

lässt sich jedoch erkennen, dass keine der angewendeten Methoden es erlaubt, den Eiweißgehalt der Tabake sowie aller Stoffe, in welchen Eiweißzersetzungprodukte vorhanden sind, zu bestimmen. Daher erscheint es angebracht, sich zur Berechnung des Verhältnisses von Kohlenhydraten zu Eiweißstoffen der Methode von Mohr zu bedienen, bis sich eine bessere gefunden hat. W. Dehio.

**Untersuchung von Milch.** A. C. Andersen<sup>1)</sup> macht auf einen Fehler der Milchfettbestimmungen aufmerksam, der bei den Methoden auftritt, die das Protein mit Hilfe alkalischer Lösungsmittel von dem Fett trennen. Der Fehler beruht darauf, dass sich bei diesen Methoden aus den durch eine eingetretene Zersetzung in Freiheit gesetzten Fettsäuren Seife bilden, die in die wässrige Phase übergehen und damit sich der Bestimmung entziehen. Schon eine nur 6 Tage alte, mit Kaliumbichromat konservierte Milch lieferte infolge der Fettzersetzung nach dem Gottlieb-Röse-Verfahren<sup>2)</sup> wesentlich geringere Werte als nach den Verfahren von Schmid-Bondzynski-Ratzlaff<sup>3)</sup> oder von N. Gerber<sup>4)</sup>, die beide den angedeuteten Fehler deshalb nicht aufweisen, weil möglicherweise vorhandene freie Fettsäuren infolge der sauren Reaktion der Proteinlösungsmittel als Fett mitbestimmt werden. Der Verfasser empfiehlt als exakte Fettbestimmungsmethode diejenige von Schmid-Bondzynski-Ratzlaff in folgender Ausführung: In einem kleinen Kölbchen werden 10 *ccm* Milch mit 10 *ccm* rauchender Salzsäure (D 1,19) nach Zusatz von Bimssteinstückchen unter Umschwenken über kleiner Flamme erhitzt. Nach Eintritt des Siedens erhält man den Inhalt des Kolbens, der auf einer Asbestplatte steht, in stetigem, gelinden Sieden. Nach 4–5 Minuten kühlt man ab, giesst dann in einen Gottlieb-Röse-Cylinder und spült den Kolben nacheinander mit 10 *ccm* Alkohol, 25 *ccm* Äther und 25 *ccm* Petroläther nach. Das Fett wird dann in der üblichen Weise durch Ausschütteln, Abheben der Äther-Petroläther-Schicht und Verdunsten eines aliquoten Teiles bestimmt.

G. D. Elsdon und J. R. Stubbs<sup>5)</sup> empfehlen die hier schon mehrfach besprochene Gefrierpunktsbestimmung zum Nachweis geringer Wasserzusätze in der Milch. Sie halten die von J. Hortvet<sup>6)</sup> vorgeschlagene Apparatur für sehr geeignet. Bei 50 Naturmilchproben fanden sie Gefrierpunkte von  $-0,533$  bis  $-0,555$ , im Mittel  $-0,543$ . Als Beanstandungsgrenze sehen sie den Wert  $0,53$  an.

Mit dem Nachweis der Nitrate in der Milch hat sich A. F. Lerrigo<sup>7)</sup> befasst. Er fand, dass nach der weiter unten beschriebenen Methode noch 5% eines Wassers nachgewiesen werden können, das noch etwa 5 *mg* Nitrastickstoff im Liter enthält. Die Genauigkeit kann allerdings durch Anreicherung des Serums gesteigert werden. Die von J. Tillmans

<sup>1)</sup> Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **59**, 600 (1930). — <sup>2)</sup> Vergl. diese Ztschrft. **32**, 252 (1893). — <sup>3)</sup> Vergl. diese Ztschrft. **30**, 728 (1891); **33**, 186 (1894); **71**, 313 (1927). — <sup>4)</sup> Vergl. diese Ztschrft. **34**, 472 (1895); **36**, 31 (1897). — <sup>5)</sup> Analyst **55**, 423 (1930). — <sup>6)</sup> Journ. Ind. Eng. Chem. **13**, 198 (1921); vergl. diese Ztschrft. **71**, 146 (1927). — <sup>7)</sup> Analyst **55**, 433 (1930).

und A. Splittgerber<sup>1)</sup> empfohlene Methode zur Bestimmung der Nitrate gestattet allerdings grössere Genauigkeit; nach ihr kann man 1 mg Nitrat ( $\text{N}_2\text{O}_5$ ) in 1 l Milch noch sehr gut erkennen. Nachfolgend das von A. F. Lerrigo angegebene Verfahren, das sich an die Tillmans-Methode anlehnt: Zu 4–5 ccm Milch setzt man in einem Reagensglas 6–7 Tropfen einer Quecksilberchlorid-Salzsäurelösung, die 20% Quecksilberchlorid, 5% Ammoniumchlorid und 20 Vol.% konzentrierte Salzsäure enthält. Nachdem man 2 Minuten lang geschüttelt hat, filtriert man durch ein 9 cm-Filter, das man vorher mit destilliertem Wasser ausgewaschen hat; man lässt das Filtrat direkt in ein Reagensglas tropfen, das 2 ccm einer Diphenylaminlösung enthält (0,085 g Diphenylamin + 50 ccm Wasser werden langsam mit 450 ccm konz. Schwefelsäure gemischt). Man hält das Reagensglas so, dass die beiden Lösungen sich übereinander schichten. Man lässt etwa 1 ccm des Serums zutropfen. Naturmilch zeigt dann an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten keinen oder höchstens einen gelblichen Ring; Milch, die mit nitrathaltigem Wasser gewässert ist, ruft einen blauen Ring hervor. Bei sehr geringen Mengen Nitrat tritt der Ring erst auf, wenn man das Reagensglas schwach bewegt, so dass eine teilweise Mischung der Schichten eintritt. Besonderes Augenmerk ist darauf zu richten, dass die verwendeten Lösungen und das destillierte Wasser nitratfrei sind; in dieser Hinsicht sind stets Nachprüfungen vorzunehmen. Auch ist stets ein Parallelversuch mit bestimmt nicht gewässerter Milch empfehlenswert. In Ergänzung des schon früher mitgeteilten Amylasenachweises in der Milch<sup>2)</sup> weist P. Weinstein<sup>3)</sup> darauf hin, dass für die Methode nur die Verwendung einer unverquollenen Kartoffelstärke zur Herstellung der Lösung 1+100 zugänglich ist. An Stelle des Brutschrankes kann im übrigen auch ein mit Wasser von 35–40° gefülltes Becherglas benutzt werden.

Auf eine interessante Reaktion zwischen Pektin und Kuhmilch macht Glenn H. Joseph<sup>4)</sup> aufmerksam. Versetzt man frische Kuhmilch mit 0,2–0,3% oder mit mehr Pektin, so koaguliert im allgemeinen die Milch nach 10–30 Minuten. Koagulation tritt jedoch nicht ein bei Kondens- oder Trockenmilch, die man auf normale Stärke aufgelöst hat. Anscheinend handelt es sich um eine Kolloidreaktion, bei der neben Pektin und Casein auch Calcium-Ionen eine Rolle spielen. Bei frischer Kuhmilch ist das Koagulum hell und feinkörnig, bei homogenisierter Milch grobflockig. Während frische Milch bei  $p_{\text{H}} = 5,3 - 5,4$  koagulierte, fand in Gegenwart von Pektin die Flockung bei  $p_{\text{H}} 6,5$  statt. Erhitzen der Milch auf 80–99,5° während 5 Minuten verhindert die Koagulation nicht. Das Milchkoagulum enthielt 19,0% Trockensubstanz. Bei einem Zusatz von 0,8% Pektin gingen 78% des Proteins und 16% der Lactose in die Flockung. Geringe Mengen von Natrium- und Kaliumsalzen wie  $\text{NaHCO}_3$ ,

<sup>1)</sup> Ztschrift. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. **22**, 401 (1911); vergl. diese Ztschrift. **51**, 521 (1912). — <sup>2)</sup> Vergl. diese Ztschrift. **78**, 319 (1929). — <sup>3)</sup> Ztschrift. f. Unters. d. Lebensm. **59**, 513 (1930). — <sup>4)</sup> Journ. Soc. Chem. Ind. **49**, 159 T (1930).

Na-citrat, Na-K-tartrat,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  hinderten die Koagulation nicht. Caseincalcium wurde durch Pektinsol in Gegenwart von Natriumcitrat gefällt, während Natriumcaseinatlösungen weder durch Calciumsalze noch durch Pektinsol gefällt wurden. Natriumcaseinatlösungen wurden nur in Gegenwart von Calciumsalzen koaguliert.

Einen Beitrag zur Alkalizahl in der Kuhmilch unter Berücksichtigung der Lactation und Fütterung lieferten A. Schneck und B. Görgel<sup>1)</sup>. Sie fanden bei Mischmilch Alkalizahlen ( $\text{K}_2\text{O}:\text{Na}_2\text{O}$ ) von 2,3—2,4. Einzelmilch zeigte mitunter höhere Werte. Kolostralmilch zeigte nur in den ersten vier Tagen geringe Alkalizahlen. Im Laufe der Lactation nehmen die Alkalizahlen ab. Auf den Calciumgehalt der Milch war die Lactation nicht von Einfluss, dagegen wurden starke individuelle Schwankungen beim Calciumgehalt beobachtet.

Die gleichen Verfasser<sup>2)</sup> geben auch eine Beschreibung des Prinzips der Stassanisierung. Die Milch wird bei dieser Erhitzungsart 15—16 Sekunden auf  $75^\circ$  in dünner Schicht erhitzt (die Milch durchströmt den Zwischenraum zweier über einander gestülpter Röhren), wobei sich weder Geruch noch Geschmack noch Kohlensäure-, Calcium- und Phosphatgehalt ändern. Die Aufrahmung wurde etwas verringert. Die Labkoagulation, wie auch die Zentrifugenenträhmung wurde nicht beeinträchtigt. Die Haltbarkeitsdauer war bei der stassanisierten Milch grösser als bei Rohmilch oder hochpasteurisierter Milch. Von den löslichen Proteinen wurden nur 8% verändert. In hygienischer Hinsicht ergab sich, dass 99,4—99,9 % der Keime durch das Verfahren abgetötet wurden, darunter Kolibazillen, Abortus- und Tuberkelkeime. Die Vitamine wurden nicht beeinflusst.

Über ein Sediment aus „griesiger“ Milch berichtet H. Kreis<sup>3)</sup>. Die fragliche Milch setzte beim Stehen in der Flasche schleimige Klümpchen ab, die an gequollene Stärke erinnerten. Beim Zentrifugieren ergab die Milch ein Sediment von  $1,5\%$ , in dem Leukocyten und Bakterien nicht vorhanden waren. Die weitere Untersuchung zeigte, dass die Substanz aus Caseincalcium bestand. Der Befund ist insofern auffallend, als bisher angenommen wurde, dass das Casein nur in Form von Submikronen und Amikronen in der Milch vorkommt.

Einige Versuche über das Aufrahmen der Milch haben G. D. Elsdon und J. R. Stubbs<sup>4)</sup> angestellt. Sie fanden, dass in verhältnismäßig kurzer Zeit eine recht beträchtliche Fettabscheidung bei roher Milch stattfindet. Mitunter hat sich schon nach einer halben Stunde ein endgültiges Gleichgewicht zwischen Rahm- und Milchsicht eingestellt. Bei einigen Proben wies die Rahmschicht nach  $\frac{3}{4}$ - bis 5stündigem Stehen einen Fettgehalt auf, der zwischen 11,7 und 21,7% schwankte bei ursprünglichen Milchfettgehalten von 3,2 bis 4,3%.

<sup>1)</sup> Milchw. Zentrbl. 59, 49, 65, 81, 97 (1930). — <sup>2)</sup> Lait 10, 382 (1930); durch Chem. Zentrbl. 101, II, 328 (1930). — <sup>3)</sup> Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 21, 229 (1930). — <sup>4)</sup> Analyst 55, 124 (1930).

Auf das Vorkommen eines eigenartigen Carbolgeschmackes in sterilisierter Milch macht A. T. R. Mattick<sup>1)</sup> aufmerksam. Vermutlich war der Geschmack durch Spuren von p-Kresol bedingt, das mit Hilfe einer p-Nitranilinreaktion nachgewiesen werden konnte und das sich auch durch Impfung von Bakterienstämmen aus der fraglichen Milch in einwandfreier Milch erzeugen liess. Der Nachweis des Phenols erfolgt in nachstehender Weise: Zunächst wurden aus 500 *ccm* Milch 100 *ccm* Wasserdampfdestillat gewonnen. Das Destillat wurde zunächst mittels Soda alkalisch gemacht, dann wurden 6 Tropfen p-Nitranilindiazoniumhydrat (s. u.) zugefügt. Eine tief gelbrote Färbung zeigte die Gegenwart von p-Kresol an. Das Reagens wurde wie folgt bereitet: 0,1 *g* p-Nitranilin und 0,6 *ccm* reine konzentrierte Salzsäure werden 10 Minuten auf 90° erhitzt. Nach dem Abkühlen füllt man mit destilliertem Wasser auf 5 *ccm* auf, setzt 1 *ccm* n-Natriumnitritlösung zu und erhitzt die Mischung bis zur vollständigen Diazotierung.

Der Unterausschuss für Milchprodukte der Kommission für einheitliche analytische Methoden (England) schlägt durch E. Hinks und H. B. Hughes<sup>2)</sup> folgende Methode zur Bestimmung von Saccharose in gesüsster Kondensmilch vor:

1. Reagenzien: Zinkacetatlösung (21,9 *g* Zn (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O + 3 *ccm* Eisessig mit Wasser zu 100 *ccm* gelöst), Kaliumferrocyanidlösung (10,6 *g* krystallisiertes Kaliumferrocyanid in 100 *ccm*), Salzsäure (6,34 n, konzentrierte Ammoniaklösung (D 0,880), verdünnte Ammoniaklösung (10 *ccm* konz. Ammoniaklösung auf 100 *ccm* verdünnt), verdünnte Essigsäure (annähernd äquivalent der verdünnten Ammoniaklösung).

2. Apparatur: Für die zu messende optische Rotation empfiehlt sich die Verwendung eines Polarimeters oder eines Saccharimeters. Beim Polarimeter verwendet man entweder Natriumlicht oder die grüne Linie des Quecksilberspektrums. Beim Saccharimeter bedient man sich des weissen Lichtes einer elektrischen Lampe, das man vorher durch eine 15 *mm*-Schicht 6%iger Kaliumbichromatlösung filtriert hat. Man benötigt ferner 200 *mm*-Röhren, geeichte Pipetten und Messkolben, sowie ein auf 0,1° genaues Thermometer.

3. Methode: 40 *g* der gut gemischten Probe werden in ein 100 *ccm*-Becherglas gebracht und mit 50 *ccm* heissem, destilliertem Wasser (80—90°) gelöst; die Lösung wird in einen 200 *ccm*-Messkolben mit Hilfe von 60° warmem destilliertem Wasser übergespült, bis das Volumen 120—150 *ccm* beträgt. Nach dem Mischen und Abkühlen auf Zimmertemperatur fügt man 5 *ccm* verdünnte Ammoniaklösung zu, mischt gut und lässt 15 Minuten stehen. Dann neutralisiert man mit der äquivalenten Menge Essigsäure, mischt, setzt 12,5 *ccm* Zinkacetatlösung zu, mischt wieder, gibt dann in derselben Weise 12,5 *ccm* Kaliumferrocyanidlösung zu und füllt nach dem Temperieren auf 20° auf die Marke auf. Bei der ganzen Behandlung ist starke Luftblasenbildung zu vermeiden. Nachdem man gut gemischt hat, wird durch ein trockenes Filter filtriert, wobei die ersten 25 *ccm*

<sup>1)</sup> Analyst 55, 37 (1930). — <sup>2)</sup> Analyst. 55, 111 (1930).

verworfen werden. Vom Filtrat bestimmt man die Drehung bei  $20^{\circ}$ . — 40 *ccm* des Filtrates werden in ein 50 *ccm*-Messkölbchen pipettiert, mit 6 *ccm* Salzsäure (6,34 n) versetzt und 12 Minuten lang in einem Wasserbad bei  $60^{\circ}$  invertiert, wobei man die ersten 3 Minuten durch kreisende Bewegung umschüttelt. Innerhalb dieser Zeit soll die Temperatur von  $60^{\circ}$  erreicht sein. Nach der Inversion kühlt man auf  $20^{\circ}$  ab, füllt auf 50 *ccm* auf, mischt und lässt eine Stunde absetzen. Dann wird bei  $20^{\circ}$  polarisiert.

4. Berechnung: W = angewandte Substanzmenge in g,  
 F = Fettgehalt der Kondensmilch in %,  
 P = Proteingehalt der Kondensmilch in % ( $N \times 6,38$ ),  
 V = Volumen, zu dem die Substanz vor der Filtration verdünnt wurde,  
 v = Korrektion in *ccm* für den ausgefällten Niederschlag,  
 D = polarimetrische Ablesung vor der Inversion,  
 J = polarimetrische Ablesung nach der Inversion,  
 l = Länge des Polarimeterrohres in *dm*,  
 Q = ein Inversionsfaktor, in dem die Wirkung der gleichzeitig vorhandenen Salze auf die Drehung des Zuckers zum Ausdruck kommt; für Natriumlicht hat er den Wert 0,8825, für die grüne Linie des Quecksilbers den Wert 1,0392, für das Licht der internationalen Zuckerskala den Wert 2,549.

Der Prozentsatz an Saccharose berechnet sich dann nach folgender Gleichung:

$$\% \text{ Saccharose} = \frac{D - (\frac{5}{4} \times J)}{Q} \times \frac{V - v}{V} \times \frac{V}{l \times W}$$

in dieser Gleichung ist

$$v = \frac{W}{100} [(F \times 1,08) + (P \times 1,55)].$$

In einem Anhang weisen die Berichterstatter darauf hin, dass an Stelle des Zinkfällungsmittels auch mit gutem Erfolg Natriumphosphorwolframat verwendet werden kann. Das Reagens wird wie folgt bereitet: 50 g Natriumwolframat ( $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ) und 6 g krystallisiertes Natriumphosphat werden in 200 *ccm* destilliertem Wasser aufgelöst und langsam unter Umrühren mit 220 *ccm* 2 n-Salzsäure versetzt. Dann verdünnt man auf 500 *ccm* und filtriert. 20 *ccm* dieser Lösung sollen gegen Methylorange etwa 16,0 *ccm* 0,5 n-Natronlauge verbrauchen. Bei Verwendung von Wolframat ändert sich die Methode in folgender Weise: Es werden nur  $\frac{3}{4}$  des zur Aufhebung der Multitrotation notwendigen Ammoniaks mit verdünnter Salzsäure neutralisiert. Man verwendet zur Fällung 40 *ccm* Reagens, die in zwei Portionen von je 20 *ccm* zupipettiert werden. Nach jedem Zusatz wird durch rotierende Bewegung gemischt. Vor der Filtration lässt man noch 10 Minuten stehen. Die direkte Polarisation muss innerhalb 30 Minuten, vom Beginn der Filtration an gerechnet,

abgelesen werden. Zur Inversion werden nur 5 ccm 6,34 n-Salzsäure zugesetzt. Die Berechnung ist ähnlich wie oben, nur für  $v$  gilt die Gleichung:

$$v = \frac{W}{100} [(F \times 1,08) + (P \times 0,74)] + 1,50 \text{ ccm.}$$

R. Strohecker.

### 3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Über den Nachweis von Blausäure addierenden Stoffen in blausäurehaltigen Destillaten berichtet L. Rosenthaler<sup>1)</sup> in seinen „Beiträgen zur Blausäurefrage“. Zunächst ist es nötig zu ermitteln, ob die Blausäure an Stoffe gebunden ist, die mit Wasserdampf übergehen; in diesem Falle wird das Destillat in Wasser aufgefangen; unlösliche Teile desselben werden mit Alkohol in Lösung gebracht. Dann wird auf 200 ccm aufgefüllt; entweder bestimmt man nun in der einen Hälfte der Flüssigkeit die Gesamt-Blausäure nach 24stündigem Stehen nach der Methode von Liebig-Denigès<sup>2)</sup> und in der anderen Hälfte die freie Blausäure nach J. Volhard<sup>3)</sup>, oder man bestimmt in beiden Hälften die Blausäure nach Volhard, und zwar in der einen sofort und in der anderen erst nach 24 Stunden. Rosenthaler konnte auf diese Weise nachweisen, dass im Destillat von Schleichera Trijuga im Gegensatz zu dem aus bitteren Mandeln kein Blausäure bindender Stoff vorhanden ist. W. Dehio.

Über die Reaktionen und Bestimmungsmethoden von Hydrargyrum oxycyanatum berichtet Joseph Stainier<sup>4)</sup> und macht besonders auf die Möglichkeit einer Verunreinigung von Hydrargyrum oxycyanatum mit Alkalicyaniden aufmerksam, die an der alkalischen Reaktion mit Phenolphthalein als Indikator sowie an dem Verhalten gegen ammoniakalische Kupfersulfatlösung erkannt werden können. Letztere Reaktion wird in der Weise ausgeführt, dass man zu einer 1%igen Lösung von Hydrargyrum oxycyanatum tropfenweise ammoniakalische Kupfersulfatlösung zusetzt. In der Lösung des reinen Präparates entsteht durch jeden Tropfen eine beständige Blaufärbung, während bei Alkalicyanidzusatz die Farbe der Lösung über violett in farblos übergeht. Zur Gehaltsbestimmung schlägt der Verfasser ein Verfahren vor, bei welchem zuerst Kaliumjodid zugesetzt und mit Salzsäure — Phenolphthalein als Indikator — titriert wird, wobei das  $\text{HgO}$  gemessen wird. Dann wird das  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  durch Weitertitrieren mit Salzsäure — Methylorange als Indikator — gemessen.

E. Schubert.

Die Bestimmung des Alkaloidgehaltes in Acetum Sabadillae wird nach Agn<sup>5)</sup> wie folgt ausgeführt: 50 g Sabadilleessig werden auf dem Wasserbad vollständig verdampft oder so lange erhitzt, bis der Geruch nach Essigsäure verschwunden ist. Der Rückstand wird aus der Porzellanschale mittels 3 und 4 ccm Wasser in eine Glasstöpselflasche übergespült;

<sup>1)</sup> Pharm. Acta Helvetiae 4, 62 (1929); durch Chem. Zentrbl. 101, 1, 3086 (1930). — <sup>2)</sup> Vergl. diese Ztschrft. 40, 18 (1901). — <sup>3)</sup> Vergl. diese Ztschrft. 18, 271 (1879). — <sup>4)</sup> Journ. Pharm. Belg. 1930 H. 9–13; durch Pharm. Ztg. 75, 681 (1930). — <sup>5)</sup> Farmaceutisk Revy 1929, 655; durch Pharm. Zentralhalle 71, 488 (1930).