

müssen, d. h. man wird das Phenolphthalein als Pulver durch Erwärmen in der concentrirteren Sodaaflösung, welche als Vorrath dienen soll, auflösen.

Hierbei sei auch darauf aufmerksam gemacht, dass das destillirte Wasser manchmal viel Kohlensäure enthält. Man sollte also zum Verdünnen der concentrirteren Sodaaflösung für die einzelnen Versuche nur solches destillirtes Wasser nehmen, welches gekocht und bei Abhaltung von Kohlensäure erkaltet worden war.

Zürich, 20. December 1888.

Mittheilung über Milchuntersuchungen aus dem städtischen Untersuchungsamt Cannstatt.

Von

Dr. J. N. Zeitler.

Kaum einem anderen Lebensmittel ist von den Vertretern der Chemie so viel Aufmerksamkeit zugewendet worden, wie der Milch, insbesondere der Kuhmilch. Nach meiner Ansicht, und ich glaube, dass dieselbe in Fachkreisen allgemein getheilt wird, ist das Thema „Milch“ noch lange nicht erschöpft, insbesondere kann die Zahl der Analysen von urkundlich abgemolkener Milch, sog. Stallproben, eine nie zu grosse werden. Dies veranlasste mich, auch die im hiesigen städtischen Untersuchungsamt im Laufe dieses Jahres ausgeführten Analysen von Stallproben der Öffentlichkeit zu übergeben und zwar um so mehr, als die hier erhaltenen Zahlen wesentliche Abweichungen von den im städtischen Untersuchungsamt Stuttgart (Repert. 4 S. 545) gefundenen zeigen. Ein besonderes Interesse bietet der Vergleich der von A. Klinger und der von mir hier gefundenen Zahlen auch deshalb, weil eine grosse Anzahl Milchverkäufer, welche die Milch nach Cannstatt liefern, auch solche nach Stuttgart verkaufen und Stuttgart und Cannstatt, wegen der Nähe ihrer Lagen, als zusammengehörig betrachtet werden können d. h. die Milch, welche nach beiden Städten geliefert wird, wird unter gleichen Verhältnissen gewonnen. Die hier untersuchten Stallproben stammen durchweg von 1 bis höchstens 3 Kühen. Das Futter der Thiere bestand im März und April theils ausschliesslich aus Dörrfutter, theils aus Dörrfutter und Rüben, während in den späteren Monaten nur Grünfutter gereicht werden konnte. Die Ernährung war in den

Monaten März und April, wegen des grossen Futtermangels, eine schlechte, in den übrigen Monaten eine gute zu nennen. Arbeit leisteten die Kühe, von denen die Stallproben No. 1 bis 14 stammen, zur kritischen Zeit keine, während diejenigen Thiere, von welchen die im April, Mai, Juni, Juli und August untersuchten Stallproben entnommen worden, fast alle zum Zug verwendet wurden. Von Racen, welchen die fraglichen Thiere angehören, sind die Allgäuer und Simmenthaler zu nennen, in den meisten Fällen aber sind es Kreuzungen aus den verschiedensten Racen und hier unter dem Namen „Landrace“ bekannt. Das Alter der Kühe ist das denkbarst verschiedene und selbst den Besitzern oft nicht genau bekannt.

Die Analysen der Milch wurden nach folgenden Verfahren ausgeführt:

Die spec. Gewichte sowohl der ganzen als der entrahmten Milch wurden mit einem mit dem Pienometer genau controlirten Quevenne-Müller'schen Lactodensimeter bei nahezu 15° nach 12 stündigem Stehen bestimmt. Es wurden auf diese Weise Differenzen in den spec. Gewichten, wie sie u. A. Hofmann durch sofortiges Wägen nach dem Melken und nach 12 stündigem Stehenlassen fand, vermieden. Der Unterschied in den Wägungen vor und nach dem Stehenlassen soll nach Hofmann 0,1 bis 2,3° nach Quevenne-Müller betragen haben.

Die Bestimmung des Fettes geschah durch Ausschütteln mit absolutem Äther. 10 cc bei 15° abgemessene und gewogene Milch wurden in einen in cc getheilten Cylinder gebracht, mit 2 cc Natronlauge von 1,42 spec. G., dann sofort mit 90 cc absolutem Äther versetzt und geschüttelt. Das Schütteln muss häufig geschehen und darf nicht zu lange auf einmal fortgesetzt werden, weil sonst eine Emulsion entsteht, welche eine strenge Scheidung der ätherischen Lösung von der wässerigen nur schwer mehr zulässt. Nach etwa 12 stündigem Stehen hat sich in der Regel die wässrige Lösung geklärt und ist alles Fett in die ätherische Lösung übergegangen. Man lässt nun das Äthervolumen ab, pipettirt einen entsprechenden Theil desselben in ein gewogenes Kölbchen, destillirt den Äther vollständig ab und trocknet im Wassertrockenschrank bis zur Gewichtsconstanz. Das gewogene Fett wird alsdann auf das ganze Äthervolumen und damit auf die in Arbeit genommene Milchmenge berechnet. Controlbestimmungen, welche nach Soxhlet ausgeführt wurden, stimmen, wie die in der nachstehenden Tabelle aufgeführten Zahlen zeigen für die Marktcontrolle hinreichend genau und liegt deshalb kein Grund vor, welcher der Anwendung der Methode im Wege stände. Als unerlässliche Bedingung für das Gelingen des vollständigen Ausschüttelns des Fettes der Milch mit Äther hat man gefunden:

1) die Verwendung einer Natronlauge von mindestens 1,4 spec. G. und

2) die Anwendung von absolutem Äther.

Nimmt man schwächere Natronlauge oder nicht absoluten Äther, so bekommt man Resultate, welche bei der einen Milch ganz gut mit den Resultaten

nach der Soxhlet'schen Extractionsmethode stimmen, bei der anderen bedeutend zu niedrig sind, was seinen Grund in der verschiedenen Beschaffenheit der Fettkügelchen haben mag. Ein nicht zu unterschätzender Vorzug des Verfahrens ist, dass eine grosse Anzahl Fettbestimmungen in verhältnissmässig kurzer Zeit neben einander ausgeführt werden können.

Die Trockensubstanzbestimmung geschah mit 10 cc gewogener Milch in mit Bimsstein gefüllten

Schälchen durch Verjagen des Wassers der Milch im Wassertrockenschrank bis zur Gewichtskonstanz. Hat man Eile, so kann man das Trocknen dadurch beschleunigen, dass man das Wasser zuerst auf einem gewöhnlichen Wasserbade verdampft und die Schälchen erst zum vollständigen Austrocknen der Trockensubstanz in den Trockenkasten bringt. Die Asche wurde durch Eindampfen und Einäschern der Milch über der Bunsen'schen Lampe ohne jeglichen Zusatz bestimmt. In der Asche wurde

| Laufde. Nr. | Tag der Entnahme der Stallprobe 1888 | Tageszeit der Probenahme | Spec. G. | | Fett durch Ausschüttung mit Ather in Proc. | Fett nach Soxhlet | Trockensubstanz in Proc. | Asche in 100 cc Milch mg | Phosphorsäure (P ₂ O ₅) in 100 cc Milch mg | Bemerkungen |
|-------------|--------------------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------|--|-------------------|--------------------------|--------------------------|---|---------------------------------------|
| | | | der ganzen Milch bei 15° | der entr. Milch bei 15° | | | | | | |
| 1 | 9. März | Morgen | 1,0311 | 1,0341 | 3,35 | 3,34 | 11,93 | 710 | 180 | |
| 2 | 10. - | - | 1,0303 | 1,0319 | 3,15 | 3,20 | 11,43 | 715 | 175 | |
| 3 | 23. - | - | 1,0275 | 1,0293 | 2,83 | 2,91 | 10,52 | 700 | 182 | Casein 2,05 Proc., Albumin 0,17 Proc. |
| 4 | - | - | 1,0278 | 1,0294 | 2,96 | 2,96 | 10,56 | 701 | 182 | Casein 2,08 Proc., Albumin 0,20 Proc. |
| 5 | - | - | 1,0309 | 1,0329 | 2,95 | 3,10 | 11,43 | 698 | 173 | |
| 6 | - | - | 1,0317 | 1,0324 | 3,77 | 3,91 | 12,15 | 705 | 183 | |
| 7 | - | - | 1,0306 | 1,0334 | 3,38 | 3,24 | 11,77 | 725 | 209 | |
| 8 | - | - | 1,0319 | 1,0342 | 3,40 | 3,58 | 12,39 | 685 | 193 | |
| 9 | - | - | 1,0294 | 1,0329 | 3,43 | 3,50 | 12,04 | 567 | 152 | |
| 10 | - | - | 1,0309 | 1,0341 | 3,66 | 3,76 | 12,43 | 680 | 197 | |
| 11 | - | - | 1,030 | 1,0310 | 3,20 | 3,12 | 11,55 | 745 | 193 | |
| 12 | - | - | 1,0302 | 1,0323 | 4,10 | 3,83 | 12,44 | 730 | 200 | |
| 13 | - | - | 1,0288 | 1,0302 | 4,70 | 4,66 | 13,00 | 715 | 186 | |
| 14 | - | - | 1,0312 | 1,0342 | 4,40 | 4,52 | 13,42 | 690 | 192 | |
| 15 | 7. April | Abend | 1,0333 | 1,0351 | 4,54 | 4,60 | 13,98 | 760 | 245 | |
| 16 | - | - | 1,0316 | 1,0323 | 3,55 | 3,66 | 12,10 | 754 | 215 | |
| 17 | - | - | 1,0306 | 1,0326 | 2,97 | 3,01 | 11,22 | 695 | 226 | |
| 18 | - | - | 1,0321 | 1,034 | 2,92 | 3,00 | 11,55 | 680 | 194 | |
| 19 | - | - | 1,0318 | 1,0341 | 3,24 | 3,13 | 12,05 | 715 | 204 | |
| 20 | - | - | 1,0335 | 1,0354 | 2,42 | 2,52 | 11,47 | 702 | 193 | |
| 21 | - | - | 1,0316 | 1,0336 | 3,56 | 3,70 | 12,34 | 726 | 236 | |
| 22 | - | - | 1,0310 | 1,0339 | 3,67 | 3,61 | 12,34 | 723 | 238 | |
| 23 | - | - | 1,034 | 1,035 | 4,43 | 4,43 | 13,89 | 745 | 185 | |
| 24 | 2. Mai | Morgen | 1,031 | 1,0322 | 3,49 | 3,60 | 11,92 | - | - | |
| 25 | - | - | 1,0322 | 1,033 | 4,03 | 4,06 | 13,40 | - | - | |
| 26 | - | - | 1,0317 | 1,0325 | 3,04 | 3,00 | 11,89 | - | - | |
| 27 | - | - | 1,0314 | 1,0324 | 2,70 | 2,55 | 11,31 | - | - | |
| 28 | - | - | 1,0306 | 1,0314 | 3,50 | 3,61 | 12,59 | - | - | |
| 29 | - | - | 1,0286 | 1,0294 | 3,00 | 3,12 | 11,54 | - | - | |
| 30 | - | - | 1,0296 | 1,0307 | 3,23 | 3,02 | 11,80 | - | - | |
| 31 | 16. Juni | Abend | 1,0309 | 1,0314 | 3,05 | 3,20 | 11,63 | - | - | |
| 32 | - | - | 1,0330 | 1,0344 | 3,86 | 4,00 | 13,06 | - | - | |
| 33 | - | - | 1,0299 | 1,0344 | 4,97 | 4,98 | 13,97 | - | - | |
| 34 | - | - | 1,0293 | 1,0326 | 4,50 | 4,60 | 13,50 | - | - | |
| 35 | - | - | 1,0299 | 1,0342 | 4,62 | 4,63 | 13,39 | - | - | |
| 36 | - | - | 1,0316 | 1,0342 | 3,59 | 3,71 | 12,40 | - | - | |
| 37 | - | - | 1,0320 | 1,0349 | 3,56 | 3,60 | 12,43 | - | - | |
| 38 | - | - | 1,0299 | 1,0326 | 3,40 | 3,50 | 11,66 | - | - | |
| 39 | - | - | 1,0302 | 1,0324 | 2,76 | 2,84 | 11,00 | - | - | |
| 40 | - | - | 1,0306 | 1,0332 | 3,57 | 3,48 | 12,60 | - | - | |
| 41 | - | - | 1,0289 | 1,0324 | 4,46 | 4,60 | 12,92 | - | - | |
| 42 | - | - | 1,0309 | 1,0331 | 3,43 | 3,50 | 12,16 | - | - | |
| 43 | - | - | 1,0289 | 1,0306 | 3,46 | 3,50 | 11,40 | - | - | |
| 44 | 28. Juli | - | 1,0291 | 1,032 | 4,06 | 4,00 | 12,27 | - | - | |
| 45 | - | - | 1,0299 | 1,032 | 3,88 | 3,90 | 12,33 | - | - | |
| 46 | - | - | 1,0299 | 1,0318 | 4,05 | 4,00 | 12,74 | - | - | |
| 47 | 11. Aug. | - | 1,0312 | 1,034 | 4,55 | 4,63 | 13,49 | - | - | |
| 48 | - | - | 1,0312 | 1,0349 | 4,38 | 4,20 | 13,31 | - | - | |
| 49 | - | - | 1,0314 | 1,0346 | 3,99 | 4,23 | 12,61 | - | - | |
| 50 | - | - | 1,0331 | geronnen | 2,63 | 2,52 | 11,52 | - | - | |
| 51 | - | - | 1,0317 | 1,033 | 3,77 | 3,65 | 12,64 | - | - | |
| 52 | - | - | 1,0313 | 1,0338 | 3,09 | 3,10 | 10,95 | - | - | |
| 53 | - | - | 1,031 | 1,0318 | 3,02 | 3,30 | 11,66 | - | - | |
| 54 | - | - | 1,031 | 1,0353 | 4,40 | 4,35 | 13,43 | - | - | |
| 55 | - | - | 1,030 | 1,032 | 4,77 | 4,81 | 13,53 | - | - | |
| 56 | - | - | 1,0333 | 1,0346 | 2,73 | 2,90 | 11,68 | - | - | |
| 57 | - | - | 1,0325 | 1,0358 | 3,92 | 4,01 | 13,07 | - | - | |

die Phosphorsäure nach dem Molybdänverfahren mit Uran titirt. Wenn ich im Allgemeinen die im städt. Untersuchungsamt Stuttgart in der oben erwähnten Arbeit angewandten Verfahren befolgte, so geschah dies hauptsächlich deshalb, weil ich dieselben zum Theil dort mit ausarbeitete und ferner ein Vergleich der einzelnen Zahlen am besten möglich ist, wenn sie nach denselben Verfahren erhalten worden sind. Einige durch die Erfahrung nöthig gewordenen Abänderungen liessen es mir für angezeigt erscheinen, die befolgten Methoden hier kurz anzuführen.

Nach den aus der vorstehenden Tabelle ersichtlichen Zahlen zeigen die einzelnen Bestandtheile folgende Grenzwerte:

| | | |
|---|------------------|---------|
| Spec. Gewicht der ganzen Milch b. 15° | 1,0275 bis 1,034 | |
| Spec. Gewicht der entrahmten Milch b. 15° | 1,0293 | 1,0358 |
| Fett durch Ausschütteln | 2,42 % | 4,97 % |
| Trockensubstanz | 10,52 % | 13,98 % |
| Asche in 100 cc Milch | 567 mg | 760 mg |
| Phosphorsäure in 100 cc Milch | 152 mg | 245 mg |

Wie ein Vergleich der vom Stuttgarter Untersuchungsamt veröffentlichten mit den im hiesigen Untersuchungsamt gefundenen Zahlen zeigt, liegen die Niedrigstwerthe der hier gefundenen Zahlen bei den meisten Bestandtheilen niedriger, so z. B. bei Trockensubstanz über 1 Proc., als die dort ermittelten. Klinger erhielt unter 89 Stallproben 11,6 Proc. als den niedrigsten Trockensubstanzgehalt, während ich unter 57 urkundlich abgemolkenen Proben 13 fand, welche weniger als 11,6 Proc. enthalten haben.

Was speciell die Proben 3 und 4 betrifft, die von derselben Kuh stammen und beide innerhalb 48 Stunden entnommen worden sind, so hatte das Melken im ersten Fall ein in der Entnahme von Stallproben erfahrener Polizeibeamter, im 2. Falle, da ich vermuthete, dass das erste Mal ein Betrug unterlaufen sei, derselbe Beamte und ich selbst überwacht, so dass absolut unverfälschte Milch vorlag.

Die fragliche Kuh wurde ausschliesslich mit Heu und Stroh, und zwar angeblich mit Heu und Stroh je zur Hälfte gefüttert, hatte vor 11 Wochen gekalbt und inzwischen 2 mal gerindert, ohne wieder aufgenommen zu haben. Das Thier hatte bereits 9 mal gekalbt und lieferte täglich bei 3 maligem Melken etwa 8 l Milch. Einer ausgesprochenen Race gehörte dasselbe nicht an, sondern ist angeblich aus den verschiedensten Kreuzungen hervorgegangen. Das Aussehen der Kuh war schlecht, doch war sie vollkommen gesund und leistete zur kritischen Zeit keine Arbeit.

Wäre in diesem Falle der Trockensubstanzgehalt 11 Proc., welcher bei manchen

Chemikern als der für Einzelmilch niedrigste gilt, genommen worden, so wäre der Besitzer der Kuh unfehlbar und ungerecht dem Strafrichter verfallen, und es geht für mich daraus die Lehre hervor, nie eine von nur 1 bis 5 Kühen stammende Milch, wenn dieselbe nicht ganz erheblich gefälscht ist, ohne Entnahme einer Stallprobe zu beanstanden.

Zum Schlusse dürfte es noch gestattet sein, einiges über die hiesige polizeiliche Milchkontrolle zu erwähnen. Im Allgemeinen wird die Milch hier beanstandet, wenn dieselbe bei 15° weniger als 29° wiegt, blau aussieht oder sonstige verdächtige Merkmale zeigt. Da die Erfahrung gelehrt hat, dass die Milchhändler ihre Milch, theils durch Zusatz von Wasser, theils von Wasser und abgerahmter Milch, theils durch theilweise Entrahmung und Zusatz von Wasser auf 29° stellen, so werden nicht selten auch von solcher Milch Proben entnommen, welche das vorgeschriebene Gewicht hat und nicht besonders auffallend blau aussieht. Dies Verfahren hat sehr gut gewirkt, da die Händler dadurch nie sicher sind, dass ihr Betrug trotz des vermeintlich richtigen Gewichts doch an den Tag kommt, wie dies thatsächlich auch schon öfter der Fall war.

Schwierig ist es bekanntlich bei Händlern, welche ihre Milch von einer grösseren Anzahl von Producenten beziehen, die Fälscher festzustellen. In solchen Fällen hat sich hier folgendes Verfahren vortrefflich bewährt.

Die von den auswärts wohnenden Händlern hieher gelieferte Milch wird auf dem Bahnhof von der Polizei in Empfang genommen und controlirt. Wird nun hierbei beanstandete Milch wirklich als gefälscht erfunden, so werden sog. Nach- und Stallproben entnommen, was in der Art geschieht, dass 2 Polizeibeamte sich möglichst unbemerkt an den betreffenden Ort in die Wohnung des Händlers begeben und hier abwarten, bis die Milch abgeliefert wird. Einer von den Polizeibedienten wiegt nun die Milch und behält von verdächtigen Proben etwa 0,5 l zurück, während der andere dafür sorgt, dass sich keine Person, welche das Haus des Händlers betreten hat, vor Beendigung der Untersuchung entfernt und dadurch andere, später erscheinende Lieferanten von der Ablieferung ihrer gefälschten Milch abhält. Auf diese Weise ist es stets gelungen, wenigstens die Hauptbetrüger herauszufinden und ihre Zahl hat bis jetzt nie unter 6 betragen. Am folgenden Tage werden alsdann Stallproben entnommen, und zwar wird dabei hauptsächlich auch darauf gesehen, dass das Melken zur üblichen Melkzeit geschieht und die Euter vollständig entleert werden.

Cannstatt, im November 1888.