

# Zeitschrift für angewandte Chemie

und

## Zentralblatt für technische Chemie.

XXV. Jahrgang.

Heft 6.

9. Februar 1912.

### Onoranza centenarie internazionali ad Amedeo Avogadro.

Unter diesem Titel hat die Akademie der Wissenschaften in Turin eine schöne Denkschrift veröffentlicht, in welcher die Gedenkfeier zu Ehren Avogadros und die Enthüllung seines Monuments am 24./9. 1911 beschrieben ist. Eine Abbildung des einfachen, aber sehr geschmackvollen Monuments zeigt uns auf einem mit einem allegorischen Relief geschmückten Piedestal den ersten, wie in Nachdenken versunkenen Kopf von Avogadro. Unter dem Relief ist folgende Inschrift angebracht:

„Ad Amedeo Avogadro cento anni dopo la scoperta delle sue leggi chimici e fisici d'ogni nazione 1811—1911.

N. in Torino 9 agosto 1776.

M. in Torino 9 luglio 1856.“

In der Festschrift sind die Namen der zahlreichen und auserlesenen Persönlichkeiten angegeben, welche in Gegenwart des Königs von Italien an der Sitzung in der Aula der Akademie teilgenommen haben.

Nach einer Ansprache von Prof. Paolo Boselli, dem Präsidenten der Akademie, hielt Prof. Julio Guareschi die Festrede, in welcher er mit großer Beredsamkeit und großer Verehrung für Avogadro die hervorragende Bedeutung der von diesem im Jahre 1811 aufgestellten Molekulartheorie entwickelte und auf alle die wichtigen Ergebnisse hinwies, welche sich aus derselben im Laufe der Zeit entwickelt haben. Mit großem patriotischen Stolz hob er hervor, daß es ein Italiener war, von dem zuerst diese Hypothese ausgesprochen wurde. Mit Vergnügen wird man die poesievollen, wenn auch wohl etwas zu überschwänglichen Schilderungen Guareschis lesen. Er weist darauf hin, daß diejenigen, welche jetzt das Studium der Chemie beginnen, sofort neben dem Namen von Lavoisier auch den von Avogadro kennen lernen, und daß dies auch in den entferntesten Schulen und Universitäten der ganzen Erde der Fall ist, in Japan, in Australien, in Indien und selbst in fast wilden Ländern mit zivilisierten Kolonien, wie Java. Gern wird man auch Guareschi zustimmen, daß der Name Avogadro, der eine Zeitlang vergessen war, zu denen gehört, die mit unauslöschbaren Lettern in das goldene Buch der Wissenschaft eingetragen sind.

Dagegen wird man in geschichtlicher Beziehung die Verdienste Avogadros um die Entwicklung der Wissenschaft nicht so hoch werten können, wie es Guareschi tut, der sie den Leistungen eines Newton, eines Lavoisier, eines Berzelius an die Seite stellt. Letztere waren, wie auch Gay-

Lussac und Davy, die führenden Geister ihrer Zeit und haben durch ihre Anschauungen, sowie vor allem durch ihre hervorragenden experimentellen Untersuchungen die blühende Entwicklung von Physik und Chemie geschaffen und der Nachwelt einen reichen Schatz wichtiger Tatsachen hinterlassen.

Avogadro war es aber nicht gelungen, seine Anschauung zur Geltung zu bringen und während seines Lebens einen führenden Einfluß auf die Entwicklung der Chemie zu gewinnen. Erst durch eine jüngere Generation von Forschern, vor allem durch Gerhardt, Clausius und Cannizzaro gelangte die Avogadro'sche Hypothese zur Anerkennung und erst mit Anfang der sechziger Jahre begann sie als Grundstein chemischer und physikalischer Anschauungen ihren wissenschaftlichen Siegeslauf. Doch entspricht es vollkommen der historischen Gerechtigkeit, daß sie allein nach dem Namen des Forschers, der durch eine glückliche Intuition zuerst zur Aufstellung derselben gelangte, als Theorie von Avogadro oder auch als Avogadro'sche Regel bezeichnet wird.

Sehr zu bedauern ist es, daß es Avogadro nicht beschieden war, den Triumph seiner Hypothese zu erleben. Daß ihm diese schöne Anerkennung nicht mehr zuteil wurde, darin ist, nach der Schilderung seines Charakters durch Guareschi, wohl zum Teil seine große Bescheidenheit schuld, denn er hatte noch Kenntnis von Gerhardts Publikationen. Vielleicht wollte er bei seinem hohen Alter nicht mehr mit Reklamationen hervortreten.

Jetzt ist ihm volle Anerkennung reichlich gespendet worden, wie es die vielen Reden, Adressen, Briefe und Telegramme, die in der Gedenkschrift abgedruckt sind, beweisen. C. Graebe. [A. 12.]

### Die Nahrungsmittelchemie im Jahre 1910.

Von S. ROTHENFUSSER, München.

(Eingeg. 14./12. 1911.)

Im Verkehr mit Nahrungsmitteln, Genußmitteln und Gebrauchsgegenständen hat das Jahr 1910 in gesetzgeberischer Hinsicht im Deutschen Reiche keine Änderung der bestehenden Lage gebracht. Wohl aber macht sich der Wunsch nach einer solchen Änderung und die Erkenntnis der Notwendigkeit, die Nahrungsmittelgesetzgebung in mancher Richtung auf sicherere Beine zu stellen, immer mehr geltend. Eine zweite Frage ist es auch, die den Nahrungsmittelchemiker mit Sorge erfüllen muß, namentlich angesichts der in Aussicht ge-

nommenen Verstaatlichung der Milchkontrolle, nämlich das Bestreben der Tierärzte, durch Verdrängung des Chemikers sich auf einem Gebiete zu betätigen, das ihnen naturgemäß fernliegt, nämlich das Gebiet der chemischen Beurteilung. Mit dieser Frage befaßt sich ein Vortrag von F. E. Nottbohm<sup>1)</sup>, Hamburg, in welchem der Vortr. zu dem Schluß kommt, daß eine durchgreifende Änderung der Milchkontrolle in hygienischer Beziehung durchaus wünschenswert ist, ferner, daß die Kontrolle an den Produktionsstätten in erster Linie Sache des Tierarztes, daß aber die Kontrolle der Marktmilch in ihrem ganzen Umfange Sache des Nahrungsmittelchemikers ist. „Zur Neuregelung der Lebensmittelgesetzgebung im Deutschen Reich“ nimmt C. A. Neufeld<sup>2)</sup> das Wort. Vf. vertritt den Standpunkt, daß jeder Käufer das Recht hat, zu wissen, was er kauft. Dem Reichsgesundheitsamt müsse eine eigene Abteilung angegliedert werden, welche die einheitliche Durchführung der Lebensmittelgesetze im ganzen Reiche zu überwachen und in strittigen Fragen Entscheidungen zu treffen hätte, die für alle Bundesstaaten maßgebend sein müßten. Nur eine gründliche und allen berechtigten Anforderungen der Zeit entsprechende Reform der letzteren unter gleichzeitiger Aufhebung aller auf diesem Gebiete jetzt bestehenden Gesetze und Verordnungen — auch des § 367 Ziff. 7 des Strafgesetzbuches — ist geeignet, eine größere Steigkeit der Rechtsprechung zu verbürgen und den Handel mit Lebensmitteln reeller zu gestalten als bisher, zum Schutze der breiten Massen der Konsumenten und im Interesse aller redlichen Händler und Produzenten.

K. von Buchka: „Die Auslegung des § 3 des Gesetzes, betreffend die Verwendung gesundheitsschädlicher Farben bei der Herstellung von Nahrungsmitteln, Genußmitteln und Gebrauchsgegenständen<sup>3)</sup>.“ Vf. kommt in seinen Ausführungen zum Ergebnis, daß eine Beschränkung des Verbotes des § 3 Abs. 1 des Farbengesetzes auf die freien Metalle des § 1 Abs. 2 nicht im Einklang steht mit den übrigen Bestimmungen dieses Gesetzes und im Widerspruch zu der „Begründung“ und den „Technischen Erläuterungen“. Ebensowenig und aus demselben Grunde könne dieses Verbot nur auf Farbstoffe beschränkt bleiben, welche die verbotenen Stoffe des § 1 Abs. 2 enthalten. In Rücksicht auf die chemische Beschaffenheit vieler im Verkehr befindlicher, kosmetischer Mittel und die vielfach beobachteten Gesundheitsschädigungen bei der Verwendung solcher Mittel, sowie unter Berücksichtigung der ausdrücklichen Ausführungen in der Begründung und den technischen Erläuterungen zum Farbengesetz erscheine eine Auslegung des Begriffes „Stoffe“ im § 3 Abs. 1 — als alle Stoffe des § 1 Abs. 2 im freien metallischen Zustande und in Form chemischer Verbindungen jeglicher Art umfassend — mit Ausnahme der in § 3 Absatz 2 angeführten Stoffe als allein richtig.

Aus dem Bericht einer Kommission an die medizinische Akademie: „Über die bei der Herstellung von Nahrungsmitteln verwendeten Farben,“ bringt

Behal<sup>4)</sup> als Mitglied der Kommission eine Mitteilung über benanntes Thema. Es sind Teerfarbstoffe zur Verwendung bei allen Nahrungsmitteln, wie Brot, Milch, Fleisch, Öle, Butter usw., wie auch bei Genußmitteln, wie Wein, Obstwein, Bier usw. unbedingt auszuschließen. Läßt sich eine Färbung nicht umgehen, so genügen Caramel, Orseille, Cochenille und Cichorienabkochung. Für Zuckerbäckereien und einzelne Liköre sollen jedoch bestimmte Teerfarben zugelassen werden, es sollen aber bei Verwendung in Salzform nur die Natriumsalze zum Gebrauch gelangen. Außerdem soll aber den Fabrikanten zur Pflicht gemacht werden, die Farben nur unter Kennzeichnung ihrer Zusammensetzung und in versiegeltom Zustande zu verkaufen. Als zulässig werden bezeichnet: Eosin, Erythrosin, Bordeaux B, Bordeaux S, Ponceau R R, Scharlach R, Säurefuchsin, Orange I, Naphtholgelb S, Chrysoin, Auramin O, Malachitgrün, Säuregrün J, Wasserblau 6 B, Patentblau, Säureviolett 4 B. Schwarze Farben, wie Sulfoindole oder Nigrosine sollen als nicht einheitliche Körper ausgeschlossen werden.

Nachstehend folge in kurzem Auszug ein Bericht über die Ergebnisse wissenschaftlicher Arbeiten des Jahres 1910.

#### Wasser.

R. F. Weinland<sup>5)</sup>: „Über einen beträchtlichen Zinkgehalt eines Leitungswassers“ stellt fest, daß das Tübinger Leitungswasser aus den galvanisierten Eisenröhren 4,8—5,4 mg Zink pro Liter im Rohrnetz des chemischen Institutes aufnimmt. Auch in benachbarten Häusern konnte ebensoviel Zink festgestellt werden, in anderen weniger.

„Ein praktisches Mittel zur Verwendung von Permanganat für die Desinfektion der Wasser“ schlägt Debuchy<sup>6)</sup> vor. Es genügt, 3 cg Kaliumpermanganat in 1 l Wasser zu lösen, 2—3 Stdn. stehen zu lassen, dann 4 mg Resorcin zuzusetzen und nach etwa 5 Minuten zu filtrieren.

Klut<sup>7)</sup> bringt eine Abhandlung: „Die Einwirkung der Trink- und Brauchwässer auf Leitungsröhren, insbesondere auf Bleileitungen“. Es wird aus den angestellten Versuchen der Schluß gezogen, daß das Verfahren nach Kuzika nicht ohne weiteres Aufschluß gibt über das Verhalten eines Wassers in der Leitung, da jedes Wasser lufthaltig werde. Wässer von alkalischer Reaktion (Rosolsäure) und mit einer Carbonathärte von über 7 dg greifen Bleileitungen nur anfangs an. Das Bleilösungsvermögen nimmt allmählich ab und kommt später, wenn einmal ein schützender Belag vorhanden ist, nicht mehr in Betracht. Das Ergebnis der chemischen Untersuchung allein ermöglicht die Beurteilung, ob ein Wasser die Fähigkeit zur Bildung eines Schutzbelages besitzt.

„Über die Bestimmung der freien Kohlensäure im Wasser“ haben J. Tillmans und O. Heublein<sup>8)</sup> gearbeitet mit dem Ergebnis, daß

<sup>4)</sup> Rev. mat. col. 14, 131—134.

<sup>5)</sup> Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 19, 362—363.

<sup>6)</sup> Schweiz. Wochenschr. 48, 302—303.

<sup>7)</sup> Mitteilung a. d. Kgl. Prüfungsanstalt für Wasserversorgung und Abwasserreinigung 1910, Heft 13, Berlin.

<sup>8)</sup> Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 20, 617—631.

<sup>1)</sup> Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 20, 368—373.

<sup>2)</sup> Ebenda 20, 294—309.

<sup>3)</sup> Ebenda 19, 417—42

die Bestimmung der freien Kohlensäure im Wasser durch Titration mit Kalkwasser und anderen Alkalien unter Verwendung von Phenolphthalein als Indicator genau die im Wasser vorhandene Menge der freien Kohlensäure anzeigt. Die Nitrate, Chloride, Sulfate der Alkalien und Erdalkalien reagieren gegen Rosolsäure neutral, die Alkali- und Erdalkalibarbonate reagieren aber gegen diesen Indicator stark alkalisch. Es können daher beim qualitativen Nachweis von freier Kohlensäure nach P e t t e n k o f e r sehr große Mengen von freier  $\text{CO}_2$  der Beobachtung sich entziehen. Es kann daher Rosolsäure nicht als Indicator bei Titration freier Kohlensäure verwendet werden.

### Konservierungsmittel.

Von Richard Berger<sup>9)</sup>: „Kolloide als Konservierungsmittel“ wird darauf hingewiesen, daß anorganische und organische Kolloide eine erhebliche, konservierende Wirkung auszuüben vermögen. Die Ausführungen befassen sich insbesondere mit der Wirkung von Wasserglas und Seifenlösung.

„Über einen schnellen Nachweis der Borsäure in Butter und Milch“ berichtet E. G a n o r y<sup>10)</sup>. Der Nachweis erfolgt in der Weise, daß man 10 g Butter mit 20–25 ccm heißem Wasser unter Umrühren behandelt, dem wässrigen Filtrat 7–8 Tropfen Barytwasser und 10 ccm Alkohol beimengt, nach einigen Minuten zentrifugiert, die klare Flüssigkeit abgießt, dieser dann 1 ccm heißer, konz. Oxalsäurelösung zufügt, wieder mit Alkohol fällt, zentrifugiert und nun die klar abgegebene Flüssigkeit mit einigen Tropfen Curcumatinktur versetzt und auf dem Wasserbade bei etwa 85° eindampft. Anwesenheit von Borsäure erkennt man an der Rotfärbung. Diese ist noch bei 1 mg Borsäure zu erkennen. Bei Milch wird die Asche in salzsaurem Wasser aufgenommen und nach Zusatz von Barytwasser wie oben weiterbehandelt.

T h. v o n F e l l e n b e r g<sup>11)</sup> hat über: „Die quantitative Bestimmung von Salicylsäure in Konfitüren.“ eine Mitteilung veröffentlicht, in der ein neues Verfahren beschrieben wird. 15 g Konfitüre werden mit 50 ccm Wasser erwärmt und fein verteilt. Man setzt nun (10–a) ccm n. Natriumcitratlösung hinzu, wobei a die Anzahl Kubikzentimeter bedeutet, die zur Neutralisation nötig waren. Nun fügt man 10 ccm Bleiessig 1,235–1,24 hinzu, rührt gehörig um, macht mit 10 ccm n. Natronlauge alkalisch und versetzt nach gutem Umrühren tropfenweise mit 5 ccm n. Salzsäure. Zu dem so erhaltenen Brei fügt man 40 ccm einer gesättigten Kochsalzlösung. Man bringt die Masse nun in einen 150 ccm fassenden Meßzylinder mit Glasstopfen, füllt bis zur Marke auf, schüttelt kräftig und filtriert. Der Filtrerrückstand wird ausgepreßt, die gewonnenen Flüssigkeiten vereinigt, filtriert. 100 ccm Filtrat werden nach dem Ansäuern mit 3 ccm 20%iger Salzsäure fünfmal mit je 50 ccm Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherauszüge werden mit 20 ccm n. Natronlauge 2 Min. geschüttelt, der

Äther abdestilliert und der Rückstand mit Brom titriert.

Von P. A. Y o d e r und W. G. T a g g a r t<sup>12)</sup>: „Über das Vorkommen von Formaldehyd in Zuckerfabrikserzeugnissen.“ wird der Standpunkt vertreten, daß, soweit Zucker nur als Nahrungsmittel in Betracht kommt, vom gesundheitlichen Standpunkte keine Bedenken gegen die Verwendung von Formaldehyd als Konservierungsmittel für den Zuckersaft in den Zuckerfabriken besteht. Wenn es sich dagegen darum handelt, die Melasse als Nahrungsmittel zu verwerten, oder wenn die Fabrikation von Speisesirup in Betracht kommt, dann dürften doch Zweifel über die Zulässigkeit einer solchen Verwendung berechtigt sein.

### Milch.

C. M a i<sup>13)</sup> behandelt die Frage: „Ist die Forderung eines Mindestfettgehaltes der Marktmilch berechtigt?“ Aus der Tatsache, daß der Fettgehalt allein nicht der richtige Maßstab für die Bewertung der Milch als Nahrungsmittel ist, und daß er durch die Fütterung nicht beliebig beeinflußt werden kann, wird gefolgert, daß die Forderung eines Mindestfettgehaltes der Marktmilch unbegründet und zwecklos ist. Die Vorschrift, einen willkürlich festgesetzten Fettgehalt nicht besitzende Vollmilch als Magermilch zu verkaufen, ist unhaltbar und rechtsungültig. Notwendiges Korrelat für das Wegfallen aller Grenzzahlen ist allerdings wesentlich. Verschärfung und wissenschaftliche Vertiefung der Überwachung des Milchverkehrs sei nötig.

Der gleiche V f.<sup>14)</sup> berichtet: „Über sog. Eisenmilch.“ Die Fütterung von zwei Kühen mit einem Eisenpräparat Laetocoon oder Sango hatte nicht die gewünschte Erhöhung des natürlichen Eisengehaltes der von diesen Tieren gewonnenen Milch zur Folge. Der Eisengehalt betrug vor und nach der Fütterung etwa 1–1,5 mg im Liter. Das benutzte Eisenpräparat war ein etwa zweieinhalbfach konz. Ferrum oxydatum saccharatum.

Von G. F e n d l e r und O. K u h n<sup>15)</sup>: „Zur Bestimmung und Beurteilung des Schmutzgehaltes der Milch“ wird auf Grund weiterer Versuche ausgeführt, daß die nach H. W e l l e r als Milchschnitz zur Wägung kommenden Rückstände mehr oder weniger aus normalen Milchbestandteilen bestehen.

F. W. F. A r n a u d und E d w a r d R u s s e l l<sup>16)</sup> geben unter dem Titel: „Bemerkungen über die Milchversorgung von zwei großen Städten.“ einen Einblick in die aus zahlreichen Milchschnitzbestimmungen gewonnenen Monats- und Jahresdurchschnittszahlen. Der Jahresdurchschnitt betrug im Jahre 1907 für Portsmouth und Bristol je 3,54%, 1908 3,57 und 3,84%. Von Bedeutung ist die Feststellung, daß die Marktmilch in zahlreichen Fällen mit Magermilch auf den behördlicherseits festgesetzten Mindestfettgehalt eingestellt wurde.

Von R. R. T a t l o c k und R. T. T h o m s o n<sup>17)</sup>: „Die Zusammensetzung von Rahm“ wird

<sup>12)</sup> Ebenda 20, 208–214.

<sup>13)</sup> Ebenda 19, 24–31.

<sup>14)</sup> Ebenda 19, 21–23.

<sup>15)</sup> Ebenda 19, 13–21.

<sup>16)</sup> Analyst 35, 8–11.

<sup>17)</sup> Analyst 35, 5–8.

<sup>9)</sup> Z. f. Kolloide 6, 172–174.

<sup>10)</sup> Ann. Chim. anal. 15, 14–15.

<sup>11)</sup> Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 20, 63–70.

in einer Reihe von Versuchen gezeigt, daß die fettfreie Trockenmasse von Rahm stets etwas höher ist als diejenige der Milch, aus der der Rahm gewonnen wird, und zwar bei jeder Art der Rahmgewinnung. Die Unterschiede sind aber nicht erheblich, so daß bei Beurteilungen in der Praxis von der Tatsache Abstand genommen werden kann.

Arnaud und Russell<sup>18)</sup> berichten über Feststellung einer Verschneidung von Konsummilch mit Magermilch bis zum gesetzlich vorgeschriebenen Mindestfettgehalt.

Chr. Barthel<sup>19)</sup>: „Die Reduktaseprobe,“ bespricht den Wert der Reduktaseprobe und kommt zu dem Schluß, daß unter allen Umständen diese die Grundlage für die Klassifizierung der Milch ist. Die Reduktaseprobe wurde ausgeführt bei 45–50° und einer Zeitdauer von 3 Stunden.

Orla Jensen<sup>20)</sup>: „Beurteilung der Milch im Molkereiwesen,“ verwendet die Reduktaseprobe neben der Milchgärprobe, die für den Käser unentbehrlich ist. Die Milch mit Paraffin zu überschichten, ist unnötig. Von großer Wichtigkeit ist jedoch die Temperatur, welche einen großen Einfluß auf die Reduktionszeit ausübt.

W. Bremer und F. Spönnagel<sup>21)</sup> bringen einen Bericht: „Über die Zusammensetzung der in Harburgs näherer Umgebung gewonnenen Vollmilch.“

C. Mai und S. Rothenfußer<sup>22)</sup>: „Lichtbrechung und spezifisches Gewicht des Chloraliumserums der Milch,“ weisen neuerdings darauf hin, welche Vorteile der Gebrauch des refraktometrischen Untersuchungsverfahrens gegenüber allen anderen dem gleichen Zwecke des Nachweises erfolgten Wasserzusatzes dienenden Verfahren mit sich bringt. Es werden die Urteile, die sich inzwischen in der Praxis gebildet und in der Öffentlichkeit ihren Ausdruck gefunden haben, erwähnt. Die Mahnung von Henkel wird mit entsprechender Begründung als bedeutungslos erklärt. Bezüglich der interessanten Berechnungen G. Wiegners werden die Beziehungen zwischen Theorie und Praxis erläutert.

In einer Abhandlung: „Ist die Forderung eines Mindestfettgehaltes der Marktmilch berechtigt?“ (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 19, 331–335, 15./3. [9./2.] 1910. Chemnitz) vertritt A. Behre<sup>23)</sup> entgegen den Ausführungen von C. Mai den Standpunkt, daß vom rein praktischen Standpunkte aus auf Grenzzahlen, insbesondere für den Fettgehalt der Milch, nicht verzichtet werden könne.

Von J. Alexander<sup>24)</sup>: „Über die Wirkung von Schutzkolloiden auf die Verdaulichkeit des Caseins und des Fettes in der Milch,“ wird ein Zusatz von Schutzkolloiden, wie z. B. Gelatine befürwortet, weil dadurch eine leichtere Assimilation gewährleistet werde.

G. Fendler, L. Frank und W. Stüber<sup>25)</sup> geben unter „Eisenbestimmung in der

Milch“ ein Verfahren zur Bestimmung des Eisengehaltes der Milch an und finden in gewöhnlicher Milch 0,0004–0,0012% Eisenoxyd.

O. Kellner<sup>26)</sup> berichtet: „Über den Einfluß der Ernährung auf die Milcherzeugung“.

Hittcher<sup>27)</sup> hat eine Zusammenstellung der Ergebnisse veröffentlicht, gewonnen durch „Untersuchung der Kuhherde der Kgl. Domäne Kleinhof-Tapiau im Jahre 1907/08“.

A. Auzinger<sup>28)</sup> teilt mit: „Über die Trockensubstanzberechnungen der Milch und den Rechenautomaten nach Dr. Ackermann“, daß die Ackermannsche Rechenscheibe bei erhöhtem Fettgehalt und erhöhtem spez. Gewicht, trotzdem sie auf diese hohen Faktoren noch geeicht und kalibriert ist, gänzlich falsche Resultate liefern soll.

E. Ackermann<sup>29)</sup>: „Antwort auf die Veröffentlichung von August Auzinger, Berg-hof 169: „Über Trockensubstanz der Milch und den Rechenautomaten nach Dr. Ackermann“ weist nach, daß A. Auzinger sich im Irrtum befindet, daß vielmehr sein Rechenautomat richtig ist, und daß nur eine Auflage besteht.

Sauter<sup>30)</sup>: „Milchkontrolle und Mindestfettgehalt“. Der Vf. verbreitet sich über die von C. Mai (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 19, 24, 1910) aufgestellten drei Sätze, hält aber nur einen davon für richtig, nämlich, daß die Überwachung des Milchverkehrs wesentlich verschärft und vertieft werden muß.

Über „Anormale Stallprobenmilch“ wird von G. Heuser<sup>31)</sup> berichtet. In zwei Tabellen werden Stallprobenmilche mit anormalem Fettgehalt und anormalem spez. Gewicht zusammengestellt. Die Frühmilch hatte in vielen Fällen einen ganz erheblich niedrigeren Fettgehalt als die Abendmilch. Eine Festsetzung eines Grenzwertes für den Fettgehalt von Milch ist zu verwerfen.

S. Rothenfußer<sup>32)</sup>: „Nachweis von Saccharose und Zuckerkalk in Milch und Rahm“, hat in Ergänzung einer früheren Abhandlung<sup>33)</sup> auf dem Gebiet weitergearbeitet. Die Ausfällung der Kolloide und des Milchzuckers erfolgt nun in der auf 85–90° erwärmten Milch mit neutralem Bleiacetat (statt früher basischem Bleiacetat) in ammoniakalischer Lösung unter bestimmten Verhältnissen. Diese werden angegeben für den Nachweis von Saccharose in Vollmilch, Rahm, Magermilch, Buttermilch, Sauermilch, kondensierte Milch, Milchpulver. Es wird unterschieden zwischen Nachweis von ungebundener und gebundener Saccharose (Zuckerkalk).

Der Nachweis in Milch erfolgt in der Weise, daß man nach dem Erwärmen auf 85–90° ein gleiches Volumen einer Mischung von 2 Vol. Bleiacetatlösung (5 + 12) und 1 Vol. Ammoniak 0,944 zufügt, schüttelt, filtriert. Etwa 3 ccm Filtrat werden mit dem gleichen Volumen der beschriebenen Diphenylamineisessigsalzsäure gemischt und 10 Min.

<sup>18)</sup> Analyst 35, 8.

<sup>19)</sup> Milohztg. 1910, 25–27.

<sup>20)</sup> Ebenda 1910, 37–39.

<sup>21)</sup> Ebenda 1910, 75–78 u. 85–88.

<sup>22)</sup> Milchw. Zentralbl. 1910, 145–154.

<sup>23)</sup> Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 19, 25.

<sup>24)</sup> Z. f. Kolloide 6, 197–201.

<sup>25)</sup> Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 19, 369–370.

<sup>26)</sup> Milchztg. 1910, 98–100.

<sup>27)</sup> Ebenda 1910, 157–161.

<sup>28)</sup> Ebenda 1910, 169–170.

<sup>29)</sup> Ebenda 1910, 256.

<sup>30)</sup> Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 19, 434–438.

<sup>31)</sup> Ebenda 19, 438–441.

<sup>32)</sup> Ebenda 19, 465–475.

<sup>33)</sup> Ebenda 18, 135–155.

in ein kochendes Wasserbad gestellt. Bei Anwesenheit von Saccharose tritt nach kurzer Zeit selbst bei sehr geringem Saccharosegehalt Blaufärbung der klaren Flüssigkeit ein, bei Abwesenheit der Saccharose bleibt die Flüssigkeit farblos.

Jul. Meyer<sup>34)</sup> stellt in seiner Abhandlung: „Bemerkungen über die Fermente der Milch“, fest, daß die Annahme von Bordas und Touplain, wonach die Anwesenheit von Fermenten für die Erklärung der Reaktion nach Storch nicht erforderlich sein soll, zum großen Teil nicht bestätigt werden konnte. Es besteht keine Veranlassung, an der Anwesenheit Wasserstoffsuperoxyd zersetzender Fermente zu zweifeln, die eine katalytische Oxydationswirkung beschleunigender Art auf andere Körper auszuüben vermögen.

H. Weller<sup>35)</sup>: „Die Bestimmung des Schmutzgehaltes der Milch“, stellt im Gegensatz zu Fendler und Kuhn (Z. Unters.-Nahr. u. Genußm. 19, 13) fest, daß im Milchschnitz nach entsprechendem Auswaschen ein MilCHFest festgestellt werden konnte. Abweichungen bei Parallelbestimmungen für gleiche Milch blieben innerhalb der Fehlergrenzen. Normale Milch hinterläßt nach vorherigem Durchsiehen durch ein Tuch bei Filtration durch ein Filter keinen Casein- oder Fettückstand.

„Studien über die Wirkung der Hitze auf Milch“ veröffentlichten R. R. Renshaw und F. C. Ware<sup>36)</sup>. Es finden sich in dieser Mitteilung Angaben über die Einwirkung von Alkalien auf die Lactose der Milch. Bei Bestimmung der Lactose in pasteurisierter Milch wurden mit der optischen und gravimetrischen Methode völlig gleiche Werte gefunden. Beim Pasteurisieren in Flaschen werden erhebliche Mengen MilChzucker zersetzt. Beim Pasteurisieren der Milch bildet sich ein Niederschlag, der Calciumphosphat enthält.

Über: „Systematische Untersuchungen über die Zunahme der fettfreien Trockensubstanz in der Milch bei Entrahmung“, berichtet Carlo Formenti<sup>37)</sup>. Hierbei werden die Schlußfolgerungen gezogen, daß man bei Milch infolge der Entrahmung in den meisten Fällen eine manchmal beträchtliche Zunahme der fettfreien Trockenmasse beobachtet, daß aber keine gesetzmäßige Beziehung zwischen dem Grad der Entrahmung und der Zunahme der fettfreien Trockenmasse sich erkennen läßt. Auffallend ist, daß die Zunahme der fettfreien Trockenmasse bei Stallprobenmilch konstanter ist als bei Handelsmilch, die ja fast immer schon eine sog. Behandlung erfahren hat. Aus der Erhöhung der fettfreien Trockenmasse entrahmter Milch läßt sich die Möglichkeit einer Fälschung mit 5, ja bis 10% Wasser erkennen, ohne daß diese mit dem für die Trockenmasse gefundenen Werte nachgewiesen werden könnte, weil kein Herabsinken auf unter 9% erfolgt.

Nach Paul H. Römer und Th. Sams<sup>38)</sup>: „Beiträge zur Schardingerschen Reaktion der Kuhmilch“ zeigt der erste Teil eines Gemelkes geringere Reduktionsfähigkeit für das Schardingersche Reagens, so daß entweder gar keine

oder nur unvollständige Entfärbung eintritt. Bei Mischmilch sind alle Übergänge von rascher bis zur langsamen und unvollständigen Entfärbung zu finden. Endmilch entfärbt stets prompt. Es wird daraus geschlossen, daß unter gleichen Bedingungen, unter denen die Milchdrüse reichlich Fett absondert, es auch zu reichlicher Abscheidung der Reduktase kommt. Bei gekochter Milch tritt nach Zusatz von Ferrosulfat die Reaktion ein, wie auch bei einer mit Alkali versetzten MilChzuckerlösung.

Aus „Beiträge zur Kenntnis der Einzelkuhmilch“ von Otto Mezger, Karl Fuchs und Hugo Jesser<sup>39)</sup> ergibt sich, daß in allen besprochenen Fällen, in denen einzelne Striche ein auffallend abweichendes Sekret lieferten, auch bei negativem bakteriell. Befund, in dem Euter doch kein Normalzustand herrschte. Dafür spricht die vermehrte Menge von Leukocyten und die stets alkalische Reaktion solcher Sekrete. Es kommt vor, daß stark abnorme Sekrete in einer Menge von 30 ccm mit 0,25 ccm (Chlorecalciumlösung 1,1375 nicht gerinnen. Von Wichtigkeit ist für die Zwecke der praktischen Milchkontrolle der Nachweis der Tatsache, daß nie von einem Tage zum anderen die abnorme Sekretbildung aufhörte, was namentlich in den gleichen oder ähnlichen Werten der Lichtbrechung zum Ausdruck kommt. Es wird von dem Vf. ausdrücklich darauf hingewiesen, daß niemals mit Grenzzahlen operiert werden darf.

Paul Poetschke<sup>40)</sup> hat über: „Die Bestimmung von Chlornatrium in Milch“ gearbeitet. Es wird ausgeführt, daß zur Erhöhung des spez. Gewichtes gewässerter Milch oft Kochsalz zugesetzt wird. Um dieses zu bestimmen, werden 25 ccm Milch in einem 200 ccm-Mischzylinder mit 125 ccm Wasser verdünnt und mit 10 ccm Kupfersulfatlösung (34,639 g in 500 ccm) und 8,8 ccm 1/2-n. Natronlauge versetzt. Nach dem Auffüllen bis zur Marke wird der Zylinder etwa zehn- bis zwölfmal umgedreht, geschüttelt und durch ein trockenes Faltenfilter bei bedecktem Trichter in ein trockenes Glas filtriert. Zu 100 ccm Filtrat werden 5 ccm Salpetersäure, überschüssiges Silbernitrat und 5 ccm Äther gemischt, das Chlorsilber abfiltriert und im Filtrat der Überschuß von Silber mit 1/10-n. Rhodanammunium und 3 ccm Eisensäure (kalt gesättigte und mit Salpetersäure entfärbte Eisenaullösung) als Indicator zurücktitriert.

F. Bordas und F. Touplain<sup>41)</sup>: „Über die Diastasen der Milch“, vertreten die Ansicht, daß die Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd nicht auf Fermente, sondern auf ein Kalkcaseinat zurückzuführen sei. Daß die Wirkung auf Wasserstoffsuperoxyd in gekochter Milch nicht eintrete, habe seinen Grund darin, daß sich das lösliche Casein auf dem suspendierten Casein niederschlage und so einen Überzug bilde, der die Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd und somit auch die Reaktion nach Storch und Du Roi unmöglich mache.

J. Tillmans und W. Sutthoff<sup>42)</sup>: „Präformierte Schwefelsäure in der Milch“, stellen in einer ausführlichen Abhandlung fest, daß prä-

<sup>34)</sup> Arb. Kais. Gesundheitsamt 34, 115—121.

<sup>35)</sup> Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 19, 654—655.

<sup>36)</sup> J. Am. Chem. Soc. 32, 391—396.

<sup>37)</sup> Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 19, 616—625.

<sup>38)</sup> Ebenda 20, 1—10.

<sup>39)</sup> Ebenda 19, 720—747.

<sup>40)</sup> J. Ind. Eng. Chem. 2, 210—212.

<sup>41)</sup> Compt. rend. d. Acad. d. Sciences 148, 1057.

<sup>42)</sup> Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 20, 49—63.

formierte Schwefelsäure in der Kuh-, Ziegen-, Stuten- und Frauenmilch als normaler Bestandteil vorhanden ist.

Kuhmilch enthält im Liter im Mittel 92,1 mg Schwefelsäure (SO<sub>2</sub>), Ziegenmilch 50,4 mg, Stutenmilch 22,8 mg, Frauenmilch 23,7 mg. Die Schwefelsäure ist als einfache Sulfatschwefelsäure vorhanden. Der in der Milch vorhandene Schwefel besteht aus Proteinschwefel, organischem Nichtproteinschwefel und Schwefel in Form von präformierter Schwefelsäure.

Einen wesentlichen Beitrag: „Zur physikalischen Chemie des Chlорcalciumserums der Milch“, brachte Georg Wiegner<sup>43)</sup>. Es findet sich in dieser Arbeit eine Aufklärung über den Zusammenhang der physikalischen Eigenschaften des Chlорcalciumserums untereinander (in bezug auf spez. Gewicht, spez. Volumen, spez. Refraktion und Brechungsvermögen), ferner über die Abhängigkeit dieser physikalischen Eigenschaften von der chemischen Zusammensetzung des Serums.

Das spez. Gewicht der Trockenmasse des Chlорcalciumserums ist, soweit es gleichmäßig hergestellt ist, mit großer Wahrscheinlichkeit konstant, und zwar gleich 1,685 bei 20° bezogen auf Wasser von 4°. Mit Hilfe dieses konstanten spez. Gewichts läßt sich die Trockenmasse des Chlорcalciumserums berechnen

1. aus dem spez. Gewicht des Chlорcalciumserums, bestimmt bei 20° und bezogen auf Wasser von 4° nach einer angegebenen Formel,

2. aus dem Brechungsexponenten des Serums bei 20°.

Die Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung ist für die Versuche genügend. Es wird weiterhin ausgeführt, daß die Versuche von Mai und Rothenfusser erwiesen haben, daß es bei sorgfältigen, gleichmäßigem Arbeiten möglich ist, nach der Vorschrift von Ackermann einen annähernd konstanten Teil der kolloidalen Milchbestandteile auszuflocken, derart, daß das Verhältnis der fettfreien Trockenmasse der Milch zur Trockenmasse des Chlорcalciumserums der Milch 1,4054 beträgt. Es erscheint erwiesen, daß es bei sorgfältigen, gleichmäßigem Arbeiten möglich ist, einen Schluß von der Zusammensetzung des Chlорcalciumserums auf die der Milch zu ziehen. Ist der Brechungsexponent bei 20° N, so ergibt sich der Gehalt an fettfreier Trockenmasse T nach der Formel

$$T = 344,83 - \frac{N^2 + 2}{N^2 - 1} \cdot 70,84.$$

Ein weiterer „Beitrag zur Refraktometrie des Chlорcalciumserums der Milch“ folgte von G. Fendler, C. Borkel und W. Reidemeister<sup>44)</sup>. Aus den an 435 Milchproben vorgenommenen Bestimmungen, die sich auf spez. Gewicht, Fett, Lichtbrechung des Chlорcalciumserums und spez. Gewicht des Essigsäureserums erstrecken, und die sich in einer tabellarischen Zusammenstellung vereinigt finden, ergibt sich, daß zwischen der Brechung des Chlорcalciumserums und dem spez. Gewicht des Essigsäureserums keine festen Beziehungen bestehen. Auch die fettfreie Trockenmasse steht nur

in einem losen Zusammenhange mit der Höhe der Brechung des Chlорcalciumserums. Ferner bestehen auch zwischen dem spez. Gewicht des Essigsäureserums und der fettfreien Trockenmasse der Milch nur sehr geringe Beziehungen.

Utz<sup>45)</sup> hielt gelegentlich der 23. Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in München einen Vortrag: „Über den Nachweis von Nitraten in Milch, die mit Wasserstoffsuperoxyd konserviert ist.“ Nach den Untersuchungen von S. Rothenfusser<sup>46)</sup> steht der Wert der Nitratreaktion für die Beurteilung der Milch nunmehr außer allem Zweifel; die Bedenken und Behauptungen, die auf dem vorjährigen Kongreß für Milchwirtschaft usw. in Budapest von einzelnen Seiten geäußert worden sind, haben durch diese Arbeiten ihre Bedeutung verloren. Das Wasserstoffsuperoxyd wird durch Hepin zerstört. Der Nachweis erfolgt im Chlорcalciumserum.

Hesse und D. W. Kooper<sup>47)</sup>: „Methoden des Nachweises einer stattgehabten Erhitzung von Milch und Molkereiprodukten, speziell in der Butter.“ weisen darauf hin, daß das Rothenfussersche Verfahren dem Storchschen mindestens ebenbürtig, wenn nicht überlegen ist. Es ließe nur, was auch bei dem Storchschen Reagens der Fall sei, die Haltbarkeit des Reagens etwas zu wünschen übrig, wenn es nicht vorschriftsmäßig aufbewahrt werde.

S. Rothenfusser<sup>48)</sup>: „Methoden des Nachweises einer stattgehabten Erhitzung von Milch und Molkereiprodukten speziell in der Butter“ macht darauf aufmerksam, daß die Bemängelung bezüglich der Haltbarkeit nur auf einem Versehen bei Herstellung des Reagens beruhen könne. Jedenfalls sei Paraphenylendiamin statt Paraphenylendiaminchlorhydrat verwendet worden. Bei Gebrauch des letzteren sei das Reagens unbedingt haltbar. Anschließend wird die Prioritätsfrage bezüglich der Benzidinreaktion behandelt.

Die Autoren Hesse und D. W. Kooper<sup>49)</sup> bestätigen später die Richtigkeit der Annahme Rothenfussers.

O. Wendler<sup>50)</sup> beschreibt unter „Neusal“ ein neues säure- und alkalifreies Verfahren, sowie Apparatur zur Ermittlung des Fettgehaltes in Voll- und Magermilch.

N. Gerber<sup>51)</sup> beschreibt einen sehr handlichen Apparat zur Ausführung der Katalasebestimmung. Der Apparat besteht aus dem zur Aufnahme der Milch und der Wasserstoffsuperoxydlösung dienenden zylindrischen Gefäße, das am unteren Ende halsartig eingezogen ist und mit einem Zapfen verschlossen wird. Am oberen Ende ist seitlich ein Tubus angeschmolzen, der mit Metallschraubenverschluß oder Gummistöpsel abgedichtet werden kann. Der Meßraum steht mit dem Gasentwicklungsraum durch ein dünnes, bis nahe an die Spitze des ersteren führendes Rohr in Ver-

<sup>45)</sup> Diese Z. 23, 977 (1910).

<sup>46)</sup> Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 18, 353—364.

<sup>47)</sup> Milchw. Zentralbl. 1910, 412—420.

<sup>48)</sup> Ebenda 1910, 468—470.

<sup>49)</sup> Milchwirtsch. Zentralbl. 7, 133.

<sup>50)</sup> Milchztg. 1910, 230—232.

<sup>51)</sup> Ebenda 1910, 255.

<sup>43)</sup> Ebenda 20, 70—86.

<sup>44)</sup> Ebenda 20, 156—169.

bindung. Der Beschreibung ist eine Abbildung beigegeben.

A. Auzinger<sup>52)</sup> bringt eine Erwiderung auf die Entgegnung von Aokermann.

Koestler<sup>53)</sup>: „Die Beurteilung der Milch auf Käseerhaltbarkeit durch die Reduktaseprobe“, hält zwar die Jenseische Gärreduktaseprobe für gut brauchbar, empfiehlt aber, noch eine gewöhnliche Gärprobe anzusetzen.

W. D. Kooper<sup>54)</sup>: „Fermente und Enzyme“, gibt eine Zusammenstellung der zurzeit meist verbreiteten Ansichten über diese im Tier- und Pflanzenreich so häufig vorkommenden Körper.

Hesse<sup>55)</sup> bringt aus dem Jahresbericht der Milchwirtschaftlichen Zentralstelle zu Güstrow eine Abhandlung: „Die Rahmuntersuchung nach dem Salverfahren.“ Es wurden eingehende Untersuchungen zur Ausführung gebracht, die die Brauchbarkeit der Salmethode ergaben. Es sind aber die Säuremethoden vorzuziehen.

Eine weitere Abhandlung des gleichen Autors<sup>56)</sup> legt dar, daß die „Prüfung der Dr. Gerberschen Rahmuntersuchungsmethode mit dem Pipettenbutyrometer“ auf einfache Weise genaue Ergebnisse von dem Fettgehalt der untersuchten Rahmproben zeigte.

Ferner<sup>57)</sup> wurde der „Einfluß verschiedener Konservierungsmittel auf die Untersuchung der Milch und des Rahmes nach der Salmethode“ einer Prüfung unterzogen. Zusatz von Konservierungsmitteln hatte keinen Einfluß auf das Ergebnis.

Th. Henkel<sup>58)</sup> beschreibt einen „Apparat zur Katalasebestimmung“, der im Prinzip eine pneumatische Wanne darstellt. Die Einzelapparate sind in ein großes Temperierbad einstellbar, es kann daher gleichzeitig eine größere Anzahl von Milchproben untersucht werden. Der Apparat ist unter Gebrauchsmusterschutz gestellt.

„Gegen den Pasteurisierungszwang der Marktmilch“ spricht sich Kirchner<sup>59)</sup> aus (Leipzig).

Otto Mezger<sup>60)</sup> behandelt die Frage: „Ist die Berechnung der Trockensubstanz bei Milch für gerichtliche Fälle ungültig?“ Es wird der Standpunkt vertreten, daß diese Berechnung sehr wohl gültig ist.

„Über einen neuen Apparat zur Säurebestimmung der Milch“ berichtet Kurt Schern<sup>61)</sup>, Berlin.

Einer Patenterteilung ist vielleicht Beachtung zu schenken, die an Louis Marie Rousseau<sup>62)</sup>, Ermont (Seine et Oise, Frankreich) erteilt wurde: Verfahren zur Herstellung von kolloidalem Rahm, dadurch gekennzeichnet, daß dem Rahm Casein in kolloidalem Zustande in geeigneter Menge zugesetzt wird. Die erforderliche Menge von Casein beträgt nur ein Viertel der fetten Bestandteile

des Rahmes. Man erhält einen vollständig stabilen und gut emulsionierbaren Rahm.

Lobeck<sup>63)</sup> beschreibt „Katalasegläschen zur Milchprüfung“, welche ein bequemes Messen des aus Wasserstoffsuperoxyd entwickelten Sauerstoffs gestatten.

F. E. Nottbohm und J. Angerhausen<sup>64)</sup> berichten über „Nachprüfung der ‚Neusalmethode‘ von Dr. Wendler zur Fettbestimmung in Milch“. Es ergibt sich gute Übereinstimmung mit den Befunden nach der Acidbutyrometrie und nach Gottlieb-Röhse. Konservierungsmittel sind ohne Einfluß, bei gekochter Milch ist jedoch das Verfahren nicht brauchbar. Die Hauptvorzüge sind zu finden in der Verwendung ungefährlicher Reagenzien, dem Fortfall einer Abmessung und der niederen Temperatur beim Schleudern.

„Zur Kenntnis der reduzierenden Wirkung von Milch, Leber und Hefe“ liefert L. Rosenthaler<sup>65)</sup> einen Beitrag. Asymmetrische Reduktion auf biochemischem Wege.

Kuhmilch, Hefe und Leber reduzieren Benzoylameisensäure zu l-Mandelsäure. Es konnte nicht bewiesen werden, daß die eintretende Reaktion auf ein Enzym zurückzuführen ist. Die untersuchte reduzierende Wirkung ist eine Folge bakterieller Tätigkeit.

Eine weitere Patenterteilung ist von Interesse. Inhaber Philipp Müller<sup>66)</sup>, Frankfurt a. M. Verfahren zur Herstellung einer salz- und zuckerarmen Kuhmilch von normalem Fett- und Caseingehalt, dadurch gekennzeichnet, daß eine im Eiweißgehalt durch Caseinzusatz erhöhte Vollmilch entsprechend diesem Zusatz mit Wasser gemischt und aus dem Gemenge durch Zentrifugieren ein Teil von normalem Gehalt an Fett und Casein, aber geringerem Salz- und Zuckergehalt abgeschieden wird (Kindernahrung).

Eichloff und Grimmer<sup>67)</sup> berichten über ein „Abgeändertes Verfahren zur Bestimmung des Fettgehaltes nach Gottlieb-Röhse in Milch und Molkereiprodukten“, welches höhere und genauere Werte gibt als nach Gottlieb-Röhse. Es werden genaue Angaben über die Arbeitsweise für Milch, Rahm, Butter, Käse und Trockenmilch gegeben.

W. Grimmer<sup>68)</sup> hat die „Neusalmethode“ nachgeprüft mit dem Ergebnis, daß sie gegenüber der Acidmethode keine Vorteile bietet. Zu ähnlichem Ergebnis kommt C. Beyer<sup>69)</sup>. Die Untersuchung erstreckt sich auf Schaf- und Ziegenmilch.

König<sup>70)</sup>: „Biologische und biochemische Studien über Milch, 7. Teil.“

Rullmann<sup>71)</sup> arbeitet über die Fermentreaktionen in absolut steriler Milch. Zu originären Milchenzymen werden gerechnet Oxydase, Peroxydase, Diastase und Aldehydkatalase, während Reduktase, Hydrogenase und Salolase ihren Ursprung

<sup>52)</sup> Ebenda 1910, 294.

<sup>53)</sup> Molkereiztg., Berlin, Nr. 13.

<sup>54)</sup> Milch-Ztg. 1910, 387.

<sup>55)</sup> Ebenda 1910, 449.

<sup>56)</sup> Ebenda 1910, 460—461.

<sup>57)</sup> Ebenda 1910, 544.

<sup>58)</sup> Molkerei-Ztg. 1910, 14 u. 25—27.

<sup>59)</sup> Ebenda 1910, 76.

<sup>60)</sup> Ebenda 1910, 133, 134 u. 145 u. 146.

<sup>61)</sup> Ebenda 1910, 445.

<sup>62)</sup> D. R. P. 225 080, Kl. 53c.

<sup>63)</sup> Chem.-Ztg. 34, 875, 876.

<sup>64)</sup> Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 20, 495—498.

<sup>65)</sup> Ebenda 20, 448—453.

<sup>66)</sup> D. R. P. 226 058, Kl. 53c.

<sup>67)</sup> Milchw. Zentralbl. 1910, 114—121.

<sup>68)</sup> Ebenda 1910, 409—410.

<sup>69)</sup> Ebenda 1910, 410—412.

<sup>70)</sup> Ebenda 1910, 127, 171, 222, 264.

<sup>71)</sup> Ar. f. Hygiene 73, 81.

den Bakterien verdanken. Auch sterilisierte Milch vermag Formalinmethylenblau zu entfärben.

A. Faitelowitz<sup>72)</sup>: „Zur Kenntnis der Entstehung der Katalase in Milch und deren Bedeutung für die Milchkontrolle“.

M. Siegfeld und M. Kersten<sup>73)</sup>: „Die Fettbestimmung in der Buttermilch“. Bei Bestimmung des Fettgehaltes in Buttermilch werden stets zu niedrige Werte gefunden, was auf Fehler bei Ausführung der Bestimmung zu setzen ist.

Über ein neues Präparat der Deutschen Milchlingesellschaft m. b. H. „Milchlin“ hat v. S o b b e<sup>74)</sup> einen Bericht gebracht. „Zur Kenntnis des Milchlins.“ Es handelt sich wahrscheinlich um ein durch Eindicken von Magermilch erhaltenes Präparat, dem Milchlinpulver zugesetzt ist.

Milchlinpulver enthielt: Wasser 25,36%, Asche 27,88%. In Wasser lösl. 61,9%. Fehling'sche Lösung wird reduziert ohne vorherige Inversion.

Milchlin selbst ergab spez. Gew. 1,0422. Säuregrad 11,4. Trockenmasse 10,78%, Fett 0,133%, Eiweißstoffe 3,72%, Milchsucker 4,82%, Asche 0,907%. Die Asche enthielt Calciumoxyd 17,49%, Phosphorsäure 22,8%, Schwefel 1,35%. Vf. kommt zu dem Ergebnis, daß Milchlin ein minderwertiges Getränk ist, das eher in den Kälber- oder Ferkelstall hineingehört als in den Bereich der Nahrungsmittel.

T. H. Aufsb erg<sup>75)</sup> beschreibt: „Die Milchsuckerbereitung aus Molke“.

W. D. K o o p e r<sup>76)</sup> bringt einen „Beitrag zur Kenntnis der Oxydasen und Reduktasen der Kuhmilch.“ Es werden die Katalase, Reduktase und indirekte Oxydase in ihren Eigenschaften genau gekennzeichnet.

„Ein Beitrag zur refraktometrischen Milchuntersuchung“ von G. K u h n<sup>77)</sup> beweist, wie gute Dienste die refraktometrische Bestimmungsmethode leistet. Sobald eine Serie Stallprobenmilch untersucht war, konnte schon auf Grund der Refraktion des Chlorealciumserums gesagt werden, wie hoch der Wasserzusatz war, der der betreffenden Handelsmilch zugesetzt war, weil ja die Refraktion des Chlorealciumserums der Morgen-, Mittag- und Abendmilch ziemlich konstant ist. Überrascht von der Tatsache, daß die chemische Untersuchung ziemlich genau die zugesetzte Wassermenge festgestellt hatte, gestand eine große Anzahl von Fälschern den Wasserzusatz ein.

Einen weiteren Beitrag: „Zur Refraktometrie des Chlorealciumserums der Milch“ liefert G. F e n d l e r<sup>78)</sup>. Es wird auf die Notwendigkeit hingewiesen, die den Instrumenten beigegebenen Reduktionstabellen zu berücksichtigen. Die früher gezogenen Schlußfolgerungen bleiben dadurch unberührt.

„Über den Nachweis und die quantitative Bestimmung von Salpetersäure in der Milch mit Diphenylaminschwefelsäure“ berichtet J. T i l l m a n s<sup>79)</sup>. Es wird darauf hingewiesen, daß die

Anwesenheit von Chloriden fördernd auf den Eintritt der Nitratreaktion wirkt.

Der entstehende blaue Farbstoff ist in 60%iger Schwefelsäure relativ beständig. Proteinstoffe usw. stören die Reaktion erheblich. Milchsucker und Milchsäure sind ohne Einfluß. Durch Ausschütteln des Chlorealciumserums mit reinem Äther und Kalkhydrat kann man leicht ein zum Nachweis geeignetes Serum gewinnen. Die neue Reaktion gibt im Wasser noch einen Nitratgehalt von 0,1 mg  $N_2O_5$  im Liter an, im Milchserum noch 0,25 mg im Liter. Nitrite reagieren ebenso.

Es ist auch eine quantitative Bestimmung möglich, wenn nach Vorschrift verfahren wird. Schmutzbestandteile in normaler Menge stören nicht.

M a r t i n F r i t z s c h e<sup>80)</sup> hat einen „statistischen Beitrag zur Kenntnis der Zusammensetzung holländischer und nordrussischer Butter“ veröffentlicht.

Von P. B u t t e n b e r g und W. K o e n i g<sup>81)</sup>: „Weitere Beiträge zur Untersuchung von Käse“ werden tabellarische Zusammenstellungen von Untersuchungsergebnissen, gewonnen nach praktisch erprobten Verfahren, veröffentlicht. Eine Beurteilung des Käses nach dem Fettgehalt gestaltet sich häufig sehr schwierig.

#### Wein.

A. W e l l e n s t e i n<sup>82)</sup>: „Weine des Jahrganges 1908 aus dem Gebiete der Mosel“. Die Untersuchung von 24 Naturweinen aus geringeren oder mittleren Lagen ergab, daß der Abbau der Säuren in diesen Weinen außergewöhnlich langsam erfolgte. Es wurden Säuremengen von bis zu 1,52% gefunden. Der Vf. vermutet, daß das Schwefeln der Fässer oder sehr kalte Lagerung der Jungweine einen Einfluß auf die Erhaltung der Äpfelsäure ausübt. Das Verhältnis von Asche zu Extrakt 1 : 10 wurde in keinem Falle überschritten. Alkohol wurde in Mengen von 4,59 bis 10,44% gefunden.

A. W e l l e n s t e i n<sup>83)</sup> berichtet ferner über „Moste des Jahrganges 1909 aus dem Gebiete der Mosel und ihrer Nebenflüsse.“ Die zur Untersuchung herangezogenen Weißweinmoste, meist geringerer oder mittlerer Lagen, stammen aus 100 Gemarkungen. Der Autor widerlegt die Richtigkeit der Ansicht, nach der bei niedrigem Gewicht der Moste stets eine ziemlich hohe Säurezahl vorliege.

Es wurde in allen Fällen neben einem niedrigen Mostgewicht auch eine niedrige Säurezahl gefunden. Es wird den Grenzzahlen des früheren Weingesetzes eine Bedeutung abgesprochen und vor deren Verwendung gewarnt.

Über die Einwirkung energischer Oxydationsmittel auf Wein bei erhöhter Temperatur hat P h i l i p p e M a l v e z i n<sup>84)</sup> gearbeitet und die Ergebnisse veröffentlicht unter: „Beitrag zum analytischen Studium der Oxydationserscheinungen in den Weinen“.

Eine größere Arbeit haben C. v o n d e r H e i d e und F. J a k o b<sup>85)</sup> durchgeführt und deren Ergeb-

<sup>72)</sup> Milchw. Zentralbl. 1910, 299.

<sup>73)</sup> Hildesh. Molkerei-Ztg. 24, 1910, Nr. 48.

<sup>74)</sup> Z. Unters. Nahr.-u. Genußm. 20, 511—513.

<sup>75)</sup> Chem.-Ztg. 34, 885.

<sup>76)</sup> Z. Unters. Nahr.-u. Genußm. 20, 564—575.

<sup>77)</sup> Ebenda 20, 575—579.

<sup>78)</sup> Ebenda 20, 640—641.

<sup>79)</sup> Ebenda 20, 676—707.

<sup>80)</sup> Z. Unters. Nahr.-u. Genußm. 20, 409—448.

<sup>81)</sup> Ebenda 19, 475—487.

<sup>82)</sup> Ebenda 19, 83—85.

<sup>83)</sup> Ebenda 19, 209—212.

<sup>84)</sup> Ann. chim. anal. appl. 15, 15—19.

<sup>85)</sup> Z. Unters. Nahr.-u. Genußm. 19, 137—153.



nisse niedergelegt: „Über den Nachweis der Benzoesäure, Zimtsäure und Salicylsäure im Weine“. Vff. geben neben kritischen Betrachtungen über bisher übliche Arten des Nachweises verbesserte Verfahren an, die gestatten, jede einzelne der benannten Säuren sowohl für sich, wie auch, bei gleichzeitiger Anwesenheit aller drei, nebeneinander nachzuweisen.

Ferner werden Beobachtungsergebnisse über den hemmenden Einfluß dieser Säuren auf die Gärung der Moste festgelegt.

Paul Dutoit und Marcel Duboux<sup>86)</sup> haben über: „Die wahre Säure der Weine“ gearbeitet mit dem Ergebnis der Feststellung, daß sowohl colorimetrische Verfahren wie Potentialgefälle ungeeignet seien zur Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration der Weine. Mit großer Genauigkeit könne diese jedoch bestimmt werden nach dem Verfahren von Bredig (Diazoessigesterzersetzung). Die Schwankungen der Wasserstoffionenkonzentration sind sehr erheblich. Sie betragen bei einem griechischen Wein 0,000169 Ion g, bei einem sehr sauren italienischen Wein 0,00106 Ion g im Liter. Die Angaben von Paul und Günther, denenzufolge die wahre Säure eines Weines hauptsächlich von der Menge der freien Säuren und der Alkalinität der Asche abhängt, werden als zutreffend bezeichnet.

A. B. Adams<sup>87)</sup> berichtet über die „Destillation von Whiskey.“

Über Rumuntersuchung haben Georg Kappeller und Rudolf Schulze<sup>88)</sup> eine Abhandlung gebracht. Das Verfahren der Beurteilung von Rum nach Micko wird bei der Berücksichtigung aller von diesem angegebenen Punkten als in der Regel sehr gut durchführbar bezeichnet.

J. Mayrhofer<sup>89)</sup> berichtet über Ergebnisse der Untersuchung von Mosten Jahrgang 1909. „Rhein Hessische Moste des Jahrganges 1909“. Jahrgang 1909 ist ein kleiner zu nennen, nur aus guten Lagen stammten reife, normale Moste.

Über ein Klärmittel für Wein wird von E. Meyer<sup>90)</sup> Aufklärung gegeben. Über „Universalweinschnellklärung.“ Das Klärmittel besteht aus zwei Pulvern I und II. I besteht aus Zinksulfat und Gelatine, II aus Ferrocyankalium. (Stammt von Nielsen, einer Kopenhagener Firma). Eine Verwendung dieses Klärmittels ist unzulässig.

S. Rothenfusser<sup>91)</sup> bringt in einer vorläufigen Mitteilung ein neues Verfahren. „Über den Nachweis von Saccharose in Wein, Weißbier usw.“ Das Verfahren beruht darauf, daß unter den angegebenen Arbeitsbedingungen die im Weine vorkommenden Zuckerarten durch ammoniakalische Bleizuckerlösung quantitativ gefällt werden. Unterstützt wird die völlige Ausfällung durch Beigabe einer Caseinlösung, wodurch sehr gleichmäßige Ergebnisse erzielt werden. Saccharose bleibt in zum Nachweis mit dem angegebenen Reagens nötiger Menge in Lösung, so daß in dem rasch zu erhaltenden, klaren und farblosen Filtrat der Nachweis mit

Diphenylamineisessigsäure geführt werden kann. Die Versuche werden weiter geführt. Es werden dann die Gebrauchsverhältnisse angegeben, unter denen die Untersuchung von Landweinen, Süßweinen, Weißbier, Milchsüßbier und Früchten geführt werden kann. Auch auf Moste, glasierte Getreide, Kaffee (glasiert) und Backwerk wird hingewiesen.

Karl Micko<sup>92)</sup> „Zur Kenntnis der Untersuchung von Branntwein“. (Cuba, Demerara, Jamaicarum, Arak, Zwetschenbranntwein, Kognak, Weingelägerbranntwein.) Alle diese Branntweine enthalten eigenartige Riechstoffe nicht esterartiger Natur. Eine Unterscheidung vom Branntwein von Kunstprodukten, die aus Estern, ätherischen Ölen und ähnlichem bestehen, ist möglich. Es wird auch ein Verfahren zur Isolierung der Riechstoffe angegeben.

Ein Beitrag „zur Weinanalyse“ von A. Sartori<sup>93)</sup> ergibt, daß die Beobachtungen von Schindler und Swoboda richtig sind, wonach die Bestimmung des Glycerins nach dem Kalkverfahren der antlichen Vorschrift für Süßweine nicht geeignet ist. Es besteht die Notwendigkeit, dieses Verfahren durch ein anderes, welches richtigere Befunde ergibt, zu ersetzen. Die Untersuchungen wurden an drei alten, ungarischen Weinen ausgeführt.

Von Hubert und F. Alba<sup>94)</sup> stammt eine Abhandlung über „Nachweis der Schwefelsäure und Phosphorsäure in den Weinen“, in welcher zur Ausführung gelangt, daß man nach Abzug der löslichen Alkalität von der löslichen Asche das bleibende Kali erhält, das mit Schwefelsäure verbunden ist. Nach Berechnung des dem Kalk der löslichen Asche entsprechenden Kaliumsulfates und nach Abzug dieses von den Sulfaten der löslichen Asche erhält man das wirklich vorhandene Kaliumsulfat. Durch Teilung mit 2 ergibt sich das Kaliumbisulfat. Das bleibende Kali reicht nicht aus, um neutrales Sulfat zu bilden. Ein Teil des sauren Kaliumphosphates verbindet sich beim Veraschen des Weineextraktes mit Calciumcarbonat zu einem Doppelsalz, das sich in der unlöslichen Asche wiederfindet. Ein weiterer Teil reagiert mit dem Kaliumcarbonat und bildet  $K_2HPO_4$ .

Ein „Neues Verfahren zur Bestimmung der Weinsäuren in den Weinen“ von A. Kling<sup>95)</sup> ist aufgebaut auf die Tatsache, daß Calciumracemat in Wasser und verd. Essigsäure unlöslich und in schwefelsaurer Lösung mit Permanganat titrierbar ist. Man braucht zur Bestimmung A eine alkalische Lösung von Linksweinsäure bestimmter Zusammensetzung, B eine essigsäure Lösung von Calciumacetat, C Salzsäure, D eine Natriumcalciumacetatlösung und E eine etwa 1,6%ige Kaliumpermanganatlösung. 25 ccm der zu untersuchenden Lösung werden auf 200 ccm verdünnt, mit je 25 ccm Reagens A und B versetzt, nach zwei Stunden filtriert, der Niederschlag mit kaltem Wasser ausgewaschen, in ein Becherglas gespritzt, in Salzsäure C gelöst, auf 50 ccm verdünnt, nach Zusatz von 40–50 ccm Lösung D zum Sieden erhitzt, nach dem Erkalten fil-

<sup>86)</sup> Schweiz. Wochenschr. 48, 133–141.

<sup>87)</sup> J. Ind. Chem. Eng. 2, 34–42.

<sup>88)</sup> Pharm. Zentrbl. 51, 165–170.

<sup>89)</sup> Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 19, 335–338.

<sup>90)</sup> Apothekerztg. 25, 210.

<sup>91)</sup> Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 19, 261–268.

<sup>92)</sup> Ebenda 19, 305–322.

<sup>93)</sup> Chem.-Ztg. 34, 447.

<sup>94)</sup> Ann. Chim. anal. appl. 15, 223–228.

<sup>95)</sup> Ann. Chim. anal. appl. 15, 209–214.

triert, der Niederschlag in kochender 10%iger Schwefelsäure gelöst und mit Permanganat titriert.

Nach A. Kieckton und W. Behnke<sup>96)</sup>: „Über den Fluorgehalt der Weine“, ist die qualitative Prüfung der Weine auf einen Fluorgehalt nach V a n d a m sehr brauchbar. Die Stärke der Glasätzung läßt bei einem Gehalt von 1 mg und mehr Fluor in der angewendeten Menge nicht auf die Menge des vorhandenen Fluors schließen. Bei schwachen Reaktionen, die bei Anwendung von mindestens 100 ccm Wein erst beim Behauchen des Glases sichtbar werden, kann auf weniger als 1 mg Fluor in 100 ccm Wein geschlossen werden. Fluor wurde in den meisten Weinen gefunden. Die Methode der quantitativen Bestimmung nach Treadwell und Koch weist erhebliche Fehlerquellen auf. Nach den Untersuchungen des Vf. scheint die Annahme berechtigt, daß die Südweine in Spanien vielfach einen Zusatz von fluorhaltigen Substanzen erfahren, wenn das Fluor nicht etwa durch das Reinigen der Fässer mit Fluorsalzen in den Wein gelangt.

P. Kulisch<sup>97)</sup>: „Der spontane Säurerückgang im Wein in seiner Bedeutung für die durch das neue Weingesetz gegebenen Verhältnisse“. Es wurde in der Generalversammlung des deutschen Weinbauvereins in Badenweiler in einem Vortrag die Frage behandelt, wie weit es möglich ist, den Säurerückgang von Zufälligkeiten unabhängig zu machen, sowie bei technischer Möglichkeit in sauren Gewächsen einen weitgehenden Säureabbau herbeizuführen.

J. Hertkorn<sup>98)</sup>: „Beitrag zur Prüfung des Weinessigs“. Der Weinextrakt kann in nach der Schnellseigfabrikation oder nach dem Orleanverfahren erhaltenem Weinessig ganz oder teilweise verschwinden, weshalb kein Schluß auf die ursprünglich zugesetzte Weinmenge gezogen werden kann. Ähnliches gilt für die Weinsalze. (Schluß folgt.)

## Zur Kenntnis der Cellulase.

Von H. EULER.

(Eingeg. 18/12. 1911.)

Unter denjenigen Enzymen, welche höhere Kohlenhydrate angreifen, wird stets die Cellulose angeführt, welche auch als Cytase bezeichnet wird. Dem ersteren Namen entsprechend soll dieses Enzym Cellulose spalten.

Bei der Ausarbeitung meiner „Allgemeinen Chemie der Enzyme“<sup>1)</sup> ist es mir aufgefallen, daß die Beweise dafür, daß eine enzymatische Hydrolyse der Cellulose je beobachtet wurde, recht mangelhaft sind. Die Angaben, welche in dieser Hinsicht vorliegen, sind folgende:

Nach einer Reihe von Beobachtungen werden die Zellwände vieler Pflanzen und Samen durch Pilze angegriffen und aufgelöst<sup>2)</sup>. Die ersten Stu-

dien über Cellulase aus Pilzen stammen von De Bary<sup>3)</sup>, welcher fand, daß ein Pilz *Botrytis vulgaris* die Fähigkeit besitzt, Wurzeln und selbst Stämme lebender Pflanzen anzugreifen, wobei nach dem Ergebnis der mikroskopischen Prüfung die Mittellamelle zerstört und die Zellwände aufgeweicht wurden. Aus den Mycelien des Pilzes sowie aus dem Saft, welcher aus den vom Pilze angegriffenen Wurzeln ausgepreßt werden kann, ließ sich ein Stoff gewinnen, welcher ebenfalls den Zerfall der Zellwände herbeiführt, und zwar ein Enzym, denn nach dem Erhitzen des Saftes war diese Fähigkeit verschwunden.

Ein ähnliches Enzym findet sich nach Untersuchungen von Marshall Ward<sup>4)</sup> in einem Pilz des Geschlechtes *Botrytis*, das auf Lilienarten wächst. Aus den keimenden Sporen dieses Pilzes wachsen Hyphen aus, aus welchen das Enzym in Tropfen abgeschieden wird. Auch dieses Enzym greift vorzugsweise die Mittellamellen zwischen den Zellen an.

Eine sehr gründliche Studie verdankt man Schellenberg<sup>5)</sup>. Er hob hervor, daß die Auflösung der echten Cellulose von derjenigen der Hemicellulosen streng zu unterscheiden ist. „In vielen Fällen, wo man von der Lösung echter Cellulose gesprochen hat, handelt es sich um die Lösung von Hemicellulosen. Aber auch gegen diese Körper zeigen die Pilze im Lösungsvermögen große Differenzen. Man ist gezwungen, wenigstens vier verschiedene Fermente für die Lösung der verschiedenen Hemicellulosen anzunehmen.“

Eine zweite Gruppe von Cellulasen oder Cytasen ist in höheren Pflanzen gefunden worden; man verdankt die ersten Untersuchungen über diesen Gegenstand H. T. Brown, Morris und Escombe. Brown und Morris<sup>6)</sup> entdeckten derartige Enzyme in keimenden Gerstenkörnern. Sie fanden, daß bei der Keimung die Zellwände früher aufgelöst werden als die Stärke. Die Cytase gewannen die genannten Forscher in der Weise, daß sie in einen Auszug von Malz Schnitte von Gerstenkörnern oder Kartoffeln legten, deren parenchymatisches Gewebe nach etwa einem Tage zerstört wurde, wobei die Zellwände verschwanden oder eine starke Veränderung erlitten<sup>7)</sup>. Die Cytase von Brown und Morris ist nur imstande, unveränderte Zellwände anzugreifen und ohne Einwirkung auf verholzte Pflanzengewebe. Weitere Angaben über Cellulasen findet man in den Untersuchungen von Green<sup>8)</sup>, Gardiner, Elfving, Grüss, Schulze u. a.; es würde zu weit führen, hier auf diese Arbeiten näher einzugehen. Was die Abbauprodukte angeht, so sind Mannose, Galaktose, Glucose, Arabinose, Xylose und Pektinsäuren erhalten worden. Schulze fand in den verdickten Wänden der Kotyledonenzellen von *Lupinus luteus* Galaktose und vermutlich Arabinose.

<sup>96)</sup> Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **20**, 193—208.

<sup>97)</sup> Sonderabdruck aus d. Mitt. d. deutschen Weinbauvereins 1910.

<sup>98)</sup> Chem.-Ztg. **34**, 1090—1091.

<sup>1)</sup> Wiesbaden, Bergmann, 1910.

<sup>2)</sup> Die ältesten größeren Untersuchungen über die Einwirkung von Pilzen auf Holz stammen wohl von Kühn und von Hartig.

<sup>3)</sup> Bot. Ztschr. 1886, 377.

<sup>4)</sup> Ann. of. Botany **2**, 319 (1888).

<sup>5)</sup> Flora **98**, 257 (1908).

<sup>6)</sup> J. Chem. Soc. **57**, 453 (1890).

<sup>7)</sup> Dieses Ergebnis ist von Reinitzer bestritten worden.

<sup>8)</sup> Phil. Trans. **39**, 179 (1887).