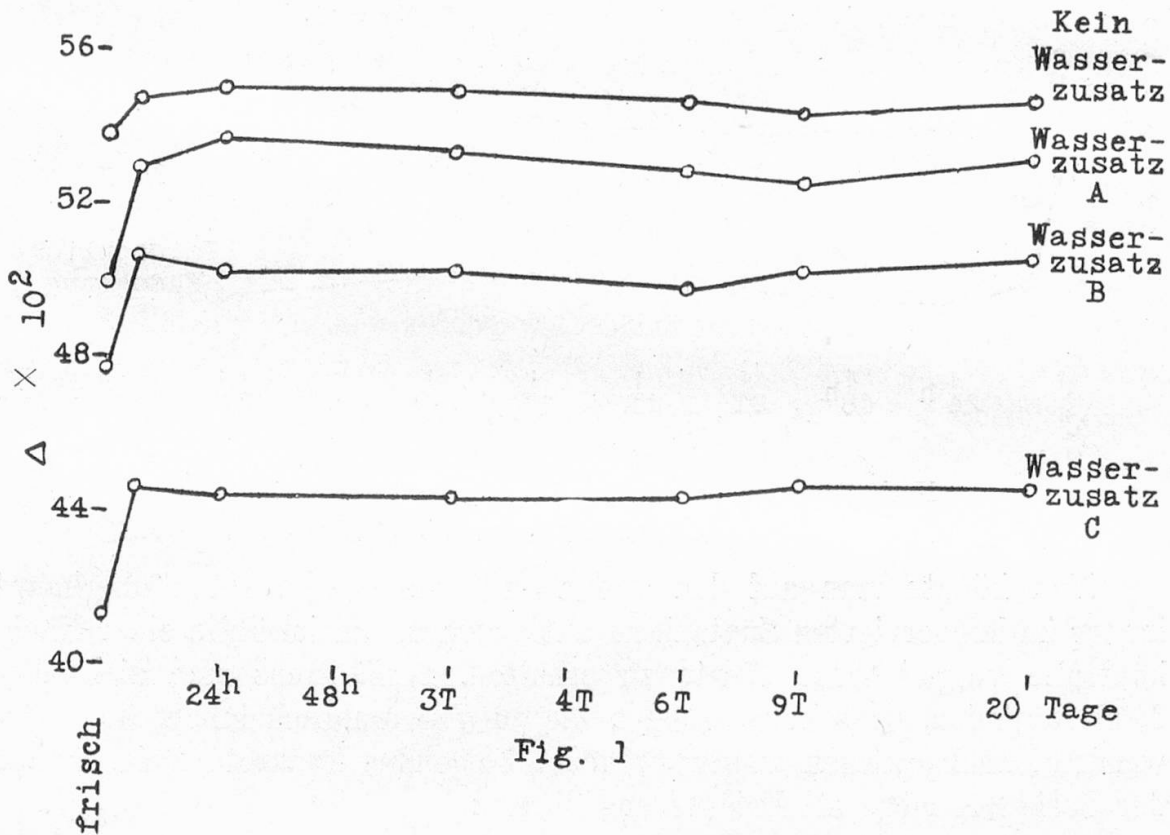


Fig. 1

Aenderung der Gefrierpunktsniedrigung bei Serie 3 als Typus der Serien 1—3.

Die Abscisse ist nach rechts stark verkürzt.

dene Verhalten der ungewässerten und der gewässerten Proben nach der Konservierung hat zur Folge, dass der aus der Gefrierpunktsdepression der konservierten Milch berechnete Wasserzusatz stets geringer ist, als wenn er auf Grund der Untersuchung von frischen Proben berechnet wird. Die Differenz beträgt ca. 4% (Fig. 2). Dieser Unterschied genügt aber, um eine geringe Wässerung von 5% beinahe zu verdecken. Bei grösseren Wasserzusätzen wird ebenfalls ein Resultat erhalten, das weit über die Fehlergrenzen hinaus von demjenigen der nicht konservierten Proben abweicht. Der aus den Depressionen der frischen Milchen berechnete Wasserzusatz lag durchwegs über, der aus den Gefrierpunkts-



erniedrigungen der konservierten Proben errechnete Wasserzusatz stets unter dem wahren Wert. Selbstverständlich müssen diese Tatsachen bei der Beurteilung eines Wässerungsfalles berücksichtigt werden.

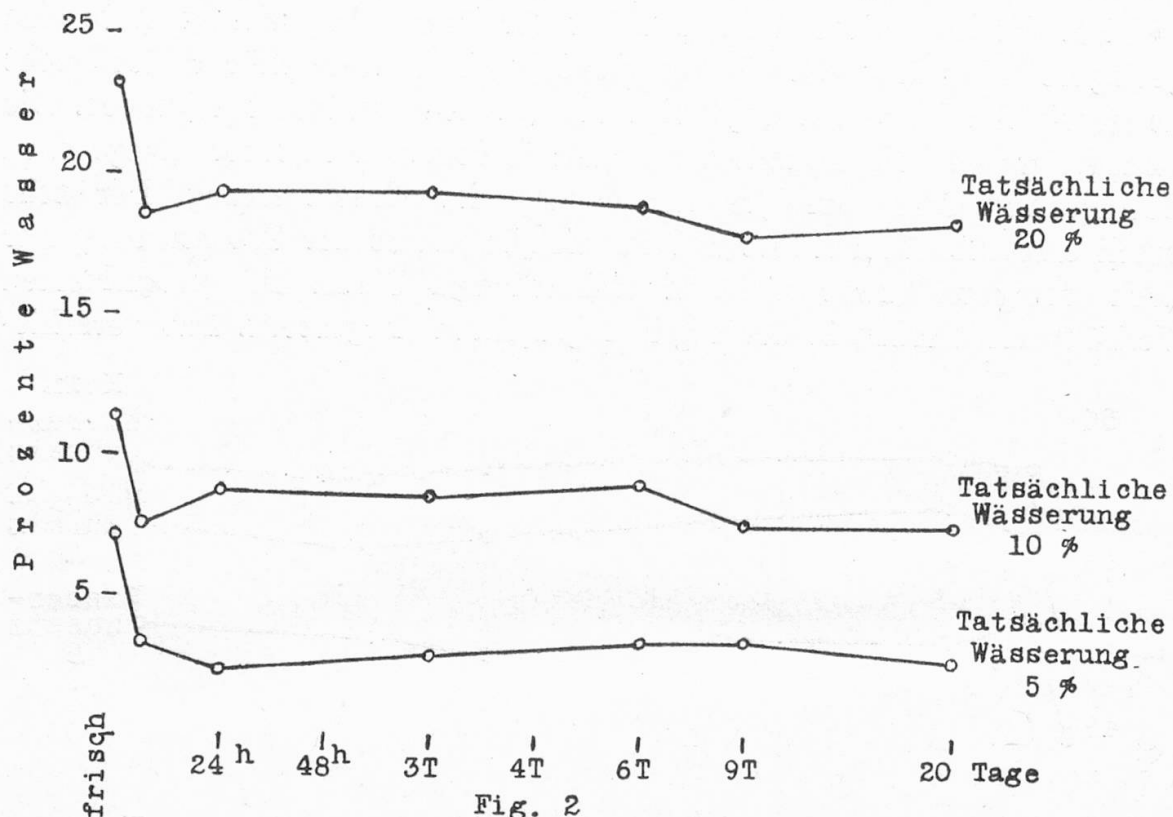


Fig. 2  
Nach Formel a berechneter Wasserzusatz bei Serie 3.  
Die Abscisse ist nach rechts stark verkürzt.

Nun könnte man auf den Gedanken kommen, die Milch überhaupt immer im konservierten Zustand zu untersuchen, um im Falle einer Nachkontrolle vergleichbare Werte zu erhalten. Dann muss man sich aber damit abfinden, dass Wässerungen bis zu 7% wahrscheinlich nicht einwandfrei nachgewiesen werden können. Folgendes konkrete Beispiel aus der Serie 2A möge als Erläuterung dienen:

In der tatsächlich mit 5% gewässerten Milch wurden durch Vergleich mit der ungewässerten Probe im frischen Zustande wiedergefunden:

aus der Gefrierpunktsbestimmung	. . .	5,5 0/0
» » Refraktion	. . . . .	5,0 0/0
» » fettfreien Trockensubstanz	. . .	5,0 0/0

In diesem Falle müsste im Gutachten auf eine ca. 5%ige Wässerung geschlossen werden.

Nach 5 Stunden wurde in derselben Milch nach Konservierung bei der Proben folgende Wässerung berechnet:

aus der Gefrierpunktsbestimmung	. . .	2,9 0/0
» » Refraktion	. . . . .	ca. 4,8 0/0
» » fettfreien Trockensubstanz	. . .	5,0 0/0

Das entsprechende Gutachten müsste hier lauten: Die Wässerung betrug mindestens 3%.

Nach 5 Tagen wurden in derselben Milchprobe folgende Wässerungen berechnet:

aus der Gefrierpunktsbestimmung . . . . .	2,4 %
» » Refraktion . . . . .	5,0 %

Würden sich in der Praxis derart schwankende Daten ergeben, so wäre die Ahndung einer Milchwässerung im Ausmasse von ca. 5% sehr in Frage gestellt; wenn dazu noch die Ueberlegung tritt, dass eine Schwankung von 2 $\frac{1}{2}$ % nach oben für ein und dasselbe Produkt auch eine solche nach unten gestattet, so wäre eine weitere Verfolgung dieser Milchfälschung auf Grund obiger Resultate überhaupt ausgeschlossen.

Mir scheint es daher zweckdienlicher, für die Gefrierpunktsbestimmung die Milch wenn irgendmöglich in frischem Zustande zu verwenden und für den Fall, dass bei einer Nachkontrolle aus dem Gefrierpunkt ein geringerer Wasserzusatz berechnet wird, sich zu vergegenwärtigen, dass das zweite Resultat durch die Konservierung beeinflusst ist.

Im Gegensatz zur Gefrierpunktsbestimmung hatte die Konservierung auf die Refraktionszahl keinen wesentlichen Einfluss, und der aus ihr berechnete Wasserzusatz kam der tatsächlichen Wässerung am nächsten.

Ein wesentlich anderes Verhalten zeigte die Milch der Serie 4 (Sommermilch). Die Gefrierpunktsdepression wurde sowohl bei den unge-

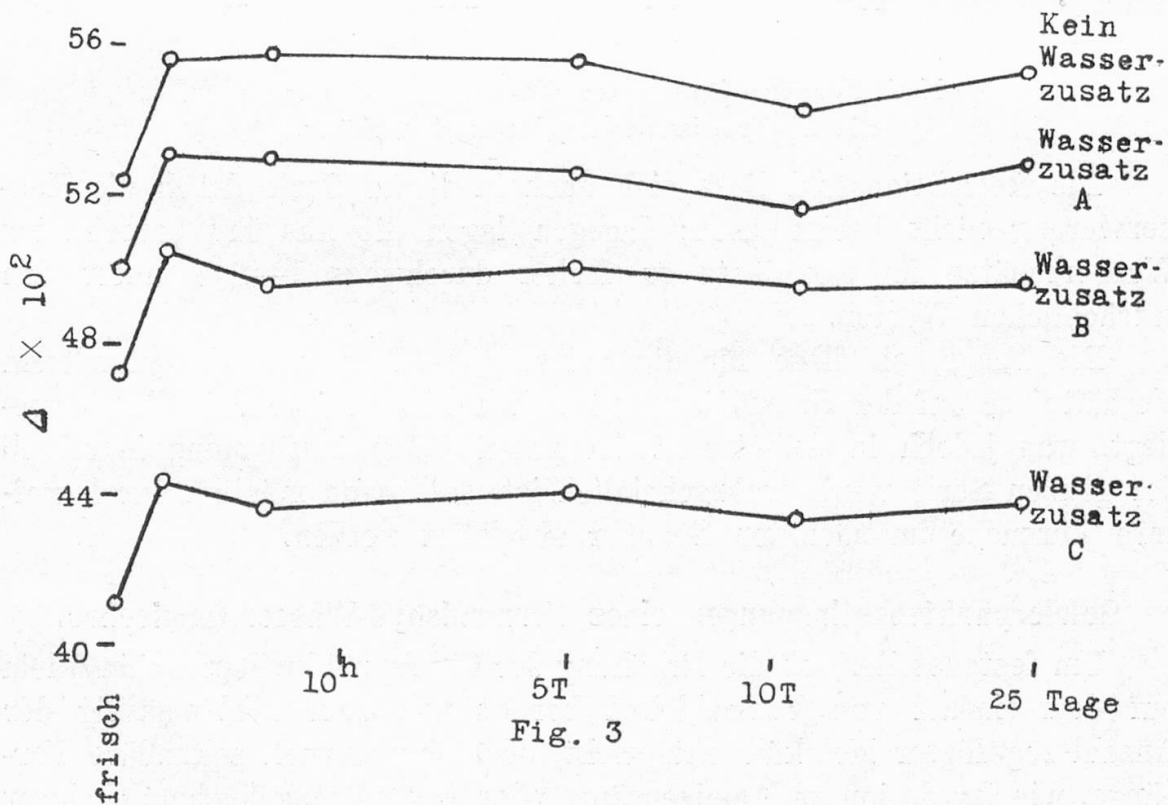
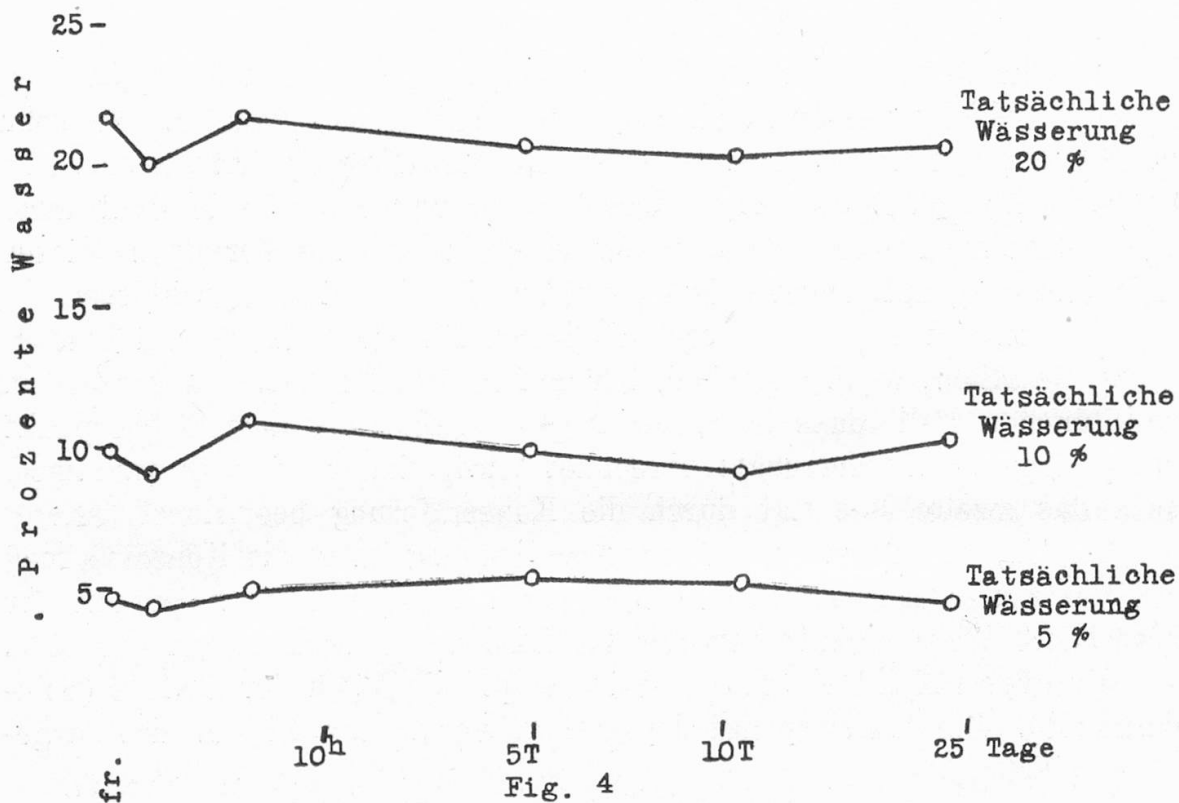


Fig. 3

Aenderung der Gefrierpunktserniedrigung bei Serie 4 (Sommermilch).

Die Abscisse ist nach rechts stark verkürzt.

wässerten wie den gewässerten Proben durch die übliche Konservierung ungefähr um denselben Betrag erhöht, sodass der daraus berechnete Wasserzusatz vor und nach der Konservierung innerhalb der experimentellen Schwankungen blieb. Er entsprach auch nahezu den tatsächlichen Verhältnissen. Die Figuren 3 und 4 sollen das Gesagte veranschaulichen.



Nach Formel a berechneter Wasserzusatz bei Serie 4.  
Die Abscisse ist nach rechts stark verkürzt.

Die Refraktionszahl liess sich auch in dieser Serie durch die Konservierung nicht beeinflussen; dagegen lagen die aus ihr berechneten Wasserzusätze im Gegensatz zu früher durchwegs 1—2% unter den tatsächlichen Werten.

Die Frage, ob diese für die untersuchte Sommermilch gefundenen Verhältnisse auf der Grasfütterung beruhen oder ob irgendein Zufall vorliegt, was jedoch in Anbetracht der guten Uebereinstimmung innerhalb der ganzen Serie wenig wahrscheinlich ist, soll wenn möglich durch weitere Versuche im nächsten Sommer abgeklärt werden.

### Gefrierpunktsbestimmungen eines Formaldehyd-Wasser-Gemisches.

Um festzustellen, ob die Erhöhung der Gefrierpunktsdepression allein auf dem Zusatz von Formaldehyd beruht und rein zahlenmässig der Anzahl zugefügter Moleküle entspricht, oder ob eventuell sekundäre Vorgänge, wie Oxydation zu Ameisensäure oder Aufspaltung hochmolekularer Verbindungen dabei eine Rolle spielen, bestimmte ich mehrmals die Gefrierpunktsdepression von Mischungen aus 1 cm<sup>3</sup> 38%igem Formaldehyd

und 1 Liter Wasser. Parallel dazu wurden Formaldehyd-Bestimmungen durch Reduktion von Jod in alkalischer Lösung<sup>4)</sup> ausgeführt. Ein Gehalt an Ameisensäure müsste sich durch Bestimmung des Formaldehyds vor und nach Reduktion mit Magnesium und Salzsäure aus der Differenz ermitteln lassen. Die experimentellen Ergebnisse waren:

	$\Delta \cdot 10^2$	Formaldehydgehalt in g je Liter	
		vor Red.	nach Red.
Sofort . . . .	1,9; 2,0; 1,9	0,387	0,388
Nach 3 Stunden	2,9; 2,8; —		
Nach 10 Tagen	2,8; 3,0; 2,9	0,381	0,377
Nach 14 »	2,9; 3,0; —		

Auffällig ist vor allem das rasche Ansteigen der ursprünglich sehr niedrigen Gefrierpunktsdepression auf den Wert von ungefähr  $0,03^\circ$ ; dem nach 10 Tagen gefundenen Formaldehydgehalt würde theoretisch eine Depression von  $0,023^\circ$  entsprechen. Dies liesse die Vermutung zu, dass ein Teil des Formaldehydes nachträglich zu Ameisensäure oxydiert worden wäre, was jedoch durch obigen Befund nicht bestätigt wurde. Ob eine Erhöhung der Ionenzahl eingetreten ist, sollte voraussichtlich durch die Bestimmung der Leitfähigkeit ermittelt werden können.

Es ist nicht ausgeschlossen, dass zwischen dieser spontanen Aenderung der Gefrierpunktserniedrigung und der früher gefundenen Tatsache, dass bei der gewässerten Milch der Formaldehydzusatz eine grössere Depression hervorruft als bei der ungewässerten, irgend ein theoretischer Zusammenhang besteht.

### Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. In verschiedenen Versuchsreihen wurde festgestellt, dass der übliche, zur Konservierung von Milchproben verwendete Formaldehydzusatz eine Erhöhung der Gefrierpunktsdepression hervorruft, die in der Grössenordnung dem von Pritzker angegebenen Wert entspricht und sich im Laufe mehrerer Wochen nicht mehr wesentlich ändert. In drei Serien war diese Erhöhung der Gefrierpunktsdepression bei gewässerten Proben durchwegs höher als bei ungewässerten. Eine Ausnahme bildete die im Sommer untersuchte Serie 4.
2. Der aus der Gefrierpunktserniedrigung nach der üblichen Formel berechnete Wasserzusatz war meist etwas höher als der tatsächliche. Durch die Konservierung sank die berechnete Wässerung bis 5% unter denjenigen Wert, der bei den nicht konservierten Proben gefunden wurde. Daraus folgt, dass Wasserzusätze bis zu 7% durch Gefrierpunktsbestimmungen eventuell nicht einwandfrei festgestellt werden können, wenn die Proben in konserviertem Zustande untersucht werden. Diese Tatsachen sind bei der Beurteilung von Nachkontrollen zu berücksichtigen.

<sup>4)</sup> *F. P. Treadwell*, Lehrbuch der analyt. Chemie, Bd. II, 11. Aufl., Seite 597.

3. Die Grösse der Erhöhung der Depression entspricht in erster Linie der durch den Formaldehydzusatz verursachten Vergrösserung der Molekülzahl. Sekundäre Vorgänge konnten vorläufig nicht einwandfrei festgestellt werden.
4. Die Refraktion des Chlorcalciumserums wird durch die Konservierung mit Formaldehyd auch während mehrerer Wochen nicht beeinflusst.

## Prüfung von Haarfarben auf Paraphenylendiamin.

### Nachweis bzw. Differenzierung von Paratoluyldiamin.

Von R. VIOLLIER und J. STUDINGER.

(Mitteilung aus dem Laboratorium des Kantons-Chemikers Basel,  
Vorstand: Dr. R. Viollier).

Anlässlich der Bearbeitung des Entwurfs für die Revision des Abschnittes «Kosmetische Mittel» des Lebensmittelbuches wurde unsere Aufmerksamkeit auf eine Kondensationsreaktion der p-Phenylendiaminbase mit Benzaldehyd gelenkt, die es erlaubt, p-Phenylendiamin und p-Toluyldiamin schnell und sicher voneinander zu unterscheiden und p-Phenylendiamin nachzuweisen.

Nach eingehenden Versuchen können wir für die Ausführung der Prüfung folgende Methodik empfehlen:

Man versetzt im Reagensglas 15 cm<sup>3</sup> der zu prüfenden Flüssigkeit am besten tropfenweise mit 10%iger Salzsäure, bis die Lösung sauer gegen Congopapier reagiert, schüttelt durch und filtriert von eventuell abgeschiedenen Fettsäuren durch ein Faltenfilter ab. — 10 cm<sup>3</sup> des klaren Filtrates versetzt man nun mit ca. 1—2 g gepulvertem Natriumacetat, bis die Lösung nicht mehr sauer gegen Congopapier reagiert; dann gibt man 3 Tropfen Benzaldehyd hinzu und schüttelt tüchtig durch (am besten unter Wasserkühlung): Bei Gegenwart von p-Phenylendiamin entsteht eine flockige, amorphe Fällung, während beim Vorhandensein von p-Toluyldiamin nur wenig braune ölige Tröpfchen sich abscheiden.

Da die Dibenzalverbindung des p-Phenylendiamins in 50%igem Alkohol schwer löslich ist, versetzt man noch die Flüssigkeit mit ca. 10 cm<sup>3</sup> Alkohol (95%): die ölige Ausscheidung des p-Toluyldiamins löst sich fast völlig auf, während das Kondensationsprodukt des p-Phenylendiamins als amorphe, weissliche Kristalle ungelöst bleibt. Diese Kristalle von Dibenzalparaphenylendiamin kann man aus 50—60%igem Alkohol umkristallisieren; sie weisen dann einen Schmelzpunkt von ca. 137° C. auf.

Nach unseren Beobachtungen tritt obige Reaktion auch bei Gegenwart von Resorcin, Sulfiten und Ammonsalzen ein.