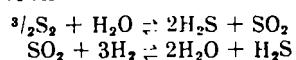


von etwa 800° eine weitere Reaktion des entstandenen Schwefels mit Wasserstoff zu Schwefelwasserstoff ein. Außerdem reagieren



Die letzten Reaktionen sind noch in Arbeit. Die anderen Gleichgewichte sind von beiden Seiten gemessen worden, der Verlauf der Kurven ist rechnerisch und experimentell festgestellt worden. Die Kurven zeigen in beiden Fällen gute Übereinstimmung. [A. 180.]

## Die elektrische Leitfähigkeit der Milch, ihr Wesen und ihre Anwendung.

Von Ing. Dr. techn. JOSEF KRENN,

Kommissär der Landwirtschaftlich-chemischen Bundesversuchsanstalt in Wien.

Aus dem am 28. Mai 1931 auf der 44. Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Wien, Fachgruppe Landwirtschaftschemie, gehaltenen Vortrag.

(Eingeg. 29. Oktober 1931.)

Im Jahre 1891 hat Thörner Leitfähigkeitsmessungen in Milch ausgeführt, um den Fettgehalt und einen etwaigen Wasserzusatz zu ermitteln. Sein Ergebnis war grundsätzlich wohl richtig, indem er behauptete, den Fettgehalt auf diese Weise nicht bestimmen, wohl aber den Nachweis einer Verwässerung erbringen zu können. 1906 veröffentlichten A. Schmid und unabhängig davon Schnorr Arbeiten über die Leitfähigkeit der Milch, in welchen zum ersten Male ausgesprochen wird, daß diese Methode zur Erkennung von Milch euterkranker Kühe verwendet werden kann. Diese Methode geriet aber dann anscheinend in Vergessenheit, und erst 1918 und 1925 machte Strohecker in zwei Arbeiten neuerlich auf diese Methode zur Erkennung krankhaft veränderter Milch aufmerksam. 1928 begann ich sodann mit meinen Arbeiten, über deren Ergebnisse ich nachfolgend des genaueren berichten möchte. Zunächst seien noch im Zusammenhang jene wichtigeren Arbeiten kurz erwähnt, welche meinen Arbeiten nachfolgend bis zum heutigen Tage über diesen Gegenstand veröffentlicht wurden. Im Jahre 1930 kamen einerseits Dannhofer und Moser, anderseits Rüdiger, Mayr und Wurster zu den gleichen Ergebnissen wie ich bezüglich der Brauchbarkeit der Methode. G. Roeder, Leipzig, hat in einer Reihe bemerkenswerter Arbeiten über das Wesen der elektrischen Leitfähigkeit der Milch berichtet, und schließlich erschien kürzlich eine Veröffentlichung von W. Müller, welche sich vor allem mit dem Einfluß der Temperatur auf die elektrische Leitfähigkeit der Milch beschäftigt.

So wie bei allen Flüssigkeiten ist auch bei der Milch die elektrische Leitfähigkeit in erster Linie eine Funktion der Menge der in ihr enthaltenen ionisierten Salze. Wenn auch nicht ganz genau, so können wir immerhin annähernd aus der Menge der Asche der Milch auf die Menge der Salze schließen, die für eine Ionisation in Betracht kommen. Da nun der Aschengehalt der Milch eine fast konstante Größe darstellt, so müßte eigentlich auch die Leitfähigkeit nur geringe Schwankungen aufweisen. Die Wirklichkeit lehrt aber gerade das Gegenteil, indem bei gleichem Aschengehalt ganz verschiedene Leitfähigkeitswerte gefunden werden. Diese Tatsache überrascht aber nicht, da wohl nur geringe Abweichungen in der Aschenmenge, aber unter Umständen bedeutende Verschiebungen in den einzelnen, die Asche zusammensetzenden Salzen bestehen und die verschiedenen Salze verschieden stark dissoziert sind<sup>1)</sup>.

In der Milch finden wir aber außer den Salzen auch die Nichtelektrolyte Fett, Eiweißstoffe und Milchzucker. 1912 hat Flohil darauf hingewiesen, und ich konnte es besonders für das Fett bestätigen, daß diese große Menge von Nichtelektrolyten die Leitung des Stromes herabsetzen. Das zeigt folgende Tabelle:

Milch Nr.	Fett %	Spez. Gewicht	Trocken- masse %	Fettfreie Trocken- masse %	Re- fraktion	$k_{18} \times 10^{-4}$
1	4,65	1,0369	15,07	10,42	42,2	37,93
2	4,90	1,0359	15,12	10,22	42,8	36,59
3	4,70	1,0360	14,90	10,20	41,5	38,08
4	4,25	1,0360	14,36	10,11	42,1	39,81
5	4,60	1,0354	14,63	10,03	41,4	39,97
6	4,00	1,0353	13,88	9,88	40,9	39,49
7	4,45	1,0342	14,15	9,70	40,9	39,81
8	3,45	1,0347	13,08	9,63	40,9	39,65

Es handelt sich hier, wie aus den Zahlen für spezifisches Gewicht, fettfreie Trockenmasse und Refraktion ersichtlich, um sogenannte „gehaltreiche“ Milch, besonders gehaltreich an Eiweißstoffen und Milchzucker. Der erniedrigende Einfluß des Fettes zeigte sich bei meinen Untersuchungen von Mischmilch mit durchschnittlich 3,62% Fett, aus einer Wiener Großmolkerei stammend, und von aus solcher Milch hergestelltem Kaffeeobers (mit etwa 10%) und Schlagobers (mit über 30% Fett). Während für die Milch Werte von  $44 \times 10^{-4}$  gefunden wurden, zeigt Kaffeeobers nur mehr solche von 39 und Schlagobers sogar nur mehr Werte von  $26 \times 10^{-4}$ . Man sieht also, daß alle Milchbestandteile auf das elektrische Leitvermögen der Milch ihren Einfluß ausüben und man daher nicht berechtigt ist, die Leitfähigkeit nur als einen Ausdruck des Salzgehaltes oder gar des Chlorgehaltes zu bezeichnen, wenn auch letztere von maßgebendem Einfluß sind.

Von anderen Einflüssen auf die Leitfähigkeit der Milch ist vor allem ihr Säuregehalt zu nennen. Solange derselbe sich in normalen Grenzen bewegt, ist ein Einfluß auf die Größe der Leitfähigkeit ganz untergeordnet. Das überrascht nicht, da ja dieser sogenannte „native“ Säuregrad nur ein Ausdruck für das Basenbindungsvermögen einiger spezifischer Milchbestandteile ist. Anders wird es jedoch, wenn durch die Lebenstätigkeit gewisser Bakterien Milchsäure entsteht. Nach meinen Erfahrungen kommt dies praktisch erst zur Auswirkung, sobald der Säuregrad der Milch 8,4° SH. übersteigt. Es kann daher in Milch, die sich in beginnender Säuerung befindet, die Messung nicht zur Beurteilung herangezogen werden. Man muß daher stets beobachten, ob der Säuregrad der Milch vielleicht schon 8,4° SH. übersteigt, während sonst der Säuregrad für die Auswertung der Meßergebnisse belanglos ist.

Konservierungsmittel, welche befähigt sind, Ionen zu bilden, werden, der Milch zugesetzt, deren Leitfähigkeit erhöhen.

Hier möchte ich auch gleich kurz auf eine Anwendungsmöglichkeit der Leitfähigkeitsmessung in der Marktkontrolle der Milch hinweisen. Bekanntlich ist es ziemlich umständlich, bei einer richtig durchgeföhrten

<sup>1)</sup> Vgl. G. Roeder.

Neutralisation der Milch mittels Soda dieselbe nachzuweisen, besonders wenn eine größere Menge von Proben zur Untersuchung vorliegt. In solchen Fällen kann die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit der Milch als Vorprobe genommen werden, wodurch manche unnötige Arbeit erspart wird. Wird nämlich bei einer molkereimäßig behandelten Milch, die einen normalen Säuregrad aufweist, eine erhöhte Leitfähigkeit gefunden, so besteht der dringende Verdacht, daß dieser Milch etwas zugesetzt worden ist. Eine erhöhte Leitfähigkeit weist nämlich sonst nur Milch kranker Kühe oder Milch mit höheren Säuregraden auf. Da aber ersteres bei einem größeren Quantum Mischnmilch schwerlich anzunehmen ist und man sich von dem Nichtvorhandensein der zweiten Möglichkeit durch Titration leicht überzeugen kann, so bleibt nur noch die Möglichkeit übrig, daß durch den Zusatz eines Elektrolyten, und zwar eben von Soda, diese Erhöhung verursacht wurde. Die Stufentitration nach Tillmanns-Luckenbach wird dann auch fast immer den Nachweis des Sodazusatzes erbringen. Bei jenen Mischnmilchproben mit normalem Säuregrad und normaler Leitfähigkeit dagegen wird man ohne Bedenken von einer näheren Untersuchung Abstand nehmen können.

Die durch Temperaturunterschiede bedingten Änderungen der Leitfähigkeit betragen pro Grad ungefähr 2%. Ich konnte feststellen, daß der Temperaturkoeffizient der Milch (Verhältnis der Leitfähigkeitszunahme zum gesamten Leitvermögen bei einer Temperaturerhöhung um 1°) keine konstante Größe ist. W. Müller kommt in seiner bereits früher erwähnten Arbeit gleichfalls zu diesem Ergebnis und findet, daß der Temperaturkoeffizient zwischen 0,0210 und 0,0230 schwankt. Diese Tatsache ist deshalb von Bedeutung, da versucht wurde, durch Verwendung einer Flüssigkeit mit gleichem Temperaturkoeffizienten als Vergleichswiderstand die Temperatur bei der Messung auszuschalten. Da aber dieser Koeffizient nicht für alle Milch gleich ist, so ergeben sich daraus bei Anwendung derartiger Apparate unter Umständen Fehler, die nach Müller bis 2% betragen können. Für genaue Messungen ist daher diese Methode nicht anwendbar.

Die Messung erfolgt in einem Widerstandsgefäß, und zwar bei Milch am besten in einem Widerstandsgefäß nach Prof. Pauli.

Nun zur Auswertung der einzelnen Meßergebnisse. Wenn man die nicht sehr reichlichen Literaturangaben über die Größe der Leitfähigkeit von Milch einzelner Kühe betrachtet, so findet man einen ziemlich großen Spielraum. Bei meinen in großer Zahl bereits ausgeführten Messungen in Einzelmilch und auch Viertelsgemelken habe ich als niedrigsten Wert 35,06 und als höchsten  $105,08 \times 10^{-4}$  gefunden. Ich habe nun, zunächst anknüpfend an die erwähnten Arbeiten von Schnorr und Strohecker untersucht, ob tatsächlich aus der Leitfähigkeit ein Schluß auf eine Erkrankung der Milchdrüse gezogen werden kann, und wenn ja, von welchem Werte an die Milch als anormal anzusprechen ist. Aus einer theoretischen Überlegung heraus muß die Leitfähigkeit sogar ein ausgezeichnetes Mittel zur Erkennung anormal zusammengesetzter Milch sein, da alle hierbei auftretenden Veränderungen sich erhöhend auf die Leitfähigkeit auswirken. Ganz allgemein ist bekannt, daß bei Sekretionsstörungen der Milchzuckergehalt zurückgeht, wie ja bereits Ripper 1903 nachwies, und es zur Aufrechterhaltung des hierdurch gestörten osmotischen Druckes zu einer vermehrten Ausscheidung von Natriumchlorid aus dem Blute in die Milch kommt. Trotz des

hierdurch vermehrten Gehaltes an anorganischer Substanz bleibt in solchen Fällen dennoch die Asche in ihrer Menge unverändert, was dadurch erklärliech wird, da, wie Neugenschwendner zeigte, sowohl der Phosphorsäuregehalt und vor allem der Kalkgehalt der Asche vermindert wird. Diese Erscheinungen werden ja von verschiedenen Seiten als Erkennungsmittel für eine gestörte Sekretion in Vorschlag gebracht, welche aber nur geringe Sicherheit besitzen. Der Chlorgehalt allein z. B., wie er von vielen Seiten immer wieder in Vorschlag gebracht wird, erweist sich als vollkommen unverlässlich, da nach meinen Untersuchungen, die sich mit denen von Bischoff, Kiel, decken, Chlorwerte von 98 bis 115 mg in 100 cm<sup>3</sup> Milch sowohl bei normaler als auch bei anormaler Milch vorkommen können. Die Verschiebung zwischen Milchzucker und Chlorgehalt legt Köstler seiner Chlorzuckerzahl zugrunde, und Nottbohm jene zwischen Natrium und Kalium seiner Alkalizahl. Beide Zahlen haben neben ihrer umständlichen Bestimmung auch nur eine beschränkte Verlässlichkeit. Alle diese Veränderungen der Milchzusammensetzung bei einer Erkrankung des Euters erhöhen, wie man annehmen kann, die Leitfähigkeit. Das Verschwinden eines Teiles des Milchzuckers, der als Nichtelektrolyt die Leitfähigkeit hemmt, wirkt erhöhend. Die Zunahme der fast 100%ig dissozierten Chloride und das Zurückgehen der nur schwach oder gar nicht dissozierten Kalksalze und Phosphate werden gleichfalls sich in einer Erhöhung der Leitfähigkeit zu erkennen geben. Daß diese Überlegung richtig ist, ergibt sich daraus, daß zwischen Chlorgehalt und Leitfähigkeit kein einfacher Zusammenhang besteht, sondern bei gleicher Leitfähigkeit ganz verschiedene Chlorwerte beobachtet werden konnten. Die Leitfähigkeit ist, ich möchte sagen, eine Resultierende aus der Gesamtzusammensetzung der Milch.

Die praktisch durchgeführten Versuche haben die Vermutungen und Überlegungen glänzend bestätigt. Mit Unterstützung von Prof. Dr. L. Reisinger, Vorstand der Rinderklinik der Tierärztlichen Hochschule Wien, und seines Assistenten, Doz. Dr. Diernhoffer, wurde die Milch von zehn Kühen zwei Monate hindurch wöchentlich einmal untersucht, von denen sieben Kühe an einer klinisch bzw. bakteriologisch-kulturell feststellbaren Streptokokken-Mastitis erkrankt waren. Bei den übrigen drei Kühen waren Sekretionsstörungen durch andere Erkrankungen tierärztlich festgestellt. In allen diesen Fällen zeigten sich Leitfähigkeitswerte über  $46 \times 10^{-4}$ . In der Folge wurde dann ein Kuhbestand von 62 Tieren mit Hilfe der Leitfähigkeit auf Eutererkrankungen untersucht und fast gleichzeitig der Bestand von Doz. Dr. Diernhoffer klinisch und bakteriologisch-kulturell überprüft, und hierbei wurden mit wenigen Ausnahmen bei den erkrankten Tieren wieder Werte über  $46 \times 10^{-4}$  gefunden. Es konnte auf Grund dieser Untersuchungen behauptet werden, daß bei Einzelmilch unserer Höhenrinder eine Leitfähigkeit von über  $46 \times 10^{-4}$  auf eine Eutererkrankung bzw. eine gestörte Sekretion hinweist. Bei diesen Untersuchungen hat es sich gezeigt, daß es notwendig ist, diese Messungen nicht im Gesamtgemelk, sondern in der Milch der einzelnen Viertel vorzunehmen, wobei man sich des vierteiligen Melkeimers nach Prof. Nottbohm bedient. Ich muß aber ausdrücklich betonen, daß die Zahl von  $46 \times 10^{-4}$  für normal gebildete Milch nur für unser hier in Österreich heimisches Höhenvieh zu Recht besteht, während Dannerhofer und Moser in ihrer Arbeit für das Niederungsvieh die Grenzzahl von  $54 \times 10^{-4}$  angeben

und ich bei einigen wenigen Holländerkühen diesen Wert auch bestätigen konnte.

Aus diesen in großem Umfange bereits durchgeführten Untersuchungen, die noch weiter fortgesetzt werden, ergibt sich einwandfrei, daß die Messung der elektrischen Leitfähigkeit der Milch ein rasches und einfaches Mittel ist, um krankhaft veränderte Milch zu erkennen, da solche dann stets einen Wert von über  $46 \times 10^{-4}$  ergibt.

Im Laufe des Studiums wurden häufig Werte für die Leitfähigkeit angetroffen, die unter  $41 \times 10^{-4}$  lagen, also auffallend niedrig waren. Ich konnte feststellen, daß es sich in allen diesen Fällen um äußerst gehaltreiche Milch handelte, was durch die anderen Analysenzahlen, nämlich durch spezifisches Gewicht, fettfreie Trockensubstanz und Refraktion auch zum Ausdruck kam. Wie schon eingangs erwähnt, ist in diesen Fällen die große Menge an Nichteletrolyten die Ursache des niederen Wertes der Leitfähigkeit.

Ich untersuchte nun die Zusammenhänge zwischen Leitfähigkeit und jenen Größen, die für die Beurteilung einer Milch herangezogen werden, und zwar spezifisches Gewicht, fettfreie Trockenmasse und Refraktion. Wie bekannt, werden in den Hand- und Lehrbüchern für diese Zahlen sehr große Schwankungsgrenzen angegeben. Ich fand jedoch, daß man bei Beschränkung auf normal gebildete Milch, also auf Milch mit Leitfähigkeitswerten, unter  $46 \times 10^{-4}$  zu ganz anderen Grenzzahlen kommt, nämlich bei normal gebildeter Kuhmilch für das spezifische Gewicht nur zu Werten über 1,0310, für die fettfreie Trockenmasse nur zu solchen über 8,80%, und bei der Refraktion nur zu solchen von mindestens 39,0%. War

auch nur einer dieser Werte unterschritten, so betrug die Leitfähigkeit mehr als  $46 \times 10^{-4}$ , so daß es sich also nicht mehr um normal gebildete Milch handelte. Aus diesen Erkenntnissen heraus kann auch die Leitfähigkeit der Milch beim Nachweis einer Verwässerung der Milch wertvolle Dienste leisten.

Wir wissen heute, daß die Analyse einer Milch deutlich das Bild einer gewässerten Milch zeigen und trotzdem unverfälscht sein kann. Es handelt sich in solchen Fällen eben um Milch euterkranker Kühe. Wenn auch heute in allen diesen Fällen durch die Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung einwandfrei Aufklärung gebracht werden kann, so ist es doch in vielen Fällen äußerst erwünscht, auch noch durch eine zweite Bestimmung das Urteil bestätigen zu können. Dies kann durch die Messung der elektrischen Leitfähigkeit erreicht werden. Liegt eine Milch mit einer derartigen Zusammensetzung vor, und ergibt die Messung der Leitfähigkeit einen Wert über  $46 \times 10^{-4}$ , so handelt es sich um ein Gemek anormaler Zusammensetzung, wird hingegen hierbei ein normaler Wert oder sogar ein Wert unter dem Normalen erhalten, dann wurde die Milch durch einen Wasserzusatz auf diese Zusammensetzung gebracht.

Aus dieser kurzgefaßten Besprechung meiner Untersuchungsergebnisse ergibt sich somit ein zweifacher Wert der elektrischen Leitfähigkeit der Milch für die Milchuntersuchung. Zunächst besitzen wir darin ein vor treffliches Mittel, um eine anormale Sekretion unserer Milchkühe einfach und rasch festzustellen, und ferner ist diese Methode für den Nachweis einer Verwässerung von nicht zu unterschätzendem Wert. [A. 184.]

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Colloquium des Kaiser Wilhelm-Institutes für physikalische Chemie und Elektrochemie.

Berlin-Dahlem, 18. Januar 1932.

P. Kubelka, Prag: „Adsorption und Capillarkondensation.“

Vortr. berichtet über Adsorptionsversuche von Dämpfen zahlreicher, wesentlich organischer Substanzen an verschiedenen Kohlen<sup>1)</sup>. Er versucht, die Ergebnisse mit der Annahme von Capillarkondensation zu erklären. Capillarkondensation beruht auf der Dampfdruckerniedrigung benetzender Flüssigkeiten in Capillaren infolge der konkaven Krümmung der Menisken. Völlige Benetzung vorausgesetzt, gilt nach Thomson für diese Dampfdruckerniedrigung

$$\ln p = \ln p_s - \frac{2\sigma M}{sRT\rho} \quad \text{oder} \quad \rho = - \frac{2\sigma M}{sRT \ln \frac{p}{p_s}} \quad (1)$$

in der  $p$  den Dampfdruck einer gekrümmten Oberfläche,  $p_s$  den normalen Dampfdruck an einer ebenen Oberfläche,  $R$  die Gas konstante,  $T$  die absolute Temperatur,  $M$  das Molekulargewicht,  $\sigma$  die Oberflächenspannung,  $s$  das spezifische Gewicht der Flüssigkeit,  $\rho$  den Krümmungsradius der konkaven Oberfläche bezeichnen. Bei Verwendung einer Kohle muß für zwei verschiedene Dämpfe bei den Drucken, die mit gleichen adsorbierten Mengen (und zwar als Flüssigkeitsvolumina gerechnet) im Gleichgewicht stehen, der Krümmungsradius der Menisken in den Capillaren in beiden Fällen gleich sein (vollständige Benetzung vorausgesetzt). Bezeichnet man die Größen der Thomson'schen Gleichung für ein zweites Gas mit einem Index, so ergibt sich für  $\rho = \rho'$ :

$$\ln \frac{p}{p_s} = \frac{M's'T'}{M'\sigma'sT} \ln \frac{p'}{p_s} \quad (2)$$

Bei dieser Beziehung sind Capillarenradien vorausgesetzt, in

<sup>1)</sup> Vgl. dazu P. Kubelka, Ztschr. Elektrochem. 37, 637 [1931]; Kolloid-Ztschr. 55, 1 [1931].

denen die Thomson-Gleichung noch gültig ist. Man bestimmt also zunächst für einen Dampf zu jedem  $\frac{p}{p_s}$ -Wert den entsprechenden Wert des Flüssigkeitsvolumens der adsorbierten Phase. Aus der erwähnten Beziehung läßt sich dann folgern, daß für einen zweiten Dampf jedem dieser Flüssigkeitsvolumina ein diesem entsprechender  $\frac{p'}{p_s}$ -Wert zuzuordnen ist. Diese Kurve der „gleichwertigen Drucke“ mündet für jedes beliebige Substanzenpaar geradlinig in den Koordinatenschnittpunkt  $\frac{p}{p_s} = \frac{p'}{p_s} = 1$  und ist bei größerer oder kleinerer Entfernung vom Sättigungsdruck zunehmend gekrümmmt. Die Abweichung von der Geradlinigkeit liegt in dem Sinne, als ob die Flüssigkeit mit der kleineren Oberflächenspannung im adsorbierten Zustand eine erhöhte hätte. Die Neigung der Geraden wird durch den Faktor  $\frac{M's'T'}{M'\sigma'sT}$  der Gleichung 2 wiedergegeben. Weiter ergibt sich, daß die Kurve der „gleichwertigen Drucke“ für jedes Substanzenpaar bei verschiedenen Kohlen gleich ist, in Übereinstimmung mit der Erfahrung. Abweichungen von diesem Verhalten zeigt Wasser; es verlaufen nämlich die Kurven für Wasser und eine Normalsubstanz für verschiedene Kohlen verschieden. Es wird dies Verhalten aus der unterschiedlichen (teilweisen) Benetzbarkeit der verschiedenen Kohlen durch Wasser erklärt, weshalb auch in der Gleichung für  $\rho$  statt  $\sigma$  auftritt  $\sigma \cdot \cos \varphi$ , mit einem von Kohle zu Kohle veränderlichen  $\varphi$ . ( $\varphi$  ist der Randwinkel.) Für Kohlensäure sind die Abweichungen ebenfalls stark. Die Kurve der gleichwertigen Drucke für Wasser-Kohlensäure ist für verschiedene Kohlen gleich, die Gerade weicht jedoch von der theoretisch berechneten stark ab. Zur Erklärung wird die Annahme gemacht, daß die Oberflächenspannung der Kohlensäure, die bei der Versuchstemperatur unter normalen Bedingungen außerordentlich klein ist, durch die Adsorptionskräfte stark erhöht wird. Vortr. folgert aus seinen Versuchen, daß man auch noch in Druckgebieten, die sehr weit von der Sättigung entfernt sind, mit Capillarkondensation rechnen muß. Es gelingt, aus der Isotherme für einen Dampf an einer Kohle die