

dem ganz anders liegenden Falle der Sulfitstoff-Fabrikation sehr häufig mehr als aufwiegen werden. In anderen Worten: man kann dem Sulfitstoff-Fabrikanten auch heut noch ratzen, sein Schwefeldioxyd aus Schwefel zu bereiten, aber mit vollkommenen Apparaten und vor allem unter viel besserer chemischer Überwachung des Betriebes, als sie vielerorts noch angetroffen werden.

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.

[Schluss von S. 49.]

Im Anschlusse an die vorstehende Arbeit versuchten wir neuerdings die Milchzuckerbestimmung in der Milch auf polarimetrischem Wege vorzunehmen, da durch eine derartige Bestimmung schon eine bedeutende Zeiterparniss im Gegensatze zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Milchzuckers erreicht würde.

Über die Bestimmung des Milchzuckers in der Milch auf physikalischem Wege sind von Seite verschiedener Forscher auch verschiedene Methoden in Anwendung gebracht worden, die zum Theil oder meistens als Endresultat ergeben haben, dass eine derartige Bestimmung doch nicht dieselben Resultate lieferte, wie das gewichtsanalytische Verfahren, mithin nicht brauchbar erschien. Die Methoden, welche zur Bestimmung des Milchzuckers auf physikalischem Wege bisher in Anwendung kamen, sind nach den uns bekannten Arbeiten folgende:

M. Schmöger (Centralbl. Agric. chem. 1885, 130) schlug verschiedene Wege ein, um eine völlig klare, nicht zu verdünnte Lösung, welche im Polarisationsapparate untersucht werden konnte, zu erhalten. Er verwendete zunächst die Hoppe-Seyler'sche Methode, nach welcher 50 cc Milch mit 25 cc Bleizuckerlösung gekocht, zu 100 cc aufgefüllt und filtrirt werden. Schmöger setzte vor dem Auffüllen nur noch 5 cc einer 10 proc. Alaunlösung zu und brachte das Volumen des Niederschlages in Rechnung; weiter benutzte Schmöger eine Methode, nach welcher 500 cc der aus der Milch durch Coaguliren mit Essigsäure erhaltenen Molke mit 3 bis 4 cc Bleiessig von 1,2 spec.

Gew. zum Kochen erhitzt wurden; nach dem Auffüllen zum ursprünglichen Gewichte wurdefiltrirt und polarisiert; endlich wurden bei weiteren Versuchen 50 cc der, wie oben beschrieben, erhaltenen Molke mit 5 cc Phosphorwolframsäure versetzt und filtrirt. Die auf diese Weise erhaltenen Flüssigkeiten gaben beim Polarisieren Resultate, welche zwar annähernd, aber nicht ganz unter sich und dann ebenso wenig auch mit den durch gewichtsanalytische Analyse erhaltenen Resultaten übereinstimmten.

W. Wieley (Ber. 18, Ref. 127) fällt die Albuminkörper der Milch mit einer Lösung von Mercurinitrat in Salpetersäure oder von Quecksilberjodid in Essigsäure und polarisiert die filtrirte Lösung; die Resultate sollen sehr gut mit den durch Eindampfen der Milch und Extraction des Zuckers mit Alkohol erhaltenen übereinstimmen.

J. Knowles und J. A. Wilson (Chem. N. 63, 291) wenden je 2 Methoden zur polarimetrischen Bestimmung an; nach der einen werden 70 cc Milch mit 5 cc Bleiessig versetzt und nach dem Umschütteln auf 100 cc verdünnt, filtrirt und polarisiert. Nach der anderen Methode wird die Milch (50 cc) mit 2,5 cc Bleiacetat und 1 cc Quecksilbernitrat versetzt, auf 57 cc verdünnt und polarisiert. Diese Bestimmungen wurden mit der gewichtsanalytischen, die auch nach 2 Methoden vorgenommen war, verglichen; die nach den beiden polarimetrischen Methoden erhaltenen Resultate stimmten zwar unter sich überein, dagegen nicht mit den gewichtsanalytischen, die auch unter sich, je nachdem nach der einen oder anderen Methode gearbeitet wurde, ziemlich abweichende Resultate ergeben haben.

Auch noch andere Fällungsmittel wurden in Anwendung gebracht, so Metaphosphorsäure von Denigès (Journ. pharm. V 27, 413) und von Bigelow und Mac-Elroy (Chem. Centralbl. 1894, 306), Quecksilberjodid und Thonerdehydrat von den letztgenannten.

Nach Wieley (Am. chem. 6, 289) soll man die Klärung mit Bleiessig womöglich ganz vermeiden, da häufig Milchzucker mit niedrigeren wird, weiter kann auch nach Richmond (d. Z. 1893, 214) längeres Erwärmen mit Bleiessig zu Fehlern führen, um so mehr, als hierdurch schon die Drehung rein wässriger Milchzuckerlösungen vermindert wurde.

Was nun die Methode der polarimetrischen Milchzuckerbestimmung anlangt, die sich in verschiedenen selbst neueren Lehrbüchern findet, nach welcher 50 cc Milch mit 25 cc basisch essigsaurer Bleilösung zum

Kochen erhitzt und nach dem Erkalten mit Wasser auf 100 cc aufgefüllt und dann polarisiert werden sollen, so ist dieselbe völlig unbrauchbar, da hierbei grössere Mengen Milchzucker durch das Erhitzen mit der basischen Bleilösung zerstört werden. Wir haben Bestimmungen des Milchzuckers in der frischen Milch, wie auch im Serum vorgenommen und zwar wurden folgende Wege behufs polarimetrischer Bestimmung des Zuckers eingeschlagen. Zum Vergleiche wurden Zuckerbestimmungen auf gewichtsanalytischem Wege ausgeführt.

I. In erster Linie wurde die Fällung mit Bleiessig versucht; 50 cc der frischen Milch wurden direct mit 10 cc Bleiessig versetzt, auf 100 cc aufgefüllt, filtrirt und polarisiert.

II. 50 cc frischer Milch wurden in einem dünnen, 100 cc fassenden Messkölbchen zum Kochen erhitzt und nach dem Abkühlen auf 17,5° mit 10 cc Bleiessig versetzt; es wurde mit Wasser auf 100 cc aufgefüllt, filtrirt und das Filtrat im 200 mm-Rohr polarisiert. Es wird hier wie bei I eine vollkommen wasserhelle, schnell filtrirende Flüssigkeit erhalten.

III. Die gleiche Milch wurde nach der in den Lehrbüchern angegebenen oben erwähnten Methode behandelt, es wurden also 50 cc Milch mit 25 cc basisch essigsaurer Bleilösung gekocht, dann filtrirt. Wie jedoch vorauszusehen war, war das Filtrat bei dieser barbarischen Behandlung des Zuckers vollkommen dunkelbraun gefärbt und war an eine Polarisation gar nicht zu denken. Es wurde, blos um zu erfahren, wieviel Zucker zerstört wird, der Versuch in der Weise wiederholt, dass die Erwärmung im Wasserbade vorgenommen wurde; allein auch hierbei wurde die Flüssigkeit bald gefärbt und konnte das Filtrat nur polarisiert werden, nachdem es noch eine Behandlung mit Thierkohle erfahren hatte. Es scheint bei der Aufnahme dieser Methode in Lehrbücher ein Fehler unterlaufen zu sein, indem statt der alkalischen Bleilösung eine neutrale zur Anwendung hätte empfohlen werden müssen, nachdem einmal ein Kochen der Milch mit der Bleilösung verlangt wird. Es werden die betreffenden Verfasser der verschiedenen Lehrbücher bei der Aufnahme dieser polarimetrischen Methode die Hoppe-Seyler'sche, nach welcher das neutrale Bleiacetat Verwendung findet, im Auge gehabt haben; denn es ist ja sofort erklärlich, dass bei Anwendung dieser Methode ganz bedeutende Zuckermengen zerstört werden, wie auch die Versuche beweisen.

IV. Zum Vergleiche wurde die Bestimmung des Milchzuckers in der Milch gewichtsanalytisch nach der Soxhlet-Allihn'schen Methode ausgeführt.

In folgender Tabelle finden sich die nach den genannten 4 Methoden ausgeführten Bestimmungen bez. deren Resultate angegeben.

| | Verfahren | | | |
|-----|-------------------|------|------|--------------------------|
| | I | II | III | IV Gewichtsanalytisch |
| | Milchzucker Proc. | | | |
| I | 5,06 | 5,40 | 3,10 | 5,34 |
| II | 5,06 | 5,20 | 3,90 | 5,18 |
| III | 5,10 | 5,23 | 3,40 | 5,23 |
| IV | 2,52 | 2,60 | 1,40 | 2,61 |
| V | — | 3,66 | — | 3,62 |
| VI | — | 3,66 | — | 3,53 |

war
gewässerte
Milch

Wie aus den Resultaten zu ersehen ist, wird bei Anwendung der zuletzt genannten polarimetrischen Methode fast die Hälfte des Milchzuckers zerstört; dagegen zeigen die nach Methode II gewonnenen Resultate mit den gewichtsanalytischen sehr gute Übereinstimmung. Wir können daher die Befürchtungen und die Meinung von Wieleys, dass durch eine Klärung mit Bleiessig Milchzucker mit niedrigeren wird und somit zu wenig Milchzucker gefunden wird, nicht theilen, nachdem auch noch Versuche, mit reiner Milchzuckerlösung ausgeführt, die wirklich vorhandene Milchzuckermenge ganz und vollständig finden liessen. Dagegen bestätigen sich die Befürchtungen Richmonds vollständig. Die Resultate, nach der geschilderten I. Methode erhalten, durch Fällen der Milch direct mit Bleiessig ohne vorheriges Erhitzen derselben und Abkühlen, fallen zu niedrig aus; es findet diese Erscheinung jedenfalls dadurch ihre Erklärung, dass der in der Milch gelöste Zucker Halbrotation zeigt, welche Erscheinung erst durch längeres Stehen der Milch oder durch das Erhitzen aufgehoben wird. Weiter wurde eine Reihe von Zuckerbestimmungen der Milch im Serum vorgenommen; hier ist ein nochmaliges Erhitzen des Serums, das, wie oben ausführlich erwähnt, herzustellen ist, unnötig und kann das Serum direct zur Zuckerbestimmung Verwendung finden. Wir schlügen folgenden Weg ein:

100 cc des Serums werden mit 10 cc Bleiessig versetzt, das Ganze gut umgeschüttelt, filtrirt und das Filtrat im 220 mm-Rohr polarisiert. Die Resultate wurden durch die nach der gewichtsanalytischen Methode gewonnenen controlirt; zu letzteren wurde gleichfalls das Serum verwendet, dieses durch Kupferlösung und Kalilauge völlig gereinigt und, wie schon angegeben, verfahren:

| | Zucker im Serum gewichts-analytisch nach Soxhlet Proc. | Zucker im Serum polarisiert Proc. |
|------|---|--------------------------------------|
| I | 4,48 | 4,40 |
| II* | 3,75 | 3,75 |
| III* | 3,51 | 3,45 |
| IV* | 2,92 | 2,86 |
| V | 5,56 | 5,54 |
| VI | 5,40 | 5,39 |
| VII | 5,10 | 5,00 |
| VIII | 4,36 | 4,38 |
| IX | 4,79 | 4,80 |
| X | 5,00 | 5,10 |

* II, III, IV waren gewässert.

Auch hier herrscht, wie die Resultate, die wir erhalten haben, zeigen, gute Übereinstimmung zwischen den nach beiden Richtungen hin vorgenommenen Versuchen und es hätte die polarimetrische Methode als eine viel weniger zeitraubende empfohlen werden können, wenn nicht Milchproben vorkämen, bei welchen eben die polarimetrische Prüfung wesentlich andere, höhere Resultate ergibt als die gewichtsanalytische. Wie die nachstehenden Resultate zeigen, finden sich Milchproben vor, bei denen aus der beobachteten Rechtsdrehung sich ein bedeutend höherer Milchzuckergehalt berechnet, als dies die vorgenommene Bestimmung nach der gewichtsanalytischen Methode ergibt. Die Polarisation wurde nach der oben angegebenen Methode II in der Milch direct ausgeführt; auch im Serum wurden Bestimmungen vorgenommen.

| | Zucker gewichts-analytisch bestimmt Proc. | Durch Polarisation berechneter Zucker Proc. |
|------|--|--|
| I | 3,62 | 4,0 |
| II | 3,46 | 3,76 |
| III | 4,34 | 4,83 |
| IV | 4,61 | 5,0 |
| V | 4,81 | 5,06 |
| VI | 5,37 | 5,83 |
| VII | 4,70 | 5,01 |
| VIII | 3,66 | 3,76 |
| IX | 5,36 | 5,93 |
| X | 5,30 | 5,80 |
| XI | 4,94 | 5,10 |

Dass nicht etwa das noch in der Lösung vorhandene Blei einen Einfluss auf das Resultat ausübt, wird schon dadurch bewiesen, dass ja in dem grösseren Theile der von uns untersuchten Milchproben eine ganz gute Übereinstimmung in den durch polarimetrische und gewichtsanalytische Untersuchung erhaltenen Resultaten herrscht. Gleichwohl haben wir auch noch Versuche mit einer reinen, genau 1 proc. Milchzuckerlösung angestellt. Diese Milchzuckerlösung (5 : 500) wurde erst im Wasserbade eine Stunde erhitzt, dann wieder abgekühlt und nun direct eine Polarisation vorgenommen; dieselbe ergab 0,98 bis 1,0 Proc. Milchzucker. Ferner wurden 50 cc dieser Milchzuckerlösung mit einigen cc Bleiessig und etwas

Thonerdehydratmischung versetzt, auf 100 cc aufgefüllt und das Filtrat polarisiert. Wir erhielten wieder 0,98 Proc. Milchzucker.

Es muss deshalb die bei verschiedenen Milchproben gefundene höhere Rechtsdrehung durch einen anderen in der Milch vorkommenden, die Polarisationsebene beeinflussten Körper, der auf Fehling'sche Lösung, wenigstens direct, nicht einwirkt, bedingt sein. Dass solche dextrinartige Kohlehydrate in der Milch vorkommen können, ist nicht neu, dass durch dieses Auftreten aber die polarimetrische Bestimmung des Milchzuckers unmöglich gemacht wird, dürfte hier zuerst constatirt sein. Ritthausen (Journ. prakt. [2] 15, 348) erwähnt, dass in der Milch ein von Milchzucker verschiedenes Kohlehydrat vorkomme; er konnte nur ganz geringe Mengen dieses anderen Körpers isoliren und durch einige Reactionen beweisen, dass die Substanz eben nicht identisch ist mit Milchzucker, sondern dass dieselbe mehr Ähnlichkeit mit dem Dexrin als mit dem Milchzucker hat. M. Schmöger (Centrbl. Agric. 1885, 129) glaubt auch, dass man zur Erklärung der Differenzen in der Zuckerbestimmung die Existenz eines anderen Kohlehydrates als Milchzucker in der Milch annehmen müsse. H. A. Landwehr (Ber. 19, Ref. 259) glaubt nun, dass die von Ritthausen in der Milch als dextrinartig angegebene Substanz thierisches Gummi sei. Wir werden uns noch eingehender mit der Erforschung dieses Körpers und seines Vorkommens beschäftigen; immerhin ist es aber sehr auffallend, dass nach unseren gemachten Untersuchungen dieser Körper eben nicht in jeder Milch vorkommt, oder dass er wenigstens nicht in jeder Milch in solcher Menge vorhanden ist, dass bei der polarimetrischen Prüfung eine grössere Rechtsdrehung gefunden wird, als dem quantitativ gefundenen Milchzucker entspricht.

Es scheint hier also ein dextrinartiger Körper vorzuliegen, da schon Ritthausen, der, wie erwähnt, geringe Mengen dieses Körpers zur Verfügung hatte, fand, dass sich derselbe in Wasser leicht auflöste, dass die Lösung nach dem Kochen mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure Fehling'sche Lösung reducirt, dass Alkohol aus der wässerigen Lösung Flocken ausscheidet, und dass beim Verdunsten ein gummiartiger klebriger Rückstand bleibt. Bereits M. Schmöger hat am Schlusse seiner mehrfach erwähnten Arbeit angegeben, besonders das Kolostrum würde auf die Existenz dieses anderen Körpers (Kohlehydrates) zu untersuchen sein. Krüger gibt in einer Arbeit über die Zusammensetzung des Kuhkolostrums (Molkereiz.

1892, 16) an, dass er im Kolostrum mehrere die Fehling'sche Lösung reducirende und die Polarisationsebene drehende Kohlehydrate gefunden habe. Unter Bezugnahme auf diese Mittheilungen und Thatsachen und dann mit Rücksicht auf die von uns erhaltenen Untersuchungsergebnisse, dass ein grösserer Theil der von uns geprüften Milchproben diesen anderen, die Polarisationsebene beeinflussten Körper nicht oder höchstens in nicht in Betracht kommender Menge enthält, dürfte vielleicht die Vermuthung gerechtfertigt sein, dass diejenigen Milchproben, welche diesen Körper in grösserer Menge enthalten, möglicherweise von ganz neumelkenden Kühen stammen, dass also dieser andere rechtsdrehende Körper mit dem Fortschreiten der Lactationsperiode nach dem Kalben allmählich wieder verschwindet.

Wir werden zur definitiven Klärung dieser Frage weitere Untersuchungen in dieser Richtung ausführen.

Die aus den angeführten Untersuchungen gewonnenen Resultate berechtigen zur Aufstellung folgender Sätze.

Das specifische Gewicht eines normalen Milchserums schwankt zwischen 1,0260 und 1,0330. Der Gehalt an Milchzucker bewegt sich zwischen 4,25 und 5,20 Proc. für Milch direct. Wird die Zuckerbestimmung in dem abgeschiedenen Milchserum vorgenommen, so ist der Gehalt um 0,1 bis 0,2 Proc. höher als in der dazugehörigen Milch.

Gelangt eine geronnene Milch zur Untersuchung, so kann ein eventueller Wasserzusatz nur durch Vergleichung mit den Untersuchungsergebnissen der entsprechenden Stallprobe constatirt werden, indem in beiden Proben das specifische Gewicht, sowie der Zuckergehalt des Serums bestimmt wird. Es ist auch bei geronnener Milch auf diese Weise die Bestimmung der Höhe des Wasserzusatzes leicht möglich.

In jedem Falle muss bei der Untersuchung einer im geronnenen Zustande eingelaufenen Milchprobe constatirt werden, wie lange die Probe bereits unterwegs war. Nach länger als 24 stündigem Stehen kann der Wasserzusatz in einer geronnenen Milch mit Sicherheit nicht mehr constatirt werden.

Die Bestimmung des Milchzuckers auf polarimetrischem Wege ist unzulässig, da die so gewonnenen Resultate mit den auf gewichtsanalytischem Wege erhaltenen Zahlen in vielen Fällen nicht übereinstimmen, indem ein dextrinartiger Körper die durch Polarisation gewonnenen Zahlen beeinflusst.

Zählapparat für Rollröhrenkulturen.

Von

Fr. Mallmann.

Der Wunsch, bei den Rollröhrenkulturen die gleiche Objectivität, wie beim Zählen der Plattenkulturen zu ermöglichen, veranlasste mich zu Versuchen, welche folgende Vorrichtung als Ergebniss hatten.

Ein Cylinder, welcher in jeder beliebigen Weite, zu allen Reagensgläsern passend, gewählt werden kann, ist durch mehrere Längsstreifen, sowie eine Spirallinie in Felder von 1 qc eingeteilt. Das zum Zählen fertige Rollröhren wird mittels eines Papier- oder Korkstreifens in den Apparat eingeklemmt und gestatten die spiraling auf einander folgenden Felder ein bequemes Zählen aller Colonien.

Die Firma Ehrhardt & Metzger in Darmstadt fertigt diese Zählapparate nach meinem Modell an.

Elektrochemie.

Elektrodenplatten für elektrische Sammler. Nach G. Holub und A. Duffek (D.R.P. No. 83 858) werden kugelförmig gestaltete Massekörper in bekannter Weise übereinander in eine Giessform geschüttet und mit Blei umgossen. Die auf diese Weise erhaltenen Platten werden nun auf beiden Seiten so weit abgehobelt oder abgefräst, dass die wirksame Masse mit einem möglichst grossen Querschnitt zum Vorschein kommt.

Poröse Zelle mit Schutzleisten für die Lösungs-Elektrode. Nach V. Jeanty (D.R.P. No. 83 857) wird die Zelle an den gegenüberstehenden Innenwandungen mit Isolirstäbchen versehen. Dadurch sollen Theile der eingetauchten Elektrode längere Zeit hindurch vor Verfall geschützt bleiben, so dass sie für den früher der Zersetzung ausgesetzten Theil der Elektrode als Tragerippen dienen.

Elektrolyse. Nach W. Bein (D.R.P. No. 84 547) bleiben die bei der Elektrolyse einer leitenden Lösung entstehenden Zersetzungsproducte, wenn man Diaphragmen ausschliesst, nur so lange der Strom hindurchgeht, in der Nähe der Elektroden, wofür man durch passende Anordnung der letzteren Sorge dafür trägt, dass nicht etwa durch das grössere oder geringere specifische