

B. Mischsäure II.

1. Gesamtazidität:

Angew. Mischsäure g	verbraucht $n/2$ NaOH	1 g Mischsäure entspricht $n/2$ NaOH	a.
2,8280	94,5	33,42	Mittelwert: 33,42 $n/2$ = 16,71 $n/1$
4,0572	135,5	33,40	
3,7295	124,65	33,43	

2. Stickstoffsäuren:

a) Nach Arnd.

Angew. Mischsäure g	vorgel. $n/2$ H_2SO_4	verbraucht $n/2$ NaOH	verbraucht $n/2$ H_2SO_4	1 g Mischsäure verbraucht $n/2$ H_2SO_4	Mittelwert b	$o/0$ HNO_3
4,0572	50,0	19,60	30,40	7,493	3,75 $n/1$	23,63
3,7295	50,0	22,00	28,00	7,508		

β) Mit dem Nitrometer.

Angew. Mischsäure g	Barom. m/m	Temp.	gefunden NO cm ³	reduziert NO cm ³	ccm NO auf 1 g = b	$o/0$ HNO_3
1,3690	741	16°	125,15	115,27	84,26	23,71
1,2153	741	16°	112,82	101,55	83,56	23,52

3. Salpetrige Säure und organische Substanz:

a) Salpetrige Säure und gesamtorganische Substanz.

Vor- gelegt KMnO ₄ $n/10$	angew. Misch- säure g	ge- kocht	verbr. Na ₂ S ₂ O ₃ $n/10$	verbr. KMnO ₄ $n/10$	c. 1 g MS. verbr. KMnO ₄ $n/2$	d. f. organ. Sub- stanz	c-d. für N ₂ O ₃	Mittel- wert für KMnO ₄
49,98	3,1266	1'	13,92	36,06	2,254	0,739	1,515	1,538 $n/2$
49,98	3,3980	2'	10,90	39,08	2,300	0,739	1,561	

Mittelwert c = 2,277 $n/2$ KMnO₄.

b) Gesamtorganische Substanz.

Angew. Mischsäure g	(NH ₄) ₂ SO ₄ g	gek. Min.	vorg. KMnO ₄ $n/10$	gek. Min.	zurück- titriert Na ₂ S ₂ O ₃	verbr. KMnO ₄ $n/10$	d f. 1 g MS. verbr. $n/2$ KMnO ₄
4,5690	4	10'	24,94	1'	8,77	16,17	0,708
3,6131	2	10'	24,94	1'	10,90	14,04	0,777
5,9635	4	10'	24,94	1'	3,07	21,87	0,733

Mittelwert: d = 0,739
ccm $n/2$ KMnO₄.

c) Salpetrige Säure und leicht oxydable organische Substanz.

Vor- gelegt KMnO ₄ $n/10$	angew. Misch- säure g	Temp.	verbr. Na ₂ S ₂ O ₃ $n/10$	verbr. KMnO ₄ $n/10$	1 g MS. ve br. KMnO ₄ $n/2$	f leicht- oxydabl. organ. Subst.	f. schwer oxydable organische Substanz
24,94	2,1290	40°	4,16	20,78	1,952	1,538	0,414
24,94	2,2143	17°	3,22	21,72	1,962	1,538	0,424
34,91	2,7550	40°	7,93	26,98	1,958	1,538	0,420
34,91	2,1832	17°	3,86	31,05	1,951	1,538	0,413

Mittelwert: 0,418 $n/2$ KMnO₄.

4. Berechnung der einzelnen Komponenten in Prozenten.

Mischsäure II		Prozente:					
Bei Berechnung auf:		H ₂ SO ₄	HNO ₃	N ₂ O ₃	(COOH) ₂	C ₆ H ₁₀ O ₅	H ₂ O
1. H ₂ SO ₄ , HNO ₃ , H ₂ O		63,56	23,63	—	—	—	12,81
2. H ₂ SO ₄ , HNO ₃ , N ₂ O ₃ , H ₂ O		63,56	20,05	2,16	—	—	14,23
3. H ₂ SO ₄ , HNO ₃ , C ₆ H ₁₀ O ₅ , H ₂ O		63,56	21,21	1,46	—	0,25	13,52
4. H ₂ SO ₄ , HNO ₃ , N ₂ O ₃ , (COOH) ₂ , C ₆ H ₁₀ O ₅ , H ₂ O		62,54	21,21	1,46	0,94	0,11	13,74

wobei: a = 16,71, b₁ = 3,75, c = 2,277, d₁ = 0,418, d₂ = 0,321, d = 0,739.

Darmstadt, Dezember 1920.

[A. 231.]

Über einige neuere Verfahren zum Nachweis einer Wässerung der Milch.

Von Oberstabsapotheker Utz, München.

Die verhältnismäßig vielen und starken Verfälschungen der Milch während des verflorenen Weltkrieges und auch noch nach Beendigung desselben haben Veranlassung gegeben, dem Nachweis eines Wasserzusatzes zur Milch erhöhte Aufmerksamkeit zu schenken. Von allen bisher empfohlenen Verfahren, diesen Nachweis zu führen, darf die Bestimmung des Lichtbrechungsvermögens des Milchserums als das einfachste und dabei doch sicherste bezeichnet werden. Selbstverständlich muß nicht nur bei der Herstellung des Serums selbst, sondern auch bei der Entnahme der für die Beurteilung unerlässlichen Stallproben mit der erforderlichen Sorgfalt verfahren werden. Von den verschiedenen Vorschriften zur Gewinnung des Milchserums für die Bestimmung des Lichtbrechungsvermögens hat das Chlorkalziumserum nach Ackermann in nahezu allen Untersuchungsstellen, in denen man sich überhaupt des genannten Verfahrens bedient, Eingang gefunden.

In den letzten Monaten ist nun eine Reihe neuer Verfahren bekannt geworden, die zur Ermittlung eines Wasserzusatzes zur Milch empfohlen wurden. Zweck dieser Ausführungen soll es sein, diese neueren Verfahren hinsichtlich ihrer Brauchbarkeit zu besprechen.

So bestimmt H. Durand (J. Ind. Eng. Chem. 9, 44, 1917) unter der Voraussetzung, daß das Serum von Vollmilch eine konstante Menge Silber löst, die sich bei Zusatz von Wasser erhöht, durch Titration mit Rhodanlösung die Silbermenge, die im Serum vorhanden ist, wenn man 2 g fein gepulvertes Silbernitrat zu 100 ccm Milch hinzufügt.

Ich habe mit diesem Verfahren einige Versuche angestellt, aber, wie auch gar nicht anders zu erwarten war, höchst unünstige Ergebnisse damit erzielt. Zunächst muß erwähnt werden, daß das Verfahren für die Praxis viel zu umständlich ist und zu lange Zeit beansprucht. Dann kommt in Betracht, daß eine und dieselbe Milch unter verschiedenen Versuchsbedingungen — Schwankungen der Temperatur, häufigeres oder weniger häufiges Umschütteln u. dergl. — schon verschiedene Mengen Silber zu lösen imstande ist. Das gleiche trifft natürlich auch auf Milch zu, die mit Wasser versetzt ist. Geringer Wasserzusatz ist nach diesem Verfahren infolge der großen Schwankungen in den Werten überhaupt nicht nachzuweisen, und auch bei stärkerer Verfälschung der Milch durch den Zusatz von Wasser wird es schwer sein, ein einwandfreies Gutachten auf Grund der mit diesem Verfahren erhaltenen Ergebnisse abzugeben. Angefügt mag werden, daß auch der Chlorgehalt des zum Verfälschen der Milch verwendeten Wassers einen Einfluß auf die Befunde ausübt. Das Verfahren von H. Durand ist also nach meinen Untersuchungen für den Nachweis einer Wässerung der Milch für praktische Zwecke nicht brauchbar.

Ferner sind zwei Verfahren veröffentlicht worden, die beide den Zweck verfolgen, für den Nachweis eines Wasserzusatzes zur Milch die Menge des nach bestimmten Verfahren abgeschiedenen Serums zu messen und daraus auf die Reinheit oder Verfälschung einer Milch zu schließen. Nach Knappe (Chem.-Ztg. 38, 941 [1914]) werden 10 ccm Milch in einem Reagenzglas durch einen Tropfen Lablösung zum Gerinnen gebracht, indem das Glas etwa 2 Min. in Wasser von 35–40° eingetaucht wird. Beim Beginn des Gerinnens wird mit einem Platindraht gerührt, um das Zusammenballen des Kaseins zu einer kompakten Masse zu verhindern. Das Ganze wird in einen sehr feinmaschigen Drahtnetzylinder gegossen, der sich im oberen Teile eines unten verjüngten Glasrohres befindet. Der verjüngte Teil ist in 10 ccm geteilt; in ihn fließt das Serum ab, wobei der im Drahtnetz zurückbleibende Quark mit einem entsprechend dicken Glasstab zusammengedrückt wird, um alles Serum auszutreiben. Wenn die Flüssigkeit mehr als 8 ccm beträgt, liegt Wässerung der Milch vor.

Ähnlich verfährt W. Gerö (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 32, 572 [1916]). 100 ccm Milch werden in einem weithalsigen Stöpselglas der Gerinnung überlassen. Man wartet erforderlichenfalls unter Einstellen in warmes Wasser oder in den Brutschrank, bis sich der geronnene Teil von der Flaschenwand absondert, was durch Schiefhalten der Flasche und Drehen befördert werden kann, gießt dann die abgeschiedene Flüssigkeit auf ein Filter von 9,5 cm Durchmesser, hält den Trichter gut bedeckt, gibt nach achtstündigem Filtrieren die Molke in ein Meßglas und bestimmt so die Menge bei 17°. Die normale Molkenmenge beträgt 59–65 (selten 68) ccm; eine größere Menge zeigt Wasserzusatz an.

Für die Brauchbarkeit dieser beiden Verfahren gilt das gleiche, was ich oben über das Verfahren von Durand gesagt habe. Sie sind also beide für die Praxis unbrauchbar.

In Nachstehendem werden nun zwei Verfahren behandelt, die sich auf die Ermittlung des Lichtbrechungsvermögens des Milchserums gründen. Bei der Methode nach Ackermann wird bekanntlich das Milchserum in der Weise gewonnen, daß 30 ccm Milch mit Chlorkalziumlösung von bestimmter Stärke versetzt werden; die Mischung wird dann eine Viertelstunde im kochenden Wasserbade erhitzt und das Serum nachher einfach vom ausgeschiedenen Kasein abgesehen. Bei dem Kohlen- und Gasmangel im letzten Winter war das Erhitzen der Milch während einer Viertelstunde eine Arbeit, die bei größeren Reihen von Milchuntersuchungen einen immerhin nicht unbedeutenden Gasaufwand erforderte. Es ist daher nur zu begrüßen,

daß von verschiedenen Seiten versucht wurde, Verfahren ausfindig zu machen bei denen jegliches Erhitzen vermieden werden konnte. Das erste dieser Verfahren — abgesehen von bereits früher besprochenen und als untauglich befundenen — rührt von G. Ambühl und H. Weiß (Mitteilg. a. d. Gebiete der Lebensmittelunters. u. Hyg. I, 2, 1919) her. Nach den Angaben dieser beiden Forscher löst man 125 g reines kristallisiertes Quecksilberchlorid in Salzsäure von rund 36 Gewichtsprozenten und füllt auf 100 ccm auf. Von dieser Ausfällungsflüssigkeit gibt man zu 30 ccm Milch 0,3 ccm, schüttelt um und trinkt die Mischung dann sofort auf ein glattes, trockenes Filter von 11 cm Durchmesser. Ein besonderer Vorteil dieses Verfahrens ist der — abgesehen davon, daß es auf kaltem Wege hergestellt werden kann — daß das abfiltrierte Serum in allen Fällen vollkommen klar ist. Bekanntlich ist das Chlorkalziumserum bei älterer Milch vielfach mehr oder weniger getrübt. Nach den Untersuchungen von Utz (Milchwirtschaftl. Zentrabl. XLIX, 137 u. ff., 1920) ist die Lichtbrechung des Serums nach Ambühl und Weiß — wie von den Genannten auch schon selbst beachtet worden war — in allen Fällen höher als diejenige des Serums nach Ackermann. Bei der Aufbewahrung der Milch von einem Tage zum anderen nimmt die Lichtbrechung des Quecksilberchlorid-Salzsäureserums etwas ab, während sie beim Chlorkalziumserum bei freiwilliger Säuerung der Milch bekanntlich zunimmt. Pfyl und Turnau (Arch. a. d. Kais. Gesundheitsamt 40, 268, [1912]) haben diese Zunahme der Lichtbrechung damit erklärt, daß die entstandene Milchsäure die durch die Einwirkung des Chlorkalziumserums abgeschiedenen Kalziumsalze wieder in Lösung bringt. Durch besondere Versuche, bei denen das Kalzium im Chlorkalziumserum frischer und gesäuerter Milch bestimmt wurde, konnte diese Schlußfolgerung als richtig bestätigt werden.

Es mußte schon auffallen, daß die Lichtbrechung des Quecksilberchlorid-Salzsäureserums im allgemeinen um etwa 3 Skalenteile höher war als diejenige des Chlorkalziumserums der gleichen Milch, obwohl 0,3 ccm der Quecksilberchlorid-Salzsäurelösung mit 30 ccm destilliertem Wasser gemischt im Eintauch-Refraktometer nur eine Lichtbrechung von 20,0 Skalenteilen zeigten. Diese Tatsache konnte nur dadurch eine Erklärung finden, daß die in der Milch vorhandenen unlöslichen Salze (Dikalziumphosphat, Trikalziumphosphat) durch die saure Ausfällungsflüssigkeit in Lösung gebracht werden konnten. Zur Klärung dieser Frage wurden einige Versuche angestellt. Eine Mischung von 0,3 ccm Quecksilberchlorid-Salzsäure mit 30 ccm Wasser zeigte im Eintauch-Refraktometer 19,7 Skalenteile. Wurde diese Mischung mit etwas Kalziumphosphat nur einmal durchgeschüttelt, dann sofort abfiltriert, so zeigte das Filtrat im Eintauch-Refraktometer 21,7 Skalenteile; die Zunahme betrug demnach 3 Skalenteile. Demnach muß bei der Verwendung der genannten Ausfällungsflüssigkeit wohl mit einer Lösung der in der Milch vorhandenen unlöslichen Salze gerechnet werden. Ich beabsichtige in der nächsten Zeit hierüber weitere Untersuchungen anzustellen, namentlich über den Gehalt des Serums der Milch, das nach verschiedenen Verfahren gewonnen wurde, an Kalzium. Nach Abschluß der Arbeiten werde ich hierüber berichten.

Im großen und ganzen hat sich das Verfahren von Ambühl und Weiß bei meinen Arbeiten gut bewährt; ich möchte Interessenten hiermit auf die Originalarbeit wegen der Einzelheiten verweisen. Die Hauptvorteile des Verfahrens sind: Zeitersparnis und Ersparnis an Heizmaterial; als Nachteil des Verfahrens ist die Notwendigkeit zu bezeichnen, daß das Serum abfiltriert werden muß.

Das zweite Verfahren zum Nachweise einer Wässerung der Milch durch die Bestimmung des Lichtbrechungsvermögens des Serums hat R. Sanfelici (Staz. sperim. agrar. ital. XLVI, 550 [1913]) angegeben. Er empfiehlt zum Nachweise einer Wässerung der Milch ein Weinsäureserum anzuwenden. Zur Herstellung dieses Serums werden 300 ccm Milch mit 6 ccm 50%iger Weinsäurelösung ohne Erwärmen gemischt. Die Koagulation erfolgt fast sofort; schon nach etwa zwei Minuten kann man filtrieren, wobei man das zuerst nicht ganz klare Filtrat zwei- bis dreimal zurückgießt. Mit den ersten 60 ccm des Filtrates kann man das spezifische Gewicht des Serums bestimmen. Will man nur die Refraktion ermitteln, dann nimmt man nur 30 ccm Milch und setzt 0,6 ccm der 50%igen Weinsäurelösung hinzu.

Ich habe auch dieses Verfahren einer Nachprüfung unterzogen. Zunächst wurden 30 ccm Wasser mit 0,6 ccm der angegebenen Weinsäurelösung versetzt und das Lichtbrechungsvermögen dieser Mischung bestimmt; sie zeigte 18,3 Skalenteile bei 17,5° C. Eine 50%ige Lösung von Weinsäure in Wasser hat nach Gerlach ein spezifisches Gewicht von 1,2696 bei 45° C. Ferner wurden 30 ccm der gleichen Milch mit je 0,6 ccm 50%iger Weinsäurelösung geschüttelt und nach kurzem Stehen filtriert. Das abfiltrierte Serum zeigte im Eintauch-Refraktometer a) 44,0, b) 42,9 Skalenteile. Die Ausfällung war demnach ungleichmäßig erfolgt; das zunächst vollkommen klare Serum trübte sich auch allmählich derartig, daß die Lichtbrechung nach einiger Zeit nicht mehr ermittelt werden konnte. Ich ließ daher in der Folge das Gemisch aus Milch und Weinsäurelösung vor dem Filtrieren 10–15 Minuten stehen. Auf diese Weise wurde ein Serum erhalten, das nicht mehr nachtrübte und bei einer und derselben Milch auch vollkommen übereinstimmende Werte lieferte. Trotzdem das Gemisch von Wasser mit Weinsäurelösung nur eine Lichtbrechung von 18,3 Skalenteilen besaß, zeigte sich doch auch bei diesen Untersuchungen, daß die Refraktion des Weinsäureserums um 3, ja sogar bis zu 4 Skalenteilen höher war, als beim Chlorkalziumserum aus der gleichen Milch. Die Ursache dürfte auch hier die gleiche sein, die ich bereits oben bei der Be-

sprechung des Quecksilberchlorid-Salzsäureserums angegeben habe. Eine Mischung von 0,6 ccm Weinsäurelösung mit 30 ccm Wasser, die eine Lichtbrechung von 18,05 Skalenteilen zeigte, wies nach dem Schütteln mit etwas Kalziumphosphat im Filtrat eine Refraktion von 21,0 Skalenteilen auf.

Das abfiltrierte Serum wurde beim Erhitzen nicht verändert, es trübte sich nicht weiter, beim längeren Stehen trat keine erhebliche Zunahme des Lichtbrechungsvermögens beim Weinsäureserum ein. Von der Wiedergabe des zahlenreichen Zahlenmaterials muß ich leider hier wegen Raummangel absehen.

Ein absichtlicher Zusatz von Wasser zur Milch machte sich durch entsprechende Erniedrigung des Lichtbrechungsvermögens bemerkbar. Mit zunehmendem Wasserzusatz ließ sich auch das Serum schlecht abfiltrieren. Bei einem Gemisch von gleichen Teilen Milch und Wasser war das Serum erst nach etwa 24 Stunden so klar abfiltriert, daß zur Bestimmung des Lichtbrechungsvermögens geschritten werden konnte. Auch bei unverfälschter Milch beanspruchte die Filtration des Serums geraume Zeit, da die ersten Anteile des Filtrates wiederholt auf das Filter zurückgeossen werden mußten, weil sie zu trübe durch das Filter gingen. In der gleichen Zeit oder noch früher, kann auch das Chlorkalziumserum nach Ackermann hergestellt werden, da man bis zum Abfiltrieren an und für sich mindestens 10 Minuten warten muß, um eine vollständige Ausfällung zu erreichen.

Nach meinen Erfahrungen kann ich somit das Verfahren zur Herstellung eines Milchserums mittels 50%iger Weinsäurelösung zur Ermittlung eines Wasserzusatzes zur Milch nicht empfehlen.

Anfügen möchte ich nur noch, daß sich das Weinsäureserum auch zum Nachweise von Nitraten in der Milch verwenden läßt.

Zusammenfassend möchte ich sagen, daß bei weiterer Bewährung in der Praxis das Verfahren von Ambühl und Weiß wegen seiner Einfachheit, namentlich wegen der Ersparnis an Heizmaterial, den Vorzug vor dem Chlorkalziumserum nach Ackermann verdienen würde. Bis dahin muß aber das letztere Verfahren als das zurzeit beste für die Herstellung eines Milchserums für den Nachweis eines Wasserzusatzes zur Milch bezeichnet werden. [A. 227.]

Neue Farbstoffe und Musterkarten.¹⁾

Von Prof. Dr. PAUL KRAIS.

(Mitteilung aus dem Deutschen Forschungsinstitut für Textilindustrie in Dresden.)

Bis Mitte Dezember 1920 sind folgende Neuheiten eingegangen, deren Farbtöne, soweit Einzelfärbungen neuer Farbstoffe vorhanden sind, durch Herrn Prof. F. A. O. Krüger, den Leiter der Deutschen Werkstelle für Farbkunde in Dresden, Palaisstraße 21, und Herrn Geheimrat Prof. Dr. Lagorio gemessen wurden. Die Ergebnisse sind so aufzufassen, daß die erste Zahl die Nummer im 100 teiligen Farbkreis von W. Ostwald ergibt, die beiden nächsten den Weiß- und Schwarzgehalt, woraus sich durch Ergänzung auf 100 die (selbstverständliche) vierte Zahl für den Gehalt an Vollfarbe ergibt. Die zum Schluß gegebenen Buchstabenbezeichnungen beziehen sich auf die Anordnung des gleichartigen Dreiecks im Ostwaldschen Farbkörper. Herr Prof. Krüger hofft, daß die Veröffentlichung dieser ersten Messungen dazu führt, daß der Werkstelle derartige Aufgaben recht oft gestellt werden.

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation.

1. Columbiabronze B, ein neuer substantiver Baumwollfarbstoff, der wegen seines guten Egalisierungsvermögens besonders zur Herstellung von Modetönen empfohlen wird.

Analyse des Farbtönen einer 1%igen Färbung auf Baumwollsatın: Farbton 00, Weißgehalt 12, Schwarzgehalt 86, Vollfarbe 02. Bezeichnung im farbtongleichen Dreieck: li.

7. Metachromolive 2 G, ein besonders echter Farbstoff für Modetöne. Die Analyse der Farbtöne ergab folgendes:

	Farbton	Weiß	Schwarz	Vollfarbe	Bezeichnung
0,5% auf Wollfilz	04	15	78	07	ig
3% " "	00	04	93	03	pn
0,5% " Wollrips	04	15	75	10	ig
3% " "	03	02	94	04	tn

Metachromschwarz P, ein neuer einheitlicher Farbstoff, der besonders licht- und wetterechte Färbungen gibt. Die Analyse der Farbtöne ergab:

Mit Metachrombeize gefärbt:					
	Farbton	Weiß	Schwarz	Vollfarbe	Bezeichnung
0,25% auf Wollrips	44	22	68	10	ge
5% auf Kamzug	—	02	98	—	schwarz

¹⁾ Vgl. Angew. Chem. 33 [1920] Nr. 22, Aufsatzteil S. 64. Wegen der Gruppennummern vgl. ebenda 32 [1919] Nr. 66, Aufsatzteil S. 262.