

Klasse	Stein plus Wasser g	Absor- biertes Wasser g	Porosität Vol.-Proz.	Volum cem	100. V g
6	92,55	11,85	27,4	43,3	53,6
8	94,35	12,60	28,6	44,1	53,9
10	93,90	12,85	29,9	43,7	53,9
14	93,40	12,70	29,2	43,5	53,9
18	92,90	12,40	28,7	43,3	53,8
20	92,35	11,90	27,8	42,8	53,2
40	91,50	11,95	28,1	42,5	53,4
60	90,90	12,05	28,8	41,8	53,0
80	90,60	12,00	28,6	42,0	53,4
100	87,95	11,05	25,6	39,4	50,6

Die Porosität und das Raumgewicht bez. der Gewichtsraum sind auch bei den auf Segerkegel 9 erhitzten Steinchen unter sich nur wenig verschieden bez. gleich groß.

Gleiche qualitative und quantitative Zusammensetzung der zu den Massen verwendeten Materialien vorausgesetzt, läßt sich das Resultat meiner Untersuchungen in folgenden Sätzen zusammenfassen:

1. Der Wassergehalt handrechter Massen, deren Schwindung beim Trocknen, Verglühen und Garbrennen wird wesentlich durch die Korngröße der als Magermittel verwendeten Sandklassen bedingt.
2. Je feiner das Korn des Magermittels ist, desto mehr Wasser nimmt die daraus hergestellte Masse auf, desto weniger plastisch erscheint die Masse beim Verformen, desto mehr schwinden die daraus bereiteten Steine beim Trocknen und Brennen.
3. Die Massen aller Klassen geben beim Brennen Steine, die sich in Bezug auf Raumgewicht und Porosität nicht sehr merklich unterscheiden.
4. Die Wasserdurchlässigkeit der Steine steht in direktem Verhältnis zur Größe der zu den Steinen verwendeten Sandkörner. Je größer das Korn ist, desto durchlässiger sind auch die daraus hergestellten Steine, je feiner, desto mehr Widerstand setzen sie dem Durchgang von Wasser (und Gasen bez. Dämpfen) entgegen.

Der Nachweis einer Erhitzung der Milch.

(Mitteilung aus dem Milchwirtschaftlichen Institut Hameln.)

Von Dr. M. Siegfeld.

Die Frage des Nachweises einer Erhitzung der Milch durch chemische Mittel hält seit geraumer Zeit das Interesse der beteiligten Kreise wach. Das ist in Anbetracht ihrer Wichtigkeit nicht nur für den Chemiker, sondern auch für den Hygieniker, den Arzt, den Landwirt, den Molkereifachmann nicht zu verwundern. Daher ist auch die Literatur darüber außerordentlich umfangreich geworden, alle möglichen Mittel zum Nachweis der Erhitzung sind vorgeschlagen worden, sodaß es für jemand, der beginnt sich mit diesem Gegenstand zu befassen, schwierig wird, einen klaren Überblick über das ganze Gebiet zu gewinnen, vor allem zu wissen, ob jedes der vorgeschlagenen Mittel auch seinem Zwecke zu entsprechen vermag. Eine kurze kritische Übersicht ist daher wohl am Platze.

Die Methoden zum Nachweis einer Erhitzung der Milch lassen sich in 3 Gruppen einteilen:

1. Solche, die auf dem Koagulieren des Käsestoffs und dem Nachweis des Albumins im Filtrat beruhen;
2. Solche, die auf der Wirkung oxydierender Fermente beruhen, ohne Anwendung von Wasserstoffsuperoxyd;
3. Solche, die auf dem Nachweise des durch oxydierende Fermente der Milch aus Wasserstoffsuperoxyd freigemachten Sauerstoffs beruhen.

Zur ersten Gruppe gehören die Verfahren von de Jager (Ausfällen des Caseins mit verd. Essigsäure und Kohlensäure), von Soxhlet (Ausfällen des Caseins mit verdünnten Säuren), von Kirchner (Entfernung des Caseins durch freiwillige Säuerung), von Rubner (Ausfällen des Caseins durch Chlorwasserstoff) und Faber (Ausfällen des Caseins mit Magnesiumsulfat und quantitative Bestimmung der Eiweißstoffe im Filtrat).

Diese Methoden erfordern alle mehr oder weniger umständliche und zeitraubende chemische Reaktionen und können heute neben den anderen beiden Gruppen, bei denen der Nachweis durch Zusatz einiger Tropfen verschiedener Reagentien zu geringen Mengen Milch bewirkt wird, für die große Praxis nicht mehr in Frage kommen.

Die Verfahren der beiden letzten Gruppen gründen sich auf gewisse oxydative Eigenschaften der Milch, welche heute allgemein dem Vorhandensein von Fermenten zugeschrieben werden. Über die Natur dieser Fermente ist nichts Genaues bekannt, da jede

Möglichkeit ihrer Isolierung fehlt. Desto üppiger schießen die Hypothesen und die Nomenklatur ins Kraut.

Daß oxydierende Fermente in Körpersäften vorkommen, ist seit geraumer Zeit bekannt. Ich entnehme dem Lehrbuch der physiologischen Chemie von Neumeister folgende Angaben (S. 13): „Mischt man z. B. α -Naphthol, Paraphenylendiamin oder andere leicht oxydable Chromogene und Soda, so werden diese Lösungen beim Stehen an der Luft allmählich violett und dann blau. Wird aber zu einer Probe nur eine ganz geringe Menge frischen Organbreies, z. B. von der blutfrei gewaschenen Leber, gesetzt, so erfolgt die Bläbung in wenigen Minuten. In ähnlicher Weise werden geringe Mengen von Benzylalkohol zu Benzoesäure, Salicylaldehyd zu Salicylsäure, sowie Traubenzucker oxydiert und endlich das leicht oxydierbare (? d. Verf.) Wasserstoffsuperoxyd durch tierische Gewebe energisch zersetzt. In letzteren sind offenbar nicht näher bekannte Verbindungen enthalten, welche auch nach der völligen Zerstörung der Zellen als Sauerstoffüberträger wirken. Die betreffenden Stoffe werden durch siedendes Wasser augenblicklich, dagegen selbst durch lange Einwirkung von absolutem Alkohol nicht verändert. Denn filtriert man dieselben ab, so erhält man ein trockenes Pulver, welches die Fähigkeit, beim Zusammenseihen mit Wasser auf die oben genannten Chromogene Sauerstoff zu übertragen, jahrelang bewahrt“.

Daß auch Milch oxydierende Fermente enthält, ist ebenfalls seit längerer Zeit bekannt. Babcock¹⁾ fand, daß frischer Milch die Fähigkeit zukommt, Wasserstoffsuperoxyd unter Bildung von Sauerstoff zu zersetzen, und zwar wird im Durchschnitt etwa $\frac{1}{3}$ des Volumens der Milch an Sauerstoff in Freiheit gesetzt. Colostrum und Milch von kranken Kühen zersetzen mehr Wasserstoffsuperoxyd; es wurde von solcher Milch bis zum Fünffachen ihres Volumens an Sauerstoff entwickelt. Milch von Kühen, die an Euterentzündungen litten, entwickelte davon sogar das 30—40-fache ihres Volumens. Weil die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds in derselben Weise vor sich geht, wie durch frisches Blutserum, nahm er an, daß der Eiweißstoff des letzteren, das Fibrin, auch in geringer Menge in der Milch vorkommt. In einer späteren Arbeit²⁾ nimmt er die Wasserstoffsuperoxydzersetzung für dasselbe Ferment in Anspruch, welchem er die hydro-

lytische Zersetzung des Käsestoffs unter Bildung von Albumosen und Peptonen und die dadurch bewirkte Reifung des Käses zuschreibt. In einer noch späteren Veröffentlichung³⁾ schlug er den Namen Galactase für dieses Ferment vor. Er hat es zwar nicht rein darstellen können, aber doch durch Behandlung von Zentrifugenschlamm, der 48 Stunden lang bei Gegenwart von Chloroform der Selbstverdauung unterworfen gewesen war, mit 40-proz. Alkohol genügend starke Extrakte erhalten, um seine wichtigsten Eigenschaften studieren zu können. Er fand, daß es Wasserstoffsuperoxyd stürmisch (rapidly) zerlegt, daß es den Käsestoff unter Bildung von Albumosen, Peptonen, Amidosäuren und Ammoniak zersetzt, daß das Optimum seiner Wirkung bei 37—42° C. liegt und daß es durch 10 Min. langes Erhitzen auf 76° C. und ebenso durch starke Desinfizientien (Quecksilberchlorid, Formaldehyd, Phenol, Schwefelkohlenstoff) zerstört wird. In alkalischer Lösung ist es gegen Erhitzung widerstandsfähiger als in saurer.

Barthel⁴⁾ stellte kurz darauf die Hypothese auf, daß die weißen Blutkörperchen (Leukocyten) in der Milch die Träger dieses Ferments sind, ohne jedoch einen direkten Beweis dafür zu erbringen.

Die oxydierenden resp. wasserstoffsuperoxydzersetzen Fermente der Milch sind Gegenstand einer großen Anzahl von Untersuchungen geworden, über deren Ergebnisse und über die dadurch geschaffene reichhaltige Nomenklatur Raudnitz in der Monatsschrift f. Kinderheilkunde 1903, Bd. I, No. 5 in einem sehr beachtenswerten Sammelreferate berichtet, auf das ich hiermit verweisen möchte.

Arnold'sche Reaktion.

Der erste, der die erwähnten oxydierenden Eigenschaften der Milch zum Nachweis einer stattgehabten Erhitzung benutzte, war Arnold⁵⁾, und zwar mit Hilfe von Guajaktinktur. Eine Lösung des Harzes von Guajakholz (Guajacum offic.) in organischen Lösungsmitteln oder ein direkt aus dem Holze gewonnener Extrakt nimmt durch oxydierende Substanzen eine unbeständige tiefblaue Färbung an. Die gleiche Färbung tritt auf, wenn man Guajaktinktur zu roher Milch setzt, während auf 80° C. oder darüber erhitzte Milch keine Reaktion gibt. Osterntag⁶⁾ gab für die Ausführung der Reaktion

¹⁾ Ann. Rep. of Agr. Exp. Stat. Univ. Wisconsin 1889, S. 63.

²⁾ Milchzeitung 1889, S. 487.

³⁾ Jahresber. der Königl. Tierärztl. Hochschule Hannover 1880/82, S. 161. Zitiert nach Weber.

⁴⁾ Zeitschr. f. Fleisch- u. Milchhyg. VII, Heft 1.

⁵⁾ Ann. Rep. of Agr. Exp. Stat. Univ. Wisconsin 1897, S. 161.

die Vorschrift, der Milch den zehnten Teil ihres Volumens an Tinktur zuzusetzen, nach 20—30 Sek. soll dann bei roher Milch die Blaufärbung eintreten. Man soll auf diese Weise noch 15 Proz. rohe Milch in erhitzter nachweisen können.

Nachdem der Frage eines Nachweises der Erhitzung der Milch lange Zeit wenig Interesse entgegengebracht worden war, wird das Versäumte jetzt in ausgedehntestem Maße nachgeholt. Aus der reichhaltigen Literatur, die in den letzten Jahren über die Arnoldsche Reaktion entstanden ist, zitiere ich folgende Angaben, die für ihre Beurteilung von Bedeutung sind.

Glage⁷⁾ prüfte 60 käufliche Guajaktinturen verschiedener Herkunft und fand von 31 Holztinkturen nur 14, von 27 Harztinkturen nur 4 für die Arnoldsche Reaktion brauchbar, zwei ammoniakalische Tinkturen waren unbrauchbar. Er hebt die Notwendigkeit hervor, jede Tinktur vor ihrer Verwendung auf ihre Brauchbarkeit zu prüfen.

Du Roi und Köhler⁸⁾ beurteilen die Reaktion abfällig, „weil einerseits die Reaktion nicht scharf genug hervortritt, andererseits die vorgeschlagenen Reagentien nicht in gleichmäßig wirksamem Zustande erhalten werden können“.

Arnold und Menzel⁹⁾ heben hervor, daß sie mit roher Milch mit Harz- sowohl wie mit Holztinkturen gute Resultate erhielten, wenn sie die Milch nicht mit der Tinktur mischten, sondern überschichteten. Sie konstatierten ferner einen Einfluß des Lösungsmittels auf die Reaktion, sie fanden wäßrige 50-proz. und alkoholische 25- bis 50-proz. Chloralhydratlösung, Epichlorhydrin, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Äther und Schwefelkohlenstoff gänzlich ungeeignet, erklären dagegen Aceton für das beste Lösungsmittel, und zwar halten sie die aus Harz hergestellte Lösung für besser als die aus Holz hergestellte.

Weber¹⁰⁾ hat die Arnoldsche Probe zum Gegenstand eingehender Untersuchungen gemacht. Er fand die als Mischprobe ausgeführte Reaktion unzuverlässig, da eine vorher geprüfte und brauchbar gefundene Tinktur sich der Milch verschiedener Kühe gegenüber ganz verschieden verhielt, dagegen als Ringreaktion sehr zuverlässig. Er benutzte ein neues Verfahren zur Ausführung der letzteren, indem er 3 Tropfen der Tinktur auf die Oberfläche der Milch fallen ließ,

wobei er ängstlich vermied, die Glaswandungen damit zu berühren. Ich habe gegenüber der gewöhnlichen Überschichtung in diesem Verfahren keine besonderen Vorteile erblicken können. Bis zum Eintritt der Reaktion vergehen bei roher saurer Milch 5—20 Sek., bei roher saurer Milch bis zu 2 Min.

Von Bedeutung ist die Prüfung von Gemischen aus roher und erhitzter Milch, die Weber angestellt hat (S. 42). In Gemischen von 10 Teilen roher Milch mit 90 Teilen erhitzter trat die Reaktion frühestens nach einer, spätestens nach 15 Minuten, in etwa 10 Proz. der Fälle überhaupt nicht ein.

Die Reaktion ist also unzuverlässig. Wenn Weber der Meinung ist, daß „der Zusatz dieser geringen Rohmilchmenge für die Praxis des Milchverkehrs als nicht lohnend außer Betracht zu lassen“ sei, so liegt darin m. E. eine Verkennung der Sachlage. Selbstverständlich kann ein absichtlicher Zusatz von roher Milch zu erhitzter in der Weise etwa, wie Vollmilch mit Magermilch verfälscht wird, nicht in Frage kommen; wenn aber die Erhitzung nicht mit genügender Sorgfalt durchgeführt wird, so wird sich die Milch wie ein Gemisch von erhitzter mit geringen Mengen roher verhalten. Für die in der Praxis auszuübende Kontrolle muß also gerade auf den Nachweis solcher Mischungen Wert gelegt werden.

Von Bedeutung ist ferner die Feststellung, daß das Alter der Tinkturen von wesentlichem Einfluß ist. (S. 50.) Bis zu 14 Tage alte Tinkturen gaben überhaupt keine Reaktionen; ältere gaben Reaktionen, deren Intensität mit der Zeit zunahm, aber erst mindestens 95 Tage alte Tinkturen geben wirklich brauchbare Reaktionen. Weber empfiehlt aus diesem Grunde, nur Tinkturen zu verwenden, die mindestens 3 Monate alt sind (!). Nichtsdestoweniger erklärt er die Guajakringprobe für die beste Methode zur Unterscheidung von roher und gekochter Milch (S. 122).

Neumann-Wender¹¹⁾ fand, daß frische Guajakholz- und Harztinkturen nur bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd reagieren, 8 bis 10 Tage alte Tinkturen dagegen ohne dieses. Er schreibt dies der Bildung von Wasserstoffsuperoxyd oder eines ähnlichen Peroxyds durch Autoxydation der Tinktur zu und erblickt den Beweis dafür in dem Auftreten einer Violettfärbung auf Zusatz von Tetramethyl-p-Phenyldiamin und Diastase, welche Reaktion sonst nur bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd eintritt.

⁷⁾ Milchzeitung 1902, S. 182.

⁸⁾ Milchzeitung 1902, S. 18.

⁹⁾ Milchzeitung 1902, S. 247.

¹⁰⁾ Inaug.-Dissert. Leipzig 1902; ferner Milchzeitung 1903, S. 26.

¹¹⁾ Chem.-Ztg. 1902, No. 102, S. 1221.

Zink¹²⁾ hält die Ringreaktion in der Weberschen Ausführungsform für praktischer als die Arnold-Ostertagsche Mischreaktion und fand ferner 10- bez. 5-proz. Lösungen besser geeignet als 20-proz. Er bestätigt die von Weber, Neumann-Wender und anderen beobachtete Tatsache, daß frisch hergestellte Tinkturen keine Reaktion geben, jedoch nach einiger Zeit durch Autoxydation die Reaktionsfähigkeit gewinnen. Aufbewahren am Licht und an der Luft begünstigt die Autoxydation. Durch Zusatz geringer Mengen Wasserstoffsuperoxyd wird die Reaktion günstig beeinflußt; frisch hergestellte nicht reaktionsfähige Tinktur wird dadurch reaktionsfähig, bei bereits aktiver Tinktur wird eine wesentlich höhere Empfindlichkeit und haltbarere Färbung erzielt. Durch Zusatz größerer Mengen dagegen wird die Reaktion stark beeinträchtigt. Die bis zum Eintreten der Blaufärbung vergehende Zeit sowie die Intensität der Färbung sind bei verschiedenen Milchproben verschieden.

Meine eigenen Arbeiten über den Nachweis einer Erhitzung der Milch erstrecken sich über eine Reihe von Jahren. Bei meinen ersten Versuchen, über die ich bereits berichtet habe¹³⁾, habe ich wenig Wert auf die Guajakprobe gelegt, weil ich die Storch'sche Reaktion für wesentlich besser hielt (und heute noch halte). Ich hatte die von Glage, Du Roi und Köhler, Weber, Zink und anderen beobachtete Unzuverlässigkeit der käuflichen Tinkturen konstatieren können und hatte auf die später von Neumann-Wender und von Zink bestätigte Tatsache aufmerksam gemacht, daß eine an und für sich nicht reaktionsfähige Tinktur nach Zusatz von etwas Wasserstoffsuperoxyd reaktionsfähig werden kann. Eine Anzahl von neueren Arbeiten, auf Grund deren verschiedene Autoren der Guajakreaktion vor allen anderen den Vorzug geben, veranlaßten mich, meine diesbezüglichen Versuche wieder aufzunehmen.

Versuchsreihe I.

Aus einem käuflichen Guajakharz von hellgelber Farbe wurde eine 5-proz. Aceton- und eine 5-proz. Alkohollösung hergestellt. Die Acetonlösung gab unmittelbar nach ihrer Herstellung ohne Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd als Misch- sowohl wie als Ringreaktion mit roher Milch eine durch karminrot und violett in ein prachtvolles Tiefblau übergehende Färbung. Nach etwa einer Minute war die Färbung rein blau. Nach einigen Tagen wurden keine Übergangsfarben mehr, sondern eine sofort ein-

tretende Blaufärbung hervorgerufen. Eine Mischung von 90 Teilen erhitzter und 10 Teilen roher Milch gab eine intensive, eine Mischung von 95 Teilen erhitzter und 5 Teilen roher Milch eine schwächere, aber deutliche Reaktion. Erhitzte Milch gab keine Reaktion. Saure rohe Milch gab eine etwas abgeschwächte Reaktion; diese war in einem Gemisch von 90 Teilen erhitzter und 10 Teilen roher Milch noch wahrzunehmen; in einem Gemisch aus 95 Teilen erhitzter und 5 Teilen roher nicht mehr. Die Reaktionsfähigkeit der Lösung ließ sehr rasch nach; nach $\frac{1}{4}$ Jahr gab diese mit roher Milch zwar momentan eintretende, aber sehr schwache schmutzigblaue Verfärbungen, die nach 1—2 Minuten vollständig verschwunden waren. Auch durch Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd konnten keine günstigeren Ergebnisse erzielt werden. Nach weiteren 14 Tagen hatte sie die Reaktionsfähigkeit gänzlich eingebüßt.

Die aus demselben Harz hergestellte 5-proz. alkoholische Lösung gab frisch hergestellt keine, nach Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd eine im Laufe einer Minute eintretende intensive Reaktion. Die Lösung wurde in zwei Teile geteilt, von denen der eine in verschlossener, der andere in offener Flasche aufbewahrt wurde. Beide Lösungen wurden täglich geprüft. Sie gaben mit roher Milch, der einige Tropfen 0,1-proz. Wasserstoffsuperoxydlösung auf 10 ccm zugesetzt waren, sehr schöne Reaktionen. Ohne Wasserstoffsuperoxyd gab die in verschlossener Flasche aufbewahrte Lösung erst nach 7 Tagen eine schwache, schmutzigblaue, rasch verschwindende Färbung, nach 9 Tagen eine momentan eintretende intensive Reaktion. Die in offener Flasche aufbewahrte Lösung gab nach 4 Tagen eine momentan eintretende intensive Reaktion. Mit einem Gemisch aus 90 Teilen erhitzter und 10 Teilen roher Milch gaben beide alkoholische Lösungen erst etwa 8 Wochen nach ihrer Herstellung schwache Reaktionen. Von da ab nahm ihre Reaktionsfähigkeit stark ab und war nach einem Vierteljahr gänzlich verschwunden. Auch nach Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd erfolgte keine Reaktion mehr.

Versuchsreihe II.

Aus käuflichem geraspeltem Guajakholz wurden Lösungen hergestellt, indem 20 g Holz mit 100 g Aceton 6 Stunden lang digeriert und abfiltriert wurden. Die Acetonlösung gab frisch hergestellt ohne Wasserstoffsuperoxydzusatz mit roher Milch eine augenblicklich eintretende sehr intensive Reaktion, gegenüber Mischmilch verhielt sie sich wie die Harzlösung. Auch die rasche Abschwächung der Reaktionsfähigkeit war in

¹²⁾ Milchzeitung 1903, S. 193.

¹³⁾ Milchzeitung 1901, S. 723.

derselben Weise zu konstatieren wie bei der Harzlösung, nach einem Vierteljahr gab die Lösung keine Reaktion mehr. Die alkoholische Lösung gab ohne Wasserstoffsuperoxyd keine, mit Wasserstoffsuperoxyd eine innerhalb $\frac{1}{2}$ Min. eintretende, sehr schöne Reaktion. Sie wurde ebenso wie die Harzlösung z. T. in verschlossener, z. T. in offener Flasche aufbewahrt. Beide Teile gaben bereits 3 Tage nach ihrer Herstellung mit roher Milch augenblicklich eintretende und intensive, aber sehr wenig beständige Reaktionen. Mit einem Gemisch aus 90 Teilen erhitzter und 10 Teilen roher Milch gaben sie während der ganzen Versuchsdauer überhaupt keine Reaktion. Die Reaktionsfähigkeit fing ebenso wie bei den Harztinkturen nach Ablauf von 8 Wochen an schwächer zu werden und war nach einem Vierteljahr gänzlich erloschen. Die von verschiedenen Forschern beobachtete jahrelange Haltbarkeit kommt also durchaus nicht allen Guajaklösungen zu.

Auffallend ist die Tatsache, die auch von Zink (l. c.) konstatiert worden ist, daß größere Mengen Wasserstoffsuperoxyd die Reaktion stark beeinträchtigen. Werden auf 10 ccm Milch 2—3 Tropfen medizinisches Wasserstoffsuperoxyd (ungefähr 1,5-proz.) zugesetzt, so tritt die Reaktion wesentlich später ein und ist schwächer und weniger beständig, als dies bei frischen Acetonlösungen und aktivierten alkoholischen Lösungen ohne Wasserstoffsuperoxydzusatz oder bei frischen alkoholischen Lösungen nach Zusatz von einigen Tropfen 0,1-proz. Wasserstoffsuperoxyds der Fall ist. Je mehr Wasserstoffsuperoxyd zugesetzt wird, desto stärker wird die Reaktion abgeschwächt.

Neumann-Wender (l. c.) hat die Theorie aufgestellt, daß die Anwesenheit von Wasserstoffsuperoxyd oder eines ähnlichen Superoxyds notwendig für den Eintritt der Reaktion ist. Die Tatsache, daß ganz frische Acetonlösungen intensive Reaktionen geben, steht mit dieser Theorie nicht im Einklang. Es muß übrigens bemerkt werden, daß Zink (l. c.) im Gegensatz zu meinen Beobachtungen auch eine frisch hergestellte Acetonlösung nicht reaktionsfähig fand und erst nach 10 Tagen damit Reaktionen erzielen konnte. Die Reaktionsfähigkeit nahm dann rasch zu und nach Verlauf eines Jahres wieder stark ab.

Bei Betrachtung aller vorliegenden Arbeiten über die Guajakreaktion komme ich zu dem Schluß, daß sie eine vorzügliche Reaktion zum Nachweis einer Erhitzung der Milch darstellt, und daß sie zu diesem Zwecke von keiner anderen übertroffen wird — wenn man zufälligerweise eine gute Lösung zur Hand hat. Es kann jedoch nicht ver-

hehlt werden, daß sie mit manchem Wenn und Aber verbunden ist. Die Unzuverlässigkeit der käuflichen Lösungen, die Ungleichmäßigkeit der Ausgangsmaterialien und die dadurch bewirkte ungleiche Reaktionsfähigkeit der selbst hergestellten Lösungen bedingen eine große Unsicherheit. Der stärkste Einwand, der sich dagegen erhebt, ist aher, daß eine frisch hergestellte Lösung — auch Acetonlösung — nicht mit Sicherheit brauchbar ist, und daß man auch keine Gewähr dafür hat, daß im Laufe der Zeit durch „Autoxydation“ eine genügende Reaktionsfähigkeit erreicht und auf längere Zeit hinaus bewahrt wird. In dem einen Falle sind die Lösungen nach einem Vierteljahr noch nicht, in dem anderen Falle nicht mehr brauchbar. Kurz und gut, man ist gezwungen, bei jedem einzelnen Versuch die Guajaklösung auf ihre Brauchbarkeit zu prüfen, und das ist recht unbequem.

Durch die gleichzeitige Anwendung von Wasserstoffsuperoxyd in den richtigen Mengenverhältnissen lassen sich manche Schwierigkeiten vermeiden, immerhin sind auch hier die Reaktionen verschiedener Lösungen nicht gleichmäßig und außerdem geht der Storchschen Probe gegenüber hervorgehobene Vorzug verloren, nämlich die Anwendung eines einzigen Reagens. Bedenklich ist ferner, daß man den eigentlich reagierenden Stoff nicht kennt und daß daher gar keine Möglichkeit vorliegt, ihn in gleichmäßiger Konzentration anzuwenden. Zu Gunsten der Guajakreaktion spricht allenfalls, daß sie durch das Sauerwerden der Milch nur wenig beeinträchtigt wird, das fällt jedoch ihren Nachteilen gegenüber kaum ins Gewicht. Alles in allem kann zur Anwendung der Guajakreaktion in der Praxis nicht unbedingt zugeraten werden.

Storchsche Reaktion.

Angeregt durch Babcocks Arbeiten über das wasserstoffsuperoxydzersetzende Ferment der Milch, arbeitete Storch¹⁴⁾ ein Verfahren aus, den bei der Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds frei werdenden Sauerstoff zur Unterscheidung von roher und erhitzter Milch zu verwenden. Er stellte fest, daß eine Anzahl von Substanzen mit roher Milch, der etwas Wasserstoffsuperoxyd zugesetzt ist, intensive und charakteristische Farbenreaktionen geben, welche mit erhitzter Milch ausbleiben, weil durch die Erhitzung das wasserstoffsuperoxydzersetzende Ferment zerstört wird. Außer

¹⁴⁾ 40de Beretn. fra d. Kgl. Vet.- & Landboh. Lab. f. landök. Forsög. Kopenhagen 1898, S. 1. Vgl. Biedermanns Zentralblatt 1898, S. 711.

Chromsäure und Jodkalium waren es verschiedene mehrwertige aromatische Aminc und Phenole, sowie Amidophenole und Derivate derselben, die er in den Kreis seiner Betrachtungen zog. Als das beste Reagens erkannte er das p-Phenylendiamin und schrieb vor, einigen ccm Milch einen Tropfen 0,2-proz. Wasserstoffsuperoxyds und einige Tropfen einer 2-proz. p-Phenylendiaminlösung zuzusetzen. Rohe Milch gibt dann eine augenblicklich eintretende blaugraue Färbung, die rasch in indigoblau übergeht, erhitzte Milch gibt keine Färbung. Molke von nicht erhitzter Milch gibt eine violettrotbraune Färbung. Die Temperatur, bis zu welcher die Milch erhitzt werden kann, ohne die Reaktionsfähigkeit einzubüßen, liegt je nach den Umständen zwischen 76 und 80° C. Saure Milch gibt die Reaktion nicht, erlangt jedoch durch Neutralisieren die Reaktionsfähigkeit wieder.

Ebenso wie die Guajakprobe ist auch die Storchesche Reaktion Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen, und es hat an Abänderungsvorschlägen nicht gefehlt.

Verf.¹⁵⁾ verwandte bei seinen ersten Versuchen an Stelle des von Storch angegebenen 0,2-proz. Wasserstoffsuperoxyds mit gutem Erfolge das etwa 1,5-proz. Wasserstoffsuperoxyd für medizinische Zwecke. Die Reaktion tritt bei Anwendung dieses Präparats rascher und intensiver ein, und es ist bequem, ein käufliches Präparat direkt verwenden zu können.

Weber¹⁶⁾ bestätigt dies.

Richmond¹⁷⁾ schlug vor, an Stelle des p- das m-Phenylendiamin zu verwenden. Ich konnte in der Anwendung des letzteren keinen Vorteil erblicken.

Du Roi und Köhler¹⁸⁾ bemängeln die Zersetzungskraft und den hohen Preis des p-Phenylendiamins; sie ziehen ihm Jodkaliumstärkekleister vor, den sie durch Auflösen von 2—3 g Jodkalium in wenig Wasser und

schrift lautet: „Man setzt der Milch 2 Proz. ihres Volumens an 1-proz. Wasserstoffsuperoxyd zu und gießt davon 3 ccm in ein Reagensglas, in welches schon vorher die gleiche Menge Jodkaliumstärkelösung gebracht war. Rohe Milch gibt tiefe Blaufärbung, während erhitzte rein weiß bleibt“.

Storch (l. c.) hatte bei seinen ersten Versuchen Jodkaliumstärke ebenfalls geprüft, aber weniger brauchbar gefunden als p-Phenylendiamin.

Die Du Roi-Köhlersche Methode hat den prinzipiellen Fehler, daß Wasserstoffsuperoxyd aus Jodkalium auch ohne Gegenwart von Milch Jod frei macht. Raudnitz (l. c.) erklärt sie infolgedessen für gänzlich unbrauchbar.

Daß das Du Roi-Köhlersche Reagens vor dem p-Phenylendiamin den Vorzug wesentlich größerer Billigkeit hätte, trifft nicht zu. Nach dem Merckschen Katalog kosten 100 g Jodkalium neutral 4 M., 100 g p-Phenylendiamin 5 M., das ist keine nennenswerte Preisdifferenz, ganz abgesehen davon, daß bei den geringen Mengen der angewendeten Reagentien der Preis überhaupt keine Rolle spielt. Außerdem ist Jodkaliumstärkekleister nicht viel haltbarer als eine p-Phenylendiaminlösung; während man aber die letztere in wenigen Minuten frisch herstellen kann, ist die Herstellung der Jodkaliumstärkelösung recht lästig und zeitraubend.

Bei meinen eigenen Versuchen, bei welchen außer der nach Du Roi und Köhlers Vorschrift hergestellten Jodkaliumstärkelösung auch die offizinelle Jodzinkstärkelösung und eine dem Judgehalt der letzteren entsprechende Jodkaliumstärkelösung Verwendung fanden, stellte sich heraus, daß die Du Roi-Köhlersche Reaktion auch in erhitzter Milch nach kurzer Zeit auftritt, sodaß man wohl allenfalls rohe Milch von erhitzter unterscheiden kann, nicht aber letztere von Gemischen.

	rohe Milch	90 Tl. erhitzte + 10 Tl. rohe Milch	erhitzte Milch
Du Roi-Köhlersche Jodkaliumstärkelösung .	In wenigen Sekunden eintretende intensive Reaktion	In $\frac{1}{2}$ Minute eintretende intensive Reaktion	In $\frac{1}{2}$ Stunde keine Reaktion
Offizinelle Jodzinkstärkelösung	ebenso	ebenso	ebenso
0,2-proz. Jodkaliumstärkelösung	ebenso	ebenso	ebenso
Mischen mit einer Lösung von 2—3 g Stärke in 100 ccm Wasser herstellen. Ihre Vor-			
¹⁵⁾ Milchzeitung 1901, S. 723.			
¹⁶⁾ l. c. S. 30.			
¹⁷⁾ The Analyst 1900, S. 231.			
¹⁸⁾ Milchzeitung 1902, S. 17.			

stärke und Milch mischten¹⁹⁾). Eine Prüfung dieses Verfahrens ergab vorstehende für eine größere Anzahl von Versuchen übereinstimmende Resultate.

Trotz ihres prinzipiellen Fehlers ist also die Reaktion brauchbar, und zwar recht gut brauchbar. Vorzüge vor der Storchschen Reaktion hat sie jedoch nach meinem Dafürhalten nicht. Für das beste Reagens halte ich die offizinelle Jodzinkstärkelösung, welche haltbar ist und schönere reinere Blaufärbungen gibt als die Jodkaliumplösungen, bei welchen zuweilen schmutzigviolette Übergangsfarben auftreten.

Utz²⁰⁾ schlug vor, an Stelle des p-Phenyldiamins das von der A.-G. f. Anilinfabrikation in den Handel gebrachte „Ursol D“ zu verwenden. Zur Vereinfachung (?) wendete er das Präparat nicht in Lösung an, sondern in Tablettenform und ging, um auch das Wasserstoffsuperoxyd überflüssig zu machen, schließlich dazu über, das „Ursol“ mit Substanzen zusammenzupressen, welche beim Auflösen Wasserstoffsuperoxyd bilden²¹⁾). Solche Substanzen sind:

1. Baryumsuperoxyd + Natriumbisulfat,
2. Ammoniumpersulfat,
3. Kaliumpercarbonat.

Leider stellte sich heraus, daß „Ursol D“ nichts anderes ist — p-Phenyldiamin in unreinem Zustande. Nichtsdestoweniger hält Utz daran fest, daß das Ursol, also das unreine p-Phenyldiamin vor dem chemisch reinen Präparat einen Vorzug besitzt, den nämlich, daß das letztere in roher Milch, der Rhodansalze zugesetzt sind, keine Reaktion gibt, wohl aber das unreine Ursol. Da demnach nach seiner Meinung gewissenlose Produzenten durch Zusatz von Rhodansalzen das Pasteurisieren umgehen könnten, hält er die Anwendung des technischen Präparats für zweckmäßiger. Ich traue auch dem gewissenlosesten Produzenten nicht zu, daß er, um der entfernten Möglichkeit einer kleinen Ordnungsstrafe zu entgehen, einen Massenmord verübt, und halte den Zusatz von Rhodansalzen zur Milch so lange für gegenstandslos, bis ein solcher Fall aus der Praxis nachgewiesen wird.

Auch in der Anwendung von Tabletten kann ich keinen Vorteil erblicken. Die Tabletten müssen vor ihrer Verwendung erst aufgelöst werden; dadurch wird das Verfahren umständlich, besonders bei einer Sub-

stanz wie das p-Phenyldiamin, welche sich schwer und langsam löst. Die „Vereinfachung“ würde nur darin bestehen, daß man eine Arbeit, die man sonst nur alle paar Wochen zu verrichten hätte, nämlich die Auflösung der Substanz, bei jedem einzelnen Versuch ausführen müßte.

Die verschiedenen von Utz zum Ersatz für das Wasserstoffsuperoxyd vorgeschlagenen Substanzen habe ich ebenfalls einer Prüfung unterzogen. Die von ihm beschriebenen Tabletten, in denen p-Phenyldiamin mit den betreffenden Substanzen zusammengepreßt ist, standen mir nicht zur Verfügung.

1. Baryumsuperoxyd + Natriumbisulfat.

Nach Utz sollen diese beiden Substanzen beim Auflösen nach folgender Formel miteinander reagieren:



Diese Reaktion geht vor sich; es setzt sich aber nur ein ganz geringer Prozentsatz des Baryumsuperoxyds in der angegebenen Weise um, wie aus folgenden Versuchen hervorgeht. Ein hier zur Verfügung stehendes Präparat von Baryumsuperoxyd wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und in der üblichen Weise mit $\frac{1}{10}$ N.-Kaliumpermanganat titriert. Es enthielt 67,39 Proz. BaO_2 . Wurde das Präparat mit Schwefelsäure zersetzt, so wurden bei der Titration mit Permanganat nur 14,60 Proz. BaO_2 gefunden, bei der Umsetzung mit einem großen Überschuß von Natriumbisulfat nur 7,05 Proz. Es reagierten also mit Schwefelsäure nur 21,66 Proz., mit Natriumbisulfat nur 10,46 Proz. des vorhandenen Baryumsuperoxyds im Sinne der von Utz angegebenen Gleichung. Dies ist augenscheinlich der Bildung des unlöslichen Baryumsulfats zuzuschreiben, welches das noch unzersetzte Superoxyd einschließt und der Reaktion entzieht.

Das als chemisch rein bezogene Präparat von Natriumbisulfat enthielt 57,46 Proz. SO_3 , entsprechend einem Gehalte von 86,17 Proz. $\text{NaHSO}_4 + \text{aq.}$; es enthielt also nur 13,83 Proz. hygroskopisches Wasser. Beim Zusammenreiben mit dem Baryumsuperoxyd wurde es nichtsdestoweniger feucht; beim Aufbewahren der zusammengeriebenen Masse trat ein leichtes Aufblähen ein, wahrscheinlich infolge von Sauerstoffentwicklung. Wurde zu roher Milch, die einige Tropfen p-Phenyldiaminlösung enthielt, eine geringe Menge der Auflösung dieses Gemisches gegeben, so war eine langsam eintretende Reaktion mit grauem Farbenton wahrzunehmen; bei Zusatz größerer Mengen trat keine Reaktion ein, zweifellos eine Folge der Säurewirkung. Baryumsuperoxyd + Natriumbisulfat können

¹⁹⁾ Diese Vorschrift ist noch nicht veröffentlicht. Ich verdanke sie einer privaten Mitteilung des Herrn Dr. Köhler.

²⁰⁾ Milchzeitung 1902, S. 803.

²¹⁾ Molk.-Ztg. Berlin 1903, S. 171.

also als brauchbarer Ersatz für Wasserstoffsuperoxyd nicht angesehen werden.

2. Kaliumpersulfat.

Utz hat das Ammoniumpersulfat als bestes Ersatzmittel für Wasserstoffsuperoxyd vorgeschlagen; ich habe zu meinen Versuchen Kaliumpersulfat verwendet, welches mir zur Verfügung stand, in der Annahme, daß das Kaliumsalz in genau derselben Weise reagiert wie das Ammoniumsalz. Von diesem Salz gibt Utz selbst an, daß die genauesten Mischungsverhältnisse innegehalten werden müssen, weil bei einem Überschuß des Salzes beim Mischen mit p-Phenyldiamin auch ohne Gegenwart von Milch eine Blaufärbung eintritt, und daß es sich, sobald es feucht wird, unter Abgabe von ozonisiertem Sauerstoff zersetzt. Beides spricht nicht für seine Verwendung zum vorliegenden Zwecke.

Das Salz ist recht schwer löslich, seine neutrale Lösung entwickelt Sauerstoff, noch stärker die angesäuerte. Die neutrale Lösung gibt mit p-Phenyldiamin eine Grünfärbung, die rasch durch blau in violett übergeht.

Zu je 10 ccm roher und erhitzter Milch wurden 2 Tropfen 2-proz. p-Phenyldiaminlösung und 2, 4, 8 und 16 Tropfen einer 2-proz. Kaliumpersulfatlösung gegeben. Es wurde übereinstimmend in der rohen und erhitzten Milch mit 2 Tropfen Kaliumpersulfat keine Reaktion erhalten, mit 4 Tropfen eine langsam eintretende Reaktion, mit 8 Tropfen eine rascher eintretende und mit 16 Tropfen eine schnell eintretende. Der Farbenton war derselbe wie bei Wasserstoffsuperoxydzusatz. Bei der rohen Milch trat die Reaktion etwas früher ein und die Färbung war etwas dunkler als bei der erhitzten, aber der Unterschied war so gering, daß er nur zu erkennen war, wenn man die Proben nebeneinander hielt. Auch das Kaliumpersulfat ist demnach als Ersatz für Wasserstoffsuperoxyd nicht zu gebrauchen.

3. Kaliumpercarbonat.

Dieses Reagens soll nach Utz mit Säuren gemäß folgender Gleichung reagieren:

$$K_2C_2O_4 + 2H_2SO_4 = 2KHSO_4 + 2CO_2 + H_2O_2.$$

Ich bezweifle, daß man die Existenz einer Verbindung von der Formel $KHSO_4$ in Lösung annehmen kann; plausibler erscheint die Gleichung:

$$K_2C_2O_4 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2CO_2 + H_2O_2.$$

Die in der Milch enthaltenen Säuren sollen genügen, um die Reaktion herbeizuführen.

Das Salz löst sich leicht mit stark alkalischer Reaktion in Wasser; die Lösung entwickelt ein Gas, welches Jodkaliumstärkepapier bläut, also höchstwahrscheinlich ozonisierter Sauerstoff ist. In der angesäuerten

Lösung sind durch die Chromsäurerreaktion erhebliche Mengen Wasserstoffsuperoxyd nachweisbar. Werden einige Milligramm des Salzes in Substanz oder einige Tropfen der 2-proz. Lösung zu je 10 ccm Milch gegeben, welche 2 Tropfen p-Phenyldiamin enthält, so gibt:

rohe Milch: momentan eintretende intensive Reaktion,

90 Tl. erhitzte + 10 Tl. rohe Milch: momentan eintretende intensive Reaktion,

95 Tl. erhitzte + 5 Tl. rohe Milch: momentan eintretende schwächere Reaktion, erhitzte Milch: keine Reaktion.

Das Kaliumpercarbonat kann also wohl an Stelle von Wasserstoffsuperoxyd gebraucht werden; irgend welche Vorteile bietet es diesem gegenüber nicht.

Ein anderer von Utz²²⁾ gemachter Vorschlag geht dahin, das p-Phenyldiamin durch Guajakol zu ersetzen. Auch Raudnitz (l. c.) hält dieses Reagens für das beste, während Weber²³⁾ in der Anwendung des offizinellen Kreosots, welches zum größten Teil aus Guajakol besteht, einen Vorteil erblickt.

Das Guajakol ist bereits von Storch (l. c.) geprüft und verworfen worden; gegen dasselbe ist einzuwenden, daß es eine bei weitem schwächere Reaktion gibt als p-Phenyldiamin. Bei meinen früheren Versuchen (l. c.), wo ich es in 2-proz. Lösung anwandte, waren 10 ccm nötig, um in 10 ccm Milch, der 2 Tropfen Wasserstoffsuperoxyd (med.) zugesetzt waren, eine hellfleischfarbene rasch verblassende Reaktion hervorzurufen. In einem Gemisch von 90 Tl. erhitzter und 10 Tl. roher Milch gab es, in den gleichen Mengenverhältnissen angewendet, keine Reaktion. In 20-proz. alkoholischer Lösung gibt es bei Zusatz von 10 Tropfen auf 10 ccm Milch + 2 Tropfen Wasserstoffsuperoxyd eine nach etwa $\frac{1}{2}$ Min. beginnende Reaktion. Die Flüssigkeit färbt sich erst fleischfarben, dann allmählich orange, nach etwa einer Viertelstunde beginnt die Färbung zu verblassen und ist nach etwa 25 Min. vollständig verschwunden. In denselben Verhältnissen angewendet, gibt es mit einem Gemisch aus 90 Tl. erhitzter und 10 Tl. roher Milch eine rasch zur vollen Stärke ansteigende Reaktion, in einem Gemisch aus 95 Tl. erhitzter und 5 Tl. roher Milch keine Reaktion. Bei Anwendung von 1 ccm des Reagens färbt sich die Flüssigkeit nach etwa 1 Min. hellfleischfarben. Guajakol ist also sehr wohl brauchbar, es ist jedoch hinsichtlich der Schönheit, der Intensität und der Schnelligkeit des Ein-

²²⁾ Milchzeitung 1903, S. 129.

²³⁾ l. c. S. 124.

tretens seiner Reaktion mit dem p-Phenylen-diamin nicht zu vergleichen.

Einen Vorteil könnte das von Weber vorgeschlagene Kreosot bieten, denn dieses ist ein in jeder Apotheke käufliches und recht haltbares Präparat. Leider steht der direkten Anwendung des käuflichen Kreosots seine Schwerlöslichkeit in Wasser und wäßrigen Flüssigkeiten entgegen, wodurch die Reaktion nur langsam und schwach eintritt. Wird das Kreosot in 20-proz. alkoholischer Lösung zugesetzt, so entsprechen die damit erzielten Reaktionen ungefähr denen des Guajakols; der Farbenton spielt etwas ins Bräunliche. Durch die Anwendung des Präparats in Lösung fallen aber auch seine Vorteile — die direkte Benutzung eines käuflichen Präparats und die größere Haltbarkeit — fort. Der intensive Geruch des Kreosots macht es nicht empfehlenswerter.

Wasser (Formalin-Methylenblaulösung). Beim Erwärmen von 20 ccm Milch mit 1 ccm der Lösung auf 45° im Wasserbade soll die Methylenblaulösung durch frische Milch nicht entfärbt werden, wohl aber durch gesäuerte, Formalin-Methylenblaulösung soll durchfrische Milch innerhalb 2—10 Min. entfärbt werden, durch erhitzte nicht.

Im folgenden sind die Ergebnisse der hier angestellten Versuche wiedergegeben, wobei der Kürze halber nach Schardingers Vorgang die Methylenblaulösung mit M., die Formalin-Methylenblaulösung mit F.-M. bezeichnet ist.

Frische Milch entfärbte M. nicht, F.-M. innerhalb 5 Min., erhitzte Milch entfärbte beide Lösungen nicht. Sauer gewordene Milch entfärbte beide Lösungen schon in der Kälte sehr rasch; nach einigem Stehen an der Luft tritt die Färbung wieder auf. Gegen Phenol-

Reagens	Gehalt der Lösung Proz.	Menge auf 10 ccm Milch + 2 Tr. H ₂ O ₂	rohe Milch	90 Tl. erhitzte + 10 Tl. rohe	95 Tl. erhitzte + 5 Tl. rohe	erhitzte Milch
Anilin	10	2 ccm	keine Reaktion	keine Reaktion	keine Reaktion	keine Reaktion
o-Toluidin	do.	do.	do.	do.	do.	do.
p-Toluidin	do.	do.	do.	do.	do.	do.
Anilin + p-Toluidin	do.	do.	do.	do.	do.	do.
Anilin + o-Toluidin + p-Toluidin	do.	do.	do.	do.	do.	do.
o-Nitroanilin	2	do.	do.	do.	do.	do.
m-Nitroanilin	do.	do.	do.	do.	do.	do.
p-Nitroanilin	do.	do.	do.	do.	do.	do.
o-Amidophenol	do.	2 Tr.	sofort tiefgelb	deutl. Reaktion	deutl. Reaktion	ganz geringe Verfärbung
p-Amidophenol	do.	do.	langsam eintretende kaffeebraune Färbung	keine Reaktion	keine Reaktion	keine Reaktion
Diamidophenol	do.	do.	sofort rosa	deutl. Reaktion	deutl. Reaktion	Verfärbung
Piperazin	do.	do.	keine Reaktion	keine Reaktion	keine Reaktion	keine Reaktion
o-Amidobenzoësäure	do.	do.	schwach violette Verfärbung	do.	do.	do.
m-Amidobenzoësäure	do.	do.	do.	do.	do.	do.
p-Amidobenzoësäure	do.	do.	do.	do.	do.	do.
Dimethyl-p-Phenyldiamin	do.	do.	sofort tiefcarmoisinrot, geht allmählich in Violett über	intensive Reaktion	sehr deutliche Reaktion	keine Reaktion
Brenzcatechin	20	do.	gelbbraune Färbung, nimmt allmählich rötlichen Ton an	keine Reaktion	keine Reaktion	do.
Hydrochinon	do.	do.	sofort fleischfarben	nach 1/4 Minute deutl. Reaktion	do.	do.

Ein auf einem anderen Prinzip beruhendes Verfahren beschreibt Schardinger²⁴⁾. Er verwendet zwei Lösungen, die erste ist ein Gemisch von 5 Tl. gesättigter alkoholischer Methylenblaulösung mit 195 Tl. Wasser (Methylenblaulösung), die zweite ist eine Mischung von 5 ccm Formalin, 5 ccm konz. alkoholischer Methylenblaulösung und 190 ccm

phtalein genau neutralisierte Milch schwächte die Färbung von M. bedeutend, ohne sie jedoch ganz zu entfärbten, F.-M. wurde dadurch innerhalb 10 Min. fast vollständig entfärbt. Alkalisch gemachte Milch entfärbte beide Lösungen schon in der Kälte in wenigen Sekunden.

Die Reaktion kann nicht empfohlen werden. Die Ausführung ist zu umständlich, die Beobachtungsdauer zu lang, die zu beob-

²⁴⁾ Berl. Molk.-Ztg. 1902, S. 614.

achtenden Farbenunterschiede zu gering. Das Verschwinden einer Färbung ist zudem immer viel weniger gut festzustellen als das Auftreten einer solchen.

Außer den bisher erwähnten habe ich noch eine Reihe von Aminen und Phenolen auf ihre Brauchbarkeit für die Storzsche Reaktion geprüft. Die Ergebnisse sind in vorstehender Tabelle zusammengestellt.

Damit ist natürlich der Kreis der in Frage kommenden Reagentien nicht erschöpft. Freunden schöner Farbenreaktionen kann nur empfohlen werden, alle ihnen zur Verfügung stehenden aromatischen Amine, Phenole und deren Derivate auf ihr Verhalten gegenüber der Storzschen Reaktion zu prüfen. Das eine oder das andere mag wohl auch in der Praxis recht gut brauchbar sein.

Die schönste und intensivste Reaktion gibt m. E. das Dimethyl-p-phenylen-diamin. Dasselbe hat allerdings in Form des salzsauren Salzes etwa den fünffachen, in Form der freien Base etwa den zwanzigfachen Preis des p-Phenylen-diamins, aus welchem Grunde auch Storch dem letzteren den Vorzug gegeben hat. Die von Storch, dem geistigen Eigentümer der Reaktion, angegebene Ausführung mit der von mir vorgeschlagenen unwesentlichen Verbesserung halte ich nach wie vor für die beste. Das p-Phenylen-diamin genügt in jeder Hinsicht vollkommen. Bei Anwendung einer unzersetzten Lösung gestattet es 5 Teile roher Milch in 95 Teilen erhitzter mit aller Schärfe nachzuweisen, und mehr ist für die Praxis nicht nötig. Die Reaktion tritt momentan ein; die entstehende Färbung ist sehr intensiv und sehr beständig; erst nach mehreren Stunden bis mehreren Tagen verblaßt sie zu einem hellen Rosa. Allerdings treten bei stundenlangem Stehen an der Luft auch in erhitzter Milch Verfärbungen auf, die den durch die Storzsche Reaktion erzeugten ähnlich sind; aber da schon bei einem Gehalt von 5 Proz. roher Milch die Reaktion momentan eintritt, so sind Verwechslungen ausgeschlossen. Es ist in chemisch reinem Zustande leicht zu haben und, in gut verschlossenen Gefäßen gegen Licht geschützt aufbewahrt, jahrelang haltbar, allerdings bis auf eine leichte Verfärbung. Und wo man nur ein technisches Präparat zur Hand hat, kann man die geringe zur Herstellung einer Lösung notwendige Menge mit der größten Leichtigkeit durch Sublimation zwischen zwei Uhrgläsern in Form schneeweisser Krystalle rein herstellen. Die Lösung zersetzt sich allerdings allmählich und muß von Zeit zu Zeit erneuert werden, ein Übelstand, den sie mit einer großen Anzahl von Reagenslösungen,

in erster Linie mit allen für den vorliegenden Zweck verwendbaren teilt. Die Herstellung einer frischen Lösung macht aber nicht die geringsten Schwierigkeiten. Die Zersetzung der Lösung gibt sich durch Dunkelfärbung und einen dunklen Absatz an den Gefäßwandungen zu erkennen.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich noch erwähnen, daß in den meisten Arbeiten über diesen Gegenstand als ein ganz besonderer Vorzug irgend eines zu empfehlenden Verfahrens hervorgehoben wird, daß es von jedem Laien leicht ausgeführt werden kann. Mit Verlaub, für den Laien sind derartige Reaktionen nichts. Für kein einziges Verfahren werden unzersetzliche Reagentien verwendet, und wer derartige Arbeiten ausführt, muß zum mindesten im stande sein, seine Reagentien zu prüfen, eine Lösung herzustellen und filtrieren und eine chemische Reaktion richtig deuten zu können. Es ist also nicht wünschenswert, daß derartige Prüfungen von Laien ausgeführt werden, und besonders auch nicht, daß eine auf solche Reaktionen gestützte Kontrolle der Molkereien den unteren Polizeiorganen übertragen wird.

Einige Betrachtungen über Milchuntersuchung.

Von J. van Haarst.

Seit man den Grundsatz in Anwendung bringt, die Milch ausschließlich nach ihrem Fettgehalt zu bezahlen, tritt die Milchuntersuchung stets mehr in den Vordergrund. Will man dieses Prinzip in der Praxis durchführen, dann ist die notwendige Folge davon, daß zu bestimmten Zeiten eine große Anzahl von Fettbestimmungen gemacht werden muß, weshalb die dazu anzuwendende Methode der Untersuchung bestimmten Anforderungen zu genügen hat. — Es liegt auf der Hand, daß dazu nur Schnellmethoden verwendbar sind.

Von den Schnellmethoden wurden dieserseits drei einer vergleichenden Prüfung unterzogen, nämlich die Methoden von Gerber, von Thörner und von Babcock-Lister. Dazu befolgten wir den folgenden Gang der Vergleichung. — Dasselbe Milchmuster wurde nach jeder dieser Methoden untersucht und sobald wir Abweichungen in den Resultaten fanden, wurden dieselben mit denjenigen einer Kontrollmethode verglichen. Als Kontrollmethode gilt noch stets die Gewichtsanalyse, welche aber den Nachteil hat, daß sie viel Zeit in Anspruch nimmt. In der Literatur findet man die aräometrische Me-