

viel. Es scheint also oxydirte Gluconsäure Furfurol zu liefern, und dies wird dadurch bestätigt, dass, als wir 2 g gluconsaures Calcium mit 2 g Salpetersäure von 1,15 spec. Gew. 4 Stunden im Wasserbade erhitzt, dann eingedampft hatten und hierauf den Syrup mit Salzsäure destillirten, wir ebenfalls etwas Furfurol erhielten^{19).}

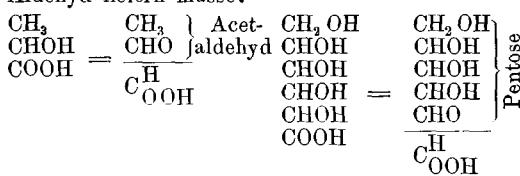
Es folgt aus dem Vorhergehenden, dass die beiden Oxydationsproducte der Glycosen, Gluconsäure²⁰⁾ und Glycoson, zwar Furfurol liefern, aber nur wenig, und dass von wohldefinirten Stoffen, welche als Oxydationsproducte der Glycosen bekannt sind, nur die Glucuronsäure beträchtliche Mengen Furfurol liefert.

Da nun aus Oxycellulosen, wie Cross und Bevan sowie auch Tromp de Haas und Tollens gefunden haben, erhebliche Mengen Furfurol entstehen, und da diese nicht die Phloroglucinsalzsäurereaction der Pentosen und der Glucuronsäure liefern, so scheint erwiesen, dass in den Oxycellulosen nicht die Pentosane und nicht die Glucuronsäure die Ursache der Furfurolbildung sind. Ebensowenig werden Glycoson und Gluconsäure die Ursache sein, weil diese Körper zu wenig Furfurol liefern.

Wohl aber können die Ursache der Furfurolbildung noch unbekannte Stoffe sein und zwar vielleicht die Körper, welche beim Oxydiren der Stärke entstanden sind, welche sehr leicht zersetzlich sind und eine violettblaue Reaction sowie ein nicht zwischen D und E, sondern auf D liegendes Spectralabsorptionsband liefern.

¹⁹⁾ Dieser Syrup gab mit dem Phloroglucin-Salzsäure-Reagens beim Erwärmen Röthung, aber keinen Absorptionsstreifen, es sind folglich keine Pentosen, wohl aber Spuren Salpetersäure gegenwärtig gewesen (s. Ann. Chem. 254, 330).

²⁰⁾ Es ist auffallend, dass die Gluconsäure beim Destilliren mit verdünnter Schwefelsäure nicht oder nur schwer Furfurol liefert, denn man sollte denken, dass die Gluconsäure nach Art anderer Oxsäuren, speciell der Milchsäure, unter Abgabe von Ameisensäure zerfallen und den nächst niederen Aldehyd liefern müsse:



Der aus der Gluconsäure entstehende Aldehyd müsste eine Pentose (d-Arabinose) sein, und diese dann unter Furfurolbildung weiter zerfallen.

Die Bestimmung des Milchzuckergehaltes der Milch, sowie des spezifischen Gewichtes des Milchserums, ein Beitrag zur Milchanalyse.

(Mittheilung aus der Kgl. Untersuchungsanstalt Erlangen.)

Von

Ed. von Raumer und Ed. Späth.

Die Milchanalyse hat seit Einführung der Formeln zur Berechnung des Gehaltes an Trockensubstanz aus dem spezifischen Gewichte der Milch und dem Fettgehalte, und seit der Vereinfachung der Bestimmung des Fettgehaltes durch die Methode von Gerber, welche sowohl die gewichtsanalytische Fettbestimmung als besonders die aräometrische Soxhlet'sche Methode zu verdrängen im Stande war, eine bedeutende Abkürzung erfahren. Es wird seitdem in den meisten Laboratorien nur die Bestimmung des spezifischen Gewichtes der Milch und des Fettes nach der erwähnten äusserst abgekürzten Methode ausgeführt und auf jede weitere Detail-Analyse verzichtet. Wir haben in unserem Laboratorium, soweit es die Zeit erlaubte, bisher immer die vollständige Analyse der Milch durchgeführt, d. h. ausser spezifischem Gewicht der Milch, Trockensubstanz und Fett auch das spezifische Gewicht des Milchserums sowie den Milchzuckergehalt ermittelt. Es geschah dies einerseits zur Controle der Genauigkeit der neueren Formeln, andererseits um ein statistisches Material zu sammeln, welches sichere Anhaltspunkte zur Beurtheilung bereits geronnener Milch liefern sollte. Nach unsren bisherigen Erfahrungen glauben wir den Zweck, den wir verfolgten, vollständig erreicht zu haben. Es ist für alle Laboratorien, deren Controle ein grösseres Gebiet umfasst, eine höchst missliche Thatsache, dass Milchproben, welche in der heissen Jahreszeit zur Untersuchung eingesandt werden, sehr oft in geronnenem Zustande eintreffen. In diesen Fällen ist eine zuverlässige Bestimmung des Gehaltes an Trockensubstanz und Fett nicht mehr möglich, da alle zu diesem Zwecke gemachten Vorschläge kein einwandfreies Resultat erzielen. Es kann daher eine Beurtheilung der Milch nur auf Grund des spezifischen Gewichtes des Milchserums sowie des Milchzuckergehaltes in diesen Fällen erfolgen. Die bisherigen Beobachtungen in dieser Richtung sind jedoch noch nicht zahlreich genug gewesen und waren auch die Methoden und Angaben auf diesem Gebiete noch so divergirend, dass eine Vervollkommenung sowie

die Bestimmung des Milchzuckergehaltes der Milch, sowie des spezifischen Gewichtes des Milchserums, ein Beitrag zur Milchanalyse.

kritische Sichtung sehr wünschenswerth erschien. Nach den bisher vorliegenden Beobachtungen sollte das specifische Gewicht des Milchserums nicht unter 1,0270 sinken. Klinger gibt dagegen an, dasselbe liege zwischen 1,0260 und 1,0317. Aus unseren Beobachtungen geht hervor, dass die Zahl 1,0270 etwas zu hoch gegriffen ist für die unterste Grenze. Es wurde in 74 Fällen bei Stallproben das specifische Gewicht des Serums sechsmal bei 1,0265 gefunden, ohne dass der Gehalt an Milchzucker hierbei auffallend niedrig gewesen wäre (Tabelle I). In einem Falle, bei welchem es sich der ganzen Analyse zufolge um eine abnorme Milch handelte, war das specifische Gewicht des Serums sogar zu 1,0235 gefunden worden. Es hatte die seitens der Polizei beanstandete Milchprobe das specifische Gewicht 1,0260. Der Gehalt an Fett betrug 2,9, an Trockensubstanz 9,8 Proc. Das spec. Gew. des Serums betrug 1,0235 und der Gehalt an Milchzucker 4,10 Proc. Die Stallprobe zeigte ebenfalls ein spec. Gew. von 1,0260, einen Fettgehalt von 1,90 und einen Gehalt an Trockensubstanz von 8,8 Proc. Das spec. Gew. des Serums sowie der Milchzuckergehalt waren gleich dem der Marktprobe. Solche Abnormitäten können vereinzelt vorkommen, geben jedoch keinen Anlass, von den beobachteten normalen Zahlen abzugeben, zumal es sich in diesem Falle nach dem Protokoll der Stallproben-Entnahme um eine Kuh handelte, die sich in sehr schlechtem Ernährungszustande befand.

Die bisher empfohlenen Methoden der Herstellung des Milchserums wurden in früheren Jahren in unserem Laboratorium sämmtlich geprüft und dabei folgendes Verfahren als das einfachste und sicherste befunden:

In ein Becherglas mit Glasstab von etwa 60 g Gewicht werden etwa 200 bis 250 cc Milch gegeben und das Gesamtgewicht auf einer Waage, welche noch 0,005 g mit Sicherheit zu wiegen gestattet, festgestellt. Nach Zugabe von etwa 2 cc 20 proc. Essigsäure wird das Becherglas im Wasserbade etwa $\frac{1}{2}$ Stunde erhitzt. Nach dem Erkalten füllt man auf der Waage zum ursprünglichen Gewichte mit Wasser auf, das man aus einer Pipette zutropfen lässt. Man rübt gut durch und giesst auf ein Faltenfilter. In den meisten Fällen laufen die ersten cc trüb durch's Filter und müssen daher nochmals zurückgegossen werden. Sollte das Serum auch dann nicht klar ablaufen, so kann eine abgewogene Menge des Filtrates auf's Neue erhitzt und unter Zusatz von etwas aufgeschämmtem Thonerdehydrat wieder mit

Wasser zum ursprünglichen Gewichte ergänzt werden. Das so erhaltene Serum ist unter allen Umständen völlig klar. Die Bestimmung des specifischen Gewichtes geschah in allen Fällen durch directe Wägung in einem 50 cc haltenden Pyknometer, da nur so Resultate erhalten werden, die absolut sicher bis in die vierte Decimale sind.

Ein Auffüllen der Milch nach dem Erhitzen zu dem ursprünglichen Gewichte ist unter allen Umständen absolut nötig, selbst wenn das Becherglas mit einer Uhrschale bedeckt war und die Dauer des Erhitzen abgekürzt wurde.

Nächst dem specifischen Gewichte des Serums gibt dessen Milchzuckergehalt einen werthvollen Anhaltspunkt zur Beurtheilung einer bereits geronnenen Milch. Die Bestimmung des Milchzuckers wird in diesem Falle in dem nach obiger Methode hergestellten Serum ausgeführt.

Verwendet man die Milch direct zu der Milchzuckerbestimmung, so versetzt man 25 cc derselben in einem 500 cc-Kolben mit etwa 400 cc Wasser, gibt 10 cc der Fehling'schen Kupferlösung (ohne Seignettesalz) zu und 3,9 bis 4,2 cc Normal-Kalilauge, füllt zu 500 cc mit Wasser auf, schüttelt gut durch und giesst durch ein Faltenfilter. Die Flüssigkeit darf nicht alkalisch reagiren, wohl aber etwas Kupfervitriol enthalten. Bei Verwendung des Serums verfährt man mit demselben ebenso wie mit der Milch direct. Zu der Zuckerbestimmung nach Soxhlet-Alliin (gewichtsanalytisch) werden 100 cc dieser Lösung verwendet. Der Zuckergehalt fällt bei Verwendung des Serums um 0,1 bis 0,2 Proc. höher aus als bei directer Bestimmung in der Milch. Bei Untersuchung geronnener Milch kann die Zuckerbestimmung natürlich nur im Serum vorgenommen werden und ist dann auch bei der Untersuchung der Stallprobe das Serum hierzu zu verwenden, da nur so richtige Vergleichs-Resultate erhalten werden können. Da wir nun bei der Bestimmung des Milchzuckers in Milchproben, welche geronnen ankamen, auch bei Stallproben des Öfteren auffallend niedrige Mengen Milchzucker fanden, stellten wir eine grössere Anzahl von Versuchen an, durch welche constatirt werden sollte, in welcher Zeit die Abnahme des specifischen Gewichtes des Milchserums sowie des Milchzuckergehaltes durch Sommergährung soweit fortschreitet, dass eine Beurtheilung der Milch auch nach dieser Methode nicht mehr möglich ist.

Es wurden zu diesem Zwecke in einem auf 15 bis 20°, dann 20 bis 25° und schliesslich 25 bis 30° temperirten Brut-

schrank je 6 Proben einer abgewogenen Menge Milch in mit Watte verschlossenen Glaskolben aufgestellt. In der frischen Milch, welcher diese Proben entnommen waren, wurde sofort das specifische Gewicht des Milchserums und im Serum der Gehalt an Milchzucker bestimmt. Nach 24 stündigem Stehen, sowie nach 48, nach 72, nach 96 und nach 144 Stunden wurden diese Bestimmungen wiederholt.

Die in der Tabelle II niedergelegten Untersuchungsresultate zeigen, dass das spec. Gewicht des Serums nach 24 stündigem Stehen der Milch sowohl bei niederer wie höherer Temperatur nur unwesentlich abnimmt; erst nach 48 und dann 72 Stunden

Tabelle I.

No.	Marktproben		Stallproben	
	Spec. Gewicht des Serums	Milchzucker-gehalt	Spec. Gewicht des Serums	Milchzucker-gehalt
1	1,0200	3,23	1,0289	4,92
2	1,0244	3,81	1,0286	4,50
3	1,0214	3,01	1,0309	4,83
4	1,0134	2,16	1,0305	4,78
5	1,0196	2,83	1,0276	4,50
6	1,0209	3,29	1,0284	4,84
7	1,0237	3,82	1,0295	5,13
8	1,0230	3,92	1,0275	4,61
9	1,0207	3,53	1,0265	4,31
10	1,0228	3,90	1,0290	4,70
11	1,0202	3,31	1,0288	4,86
12	1,0232	3,83	1,0303	5,16
13	1,0259	4,03	1,0277	4,51
14	1,0312	5,24	—	—
15	1,0173	2,79	1,0304	5,22
16	1,0189	3,15	1,0300	4,81
17	1,0234	3,34	1,0267	4,42
18	1,0239	3,50	1,0276	4,50
19	1,0250	3,94	1,0294	4,87
20	1,0242	4,03	1,0290	4,80
21	1,0208	3,44	1,0299	4,58
22	1,0227	3,77	1,0285	4,71
23	1,0151	1,95	1,0271	4,62
24	1,0196	3,62	1,0278	4,50
25	1,0265 *	4,51	1,0274	4,58
26	1,0205	3,21	1,0293	4,40
27	1,0204	3,64	1,0283	4,76
28	1,0209	3,41	1,0275	4,41
29	1,0246	3,88	1,0280	4,85
30	1,0220	3,52	1,0283	4,56
31	1,0261	4,51	1,0274	4,58
32	1,0222	3,38	1,0319	4,95
33	1,0241	3,94	1,0279	4,64
34	1,0249	3,91	1,0274	4,48
35	1,0232	3,60	1,0288	4,41
36	1,0281	4,86 (ab- gerahmt) 1,1 Fett	—	—
37	1,0226	3,92	1,0284	4,78
38	1,0238	3,50	1,0296	4,99
39	1,0246	3,60	1,0282	4,81
40	1,0258	3,90	1,0290	4,87
41	1,0204	3,36		
42	1,0199	3,41		
43	1,0105	1,49		
44	1,0150	1,58		

* Abgerahmt.

No.	Marktproben			Stallproben		
	Spec. Gewicht des Serums	Fettgehalt der Milch	Milchzucker-gehalt	Spec. Gewicht des Serums	Fettgehalt der Milch	Milchzucker-gehalt
45	1,0268	3,60 *	4,34	1,0300	3,9	4,73
46	1,0260	3,50 *	3,80	1,0337	—	5,80
47	1,0260	—	3,80	1,0300	—	4,80
48	1,0210	4,60 *	4,00	1,0265	4,30	5,22
49	1,0200	3,16 *	3,60	1,0275	3,12	5,05
50	1,0240	—	4,02	1,0280	—	4,90
51	1,0228	—	4,40	1,0266	—	4,80
52	1,0190	3,50 *	2,90	1,0290	3,60	4,60
53	1,0192	—	2,60	1,0290	—	4,63
54	1,0232	—	3,50	1,0290	—	4,95
55	1,0255	—	3,80	1,0295	—	5,18
56	1,0220	—	3,66	1,0290	—	4,50
57	1,0200	—	3,20	1,0270	—	4,80
58	1,0180	—	2,00	1,0290	—	5,10
59	1,0230	—	3,88	1,0300	—	5,06
60	1,0240	4,10 *	4,08	1,0300	4,13	5,38
61	1,0240	—	4,20	1,0316	—	4,99
62	1,0200	—	3,99	1,0282	—	5,30
63	1,0200	—	2,90	1,0285	—	4,58
64	1,0244	—	3,81	1,0303	—	4,72
65	1,0232	—	3,35	1,0286	—	4,48
66	1,0214	—	3,01	1,0309	—	4,83
67	1,0224	—	4,04	1,0290	—	5,24
68	1,0240	—	3,60	1,0270	—	4,25
69	1,0200	—	2,96	1,0270	—	4,25
70	1,0235	2,9 Fett, 9,8 Trocken- substanz	4,10	1,0235	1,9 Fett, 8,8 Trocken- substanz	4,10 4,10 [anormale Milch]
71	1,0245	3,4 Fett	3,99	1,0290	4,03 Fett	5,03
72	1,0235	3,7	4,22	1,0310	4,20	5,21
73	1,0237	—	3,82	1,0284	—	4,84
74	1,0209	—	3,29	1,0295	—	5,13
75	1,0230	2,7	3,92	1,0275	3,1	4,61
76	1,0207	2,5	3,53	1,0265	2,9	4,31
77	1,0200	3,6	3,60	—	4,0	4,50
78	1,0250	3,8 *	3,60	1,0300	3,5	4,60
79	1,0240	—	3,88	1,0265	—	4,81

* Gewässerter Rahm (Oberes — Sahne).

tritt eine erhebliche Verminderung des spec. Gewichtes ein. Der Zuckergehalt des Serums nimmt oft nach 24 stündigem Stehen der Milch schon merklich ab und geht diese Abnahme mit der Steigerung der Temperatur Hand in Hand. Nach weiterem 24 stündigen Stehen der Milch ist eine ganz bedeutende Verminderung des Zuckergehaltes zu constatiren. Dagegen muss die Abnahme des Zuckergehaltes nach weiterem 24 stündigen Stehen im Vergleiche zu der Abnahme in den ersten 48 Stunden im Brutschrank bei verschiedenen Temperaturen als eine geringere und bei den verschiedenen Temperaturen sich gleichbleibende bezeichnet werden.

Nach 144 Stunden ist das specifische Gewicht des Serums bedeutend zurückgegangen, während der Milchzucker kaum mehr als die Hälfte des ursprünglichen Gehaltes zeigt.

Die vierte Versuchsreihe wurde zu dem Zwecke angestellt, um die Unterschiede

kennen zu lernen, welche sich bei der Bestimmung des Milchzuckergehaltes direct in der frischen Milch und im Serum, das aus der frischen Milch gewonnen wurde, ergeben. Die Schwankungen sind nicht immer gleich. Im Allgemeinen, kann man sagen, wird der Milchzuckergehalt im Serum um 0,1 bis 0,2 Proc. höher gefunden als in der Milch. Es lässt sich jedoch aus dem Milchzuckergehalt des Serums der ursprünglichen Milch, wenn der Gehalt derselben an Gesamt-trockensubstanz bekannt ist, leicht berechnen.

Um die Abnahme des spec. Gewichtes des Serums und des Zuckers nach 24 Stunden bei einer Durchschnittstemperatur von 17,5° C., welche bei Untersuchungen sowie Lagerung von Milch am häufigsten vorkommen dürfte, kennen zu lernen, wurden zwei Milchproben von hohem und mittlerem Milchzuckergehalt bei genannter Temperatur aufbewahrt. Die Resultate der Tabelle II, fünfte Versuchsreihe, zeigen, dass, wie oben erwähnt, das spec. Gewicht des Serums sich nur unwesentlich verändert, während der Gehalt an Milchzucker von 0,1 bis über 0,22 Proc. schon in dieser kurzen Zeit abnehmen kann. Die Zuckerbestimmungen wurden nach der gewichtsanalytischen Methode von Soxhlet-Allihn ausgeführt.

Tabelle II.

Spec. Gewicht des Serums	Zuckergehalt im Serum
I. Versuchsreihe. Temperatur 15 bis 20° C. (17,5° C.)	
der frischen Milch	4,60 Proc.
nach 24 Stunden	4,48
- 48	3,82
- 72	3,75
- 96	3,508
- 144	2,924
II. Versuchsreihe. Temperatur 20 bis 25° C.	
der frischen Milch	4,22 Proc.
nach 24 Stunden	4,05
- 48	3,45
- 72	3,28
- 96	3,06
- 144	2,46
III. Versuchsreihe. Temperatur 25 bis 30° C.	
Die zur Untersuchung verwendete Milch war gewässert.	
der frischen Milch	3,77 Proc.
nach 24 Stunden	3,57
- 48	2,90
- 72	2,64
- 96	2,33
- 144	1,67

IV. Versuchsreihe.

Die Bestimmung des Milchzuckers erfolgte sowohl in der Milch direct, wie auch im abgeschiedenen Serum. Die zur Untersuchung verwendete Milch war gewässert.

	Zucker in der frischen Milch	Zucker im Serum
I	3,69 Proc.	3,77 Proc.
II	4,40	4,60
III	4,10	4,22
IV	5,18	5,38
V	5,34	5,50
VI	4,21	4,36

V. Versuchsreihe. Temperatur 17,5° C.

	Spec. Gewicht des Serums	Zuckergehalt im Serum
I	{ der frischen Milch 1,0306 nach 24 Stunden 1,0302	{ 5,39 Proc. 5,13
II	{ der frischen Milch 1,02856 nach 24 Stunden 1,02812	{ 4,68 4,55

[Schluss folgt.]

Elektrochemie.

Metallisirverfahren. Während nach dem bisherigen Herstellungsverfahren von galvanoplastischen Formen aus formbarem Stoff mit Wachs, Guttapercha oder dergl., erst nach dem Abformen mit aufgestäubtem Metall- bez. Graphitpulver leitend gemacht werden, erfolgt nach L. Boudreaux (D.R.P. No. 84 235) das Leitendmachen der Oberfläche der Formplatten vor dem Abformen. Man behandelt die Formplatten vor dem Aufstäuben des Bronzepulvers mit einem Lösungsmittel oder macht sie durch Erwämen klebrig. Unter diesen Umständen haftet das Pulver sehr fest auf der Masse, so dass letztere behufs Formung gepresst werden kann, ohne dass sich hierdurch das Metallpulver wieder ablöst.

Entzinnungsverfahren. Nach E. Kotzur (D.R.P. No. 84 776) leiden die derzeitigen elektrolytischen Methoden zur Entzinnung von Weissblechabfällen an dem Übelstand, dass die Elektrolyte sehr schnell unbrauchbar werden. Die Säuren (Schwefelsäure und Salzsäure) sättigen sich sehr rasch mit Eisen, verursachen dann hohe Spannungen in den Bädern, lösen an der Anode das Zinn nicht mehr oder nur mangelhaft und bewirken an der Kathode den Niederschlag unreinen Zinns, indem sich basische Salze absetzen oder bei höherer Stromdichte gar Eisen mit ausfällt. Man muss daher die Elektrolyte regelmässig abstoßen und durch häufige Zugabe frischer Säure die Bäder in Ordnung halten.

Noch grösser sind die Übelstände beim Arbeiten mit alkalischen Lösungen. Diese Elektrolyte enthalten stets neben kaustischem Alkali entweder von Anfang an zugesetztes zinnsaures Natrium oder solches, welches sich im Lauf der Stromarbeit gebildet hat. Durch die Einwirkung der Kohlensäure der