

Sitzungsberichte

der

königl. bayer. Akademie der Wissenschaften

zu München.

Jahrgang 1867. Band I.

München.

Akademische Buchdruckerei von F. Straub.

1867.

In Commission bei G. Franz.

Herr A. Vogel jun. trägt vor:

„Fett- und Eiweissbestimmung nach dem
Prinzip der optischen Milchprobe“.

Das Prinzip der optischen Milchprobe beruht bekanntlich darauf, dass die Milch mit einem geringeren Fettgehalte durchsichtiger ist, als eine fettreichere, d. h. man wird eine fettreiche Milch in geringerer Menge einer bestimmten Quantität Wassers zusetzen müssen, um letzteres undurchsichtig zu machen, als von einer fettarmen Milchsorte. Der Punkt der Undurchsichtigkeit und hiemit die Vollendung der höchst einfachen Untersuchung ist als eingetreten zu betrachten, wenn die Mischung von 100 C.C. Wasser mit Milch zwischen 2 Glasplatten gebracht ein Kerzenlicht nicht mehr erkennen lässt. Diese Methode der Milchuntersuchung hat wegen ihrer Einfachheit sowohl, als schnellen Ausführbarkeit bei hinreichender Sicherheit der damit erzielten Resultate seit der verhältnissmässig kurzen Zeit ihrer Veröffentlichung nicht geringen Eingang gefunden. Als ein grosser Gewinn dieser Methode ist es zu betrachten, dass dieselbe auch einem Ungeübten die Vornahme zahlreicher Fettbestimmungen unter den verschiedensten Umständen gestattet, während die Fettbestimmung auf chemischem Wege, durch Abrauchen der Milch unter Gypszusatz und wiederholtes Ausziehen des trocknen Rückstandes mit Aether u. s. w., nicht nur sehr langwierig ist, sondern auch nur von Geübteren vorgenommen werden kann.

In Beziehung auf ihre Anwendbarkeit als polizeiliche Milchuntersuchung ist nicht ausser Acht zu lassen, dass diese Probe ausschliesslich nur eine Fettbestimmung in der Milch zum Zwecke hat und somit auch nur von dieser

Seite als eine Methode zur Werthbestimmung der Milch betrachtet werden kann. Allerdings ist aber der Fettgehalt wohl der wichtigste Faktor in der Beurtheilung einer Milchsorte.

Die neuesten Untersuchungen mit dem Apparate der optischen Milchprobe von Stelter in Mischen bei Königsberg ausgeführt¹⁾, haben wiederholt das interessante Resultat bestätigt, dass die im Euter enthaltene Milch keineswegs als eine homogene Flüssigkeit zu betrachten ist, sondern dass die zuletzt dem Euter einer und derselben Kuh entnommene Milch durchgehends einen grösseren Fettgehalt zeigt, als die zuerst dem Euter entnommene. Eine während 9 Tagen fortgesetzte Versuchsreihe zeigte mit geringen Schwankungen den Fettgehalt der zuletzt dem Euter entnommenen Milch doppelt so gross, als der zuletzt gemolkenen. Es war mir erwünscht, dass sich eine günstige Gelegenheit darbot, mich durch eigene Versuche von dieser nicht unwichtigen Thatsache überzeugen zu können.

Zu dem Ende wurde meiner Veranlassung Folge gebend auf dem kgl. Staatsgute Schleissheim durch gütige Vermittlung meines Freundes W. Bischoff eine ausgedehnte Versuchsreihe angestellt, welche über dieses eigenthümliche Verhältniss, wie ich glaube, ein anschauliches Bild darbietet.

Das Melken der zu diesen Versuchen verwendeten Kühe geschah in der Weise, dass die dem Euter entzogene Milch nicht wie diess gewöhnlich der Fall ist, in einem Gefässe gesammelt, sondern auf drei Portionen vertheilt wurde. Diese drei Milchsorten dienten zur Vornahme der optischen Milchprobe; die erhaltenen Resultate finden sich in folgen-

1) Land- und forstwirtschaftliche Zeitung der Provinz Preussen. II. Jahrgang. Nr. 51. 15. Dezember 1866.

[1867. I. 2.]

der Zusammenstellung übersichtlich aneinander gereiht. Zu bemerken ist noch, dass unter der als „erste Portion“ bezeichneten Milchmenge ungefähr die ersten dem Euter entzogenen 50 C.C., unter der als „letzte Portion“ bezeichneten dagegen ungefähr die letzten 20 bis 30 C.C. zu verstehen sind.

I. Kuh, vor 4 Wochen gekalbt; Entfernung des Kalbes seit 14 Tagen.

Milchzusatz um 100 C.C. Wasser
undurchsichtig zu machen.

a.	b.	c.
Erste Portion.	Zweite Portion.	Letzte Portion.
21,5 CC.	7 C.C.	2,25 C.C.
Fettprocente.		
a.	b.	c.
1,309	3,54	10,54

II. Kuh, vor 4 Monaten gekalbt.

Milchzusatz um 100 C.C. Wasser
undurchsichtig zu machen.

a.	b.	c.
Erste Portion.	Zweite Portion.	Letzte Portion.
12,5 C.C.	5,25 C.C.	2 C.C.
Fettprocente.		
a.	b.	c.
2,08	4,649	11,83

III. Kuh, in der Mästung, nur einmal des Tages gemolken.

Milchzusatz um 100 C.C. Wasser
undurchsichtig zu machen.

a.	b.	c.
Erste Portion.	Zweite Portion.	Letzte Portion.
5 CC.	1,5 CC.	1,25 C.C.
Fettprocente.		
a.	b.	c.
4,87	15,696	18,79

Der Vergleich dieser Versuchszahlen zeigt unverkennbar eine allmälige Steigerung des Fettgehaltes der Milch gegen das Ende des Melkens, so dass also hiemit die von Steller u. A. angegebene Beobachtung eines grösseren Fettreichtums der zuletzt dem Euter entnommenen Milch im Vergleiche zur ersten Milch ihre volle Bestätigung findet.

Die gesteigerte Zunahme des Fettgehaltes in der Milch Nr. III ist nicht Folge einer Nahrungsveränderung, welche wie Boussingault²⁾ durch ausführliche Versuche gezeigt hat, auf die chemische Zusammensetzung der Milch, namentlich auf ihren Fettgehalt, keinen wesentlichen Einfluss ausübt; vielmehr hängt diese Vermehrung des Fettgehaltes von dem Umstande ab, dass die Kuh III seit Monaten nicht mehr aufnahmefähig war und sich somit in einem von dem Zustande der anderen Milchkühe etwas abweichenden Verhältnisse befand. Die Milchabsonderung war im Vergleiche zu den übrigen Versuchsthieren bedeutend, um mehr als die Hälfte verringert, ja überhaupt ihrem gänzlichen Aufhören nahe, so dass also die vermehrte Fettbildung bei gleicher und sogar gesteigerter Nahrung nicht mehr auffallend erscheint.

Zugleich findet sich hierin die Bestätigung meiner schon früher ausgesprochenen Ansicht, dass sich in Beziehung auf den Fettgehalt der Milch im Allgemeinen wohl schwerlich jemals ein unter allen Umständen gültiger Anhaltspunkt gewinnen lassen dürfte. Als praktisches Resultat ergiebt sich aus den mitgetheilten Versuchen, dass es vielleicht geeignet erscheint, die dem Euter unmittelbar entnommene Milch von vornherein in verschiedene Portionen zu trennen, indem die zweite Hälfte offenbar die werthvollere ist.

Der polizeilichen Werthbestimmung der Milch erwächst

2) Journal d'Agriculture. 1867.

hieraus allerdings eine weitere Schwierigkeit; nehmen wir z. B. an, dass ein grösseres Quantum Milch mit durch Entleeren des ersten Drittels der in den Eutern enthaltenen Milch für den Verkauf hergestellt worden sei, so haben wir es offenbar mit einer entschieden unverfälschten Milchsorte, d. h. ohne absichtlichen Wasserzusatz und ohne Abrahmen, zu thun, welche sich aber für jede Art der Untersuchung, — auch bei Zulassung der grössten Schwankungen im Fettgehalte, — als eine sehr geringwerthige, wenn nicht geradezu als eine unverkäufliche Milch darstellen müsste.

Die Differenzen in dem Fettgehalte der zuerst und später gemolkenen Milch erklären sich wie ich glaube ganz einfach aus dem Unterschiede der specifischen Gewichte der fetteren und minder fetten Milchportionen; letztere als die specifisch schwereren müssen sich gegen unten, also näher am Ausgange des Euters befinden, während erstere, die specifisch leichteren, oben aufschwimmen und daher erst später entzogen werden.

Einer vereinzelt a. a. O. mitgetheilten Beobachtung zu Folge ist die Einwirkung des Aufkochens der Milch auf die Resultate der Fettbestimmung mittelst des optischen Milchprobers hervorgehoben worden. Von abgerahmter Milch mussten nämlich 9 C.C. und von derselben Milch, nachdem sie aufgekocht war, nur 6,5 C.C. zugesetzt werden, um die Undurchsichtigkeit von 100 C.C. Wasser zu erzielen. Aus dieser Differenz würde sich ein Unterschied im Fettgehalte der frischen und gekochten Milch zu 1 proc. ergeben, — eine Schwankung, allerdings gross genug, um die Anwendung der optischen Milchprobe für gekochte Milch in Frage zu stellen. Diese wie gesagt vereinzelt dastehende Beobachtung, wobei überdiess die beim Sieden der Milch nothwendigerweise eintretende Wasserverdampfung unberücksichtigt blieb, kann selbstverständlich nicht ausreichend erscheinen, um die Frage zu entscheiden, ob das Aufkochen

der Milch in der That chemische oder physikalische Veränderungen der Milch veranlasse, welche eine gesteigerte Undurchsichtigkeit derselben zur Folge habe, oder ob diese Veränderung durch Aufkochen der Milch nur in einer mit dem wiederholten und länger fortgesetzten Sieden derselben zusammenhängenden Wasserverdampfung ihre Begründung finde.

Einige direkte Versuche, welche ich über diesen Gegenstand ausgeführt habe, werden einen Beitrag zur Beurtheilung dieses Verhältnisses liefern.

100 C.C. abgerahmter Milch, von welcher im frischen d. h. ungekochten Zustande 15,5 C.C. verbraucht worden waren, um 100 C.C. Wasser undurchsichtig zu machen, wurden längere Zeit in einem tarirten Glaskolben gekocht, bis dass durch die Verdampfung des Wassers ungefähr ein Drittel des Gewichtes verloren gegangen war. Der Wasserersatz geschah, indem man den Kolben auf die Wage brachte und so lange destillirtes Wasser zufließen liess, bis dass das ursprüngliche Gewicht wieder hergestellt war. Die optische Untersuchung ergab nun 15,3 C.C. dieser Milch, um 100 C.C. undurchsichtig zu machen. Die geringe Differenz zwischen 15,5 und 15,3 C.C. von der frischen und aufgekochten Milch liegt offenbar innerhalb der Grenzen unvermeidlicher Fehlerquellen und hat überdiess auf die Berechnung des Fettgehaltes keinen Einfluss.

In einem zweiten Versuche wurden von einer Milch, von welcher im ungekochten Zustande 4 C.C. verbraucht worden waren, um 100 C.C. Wasser undurchsichtig zu machen, 100 Grmm. bis auf 80 Grmm. abgeraucht und nach dem Abkühlen mit dieser Milch die optische Probe ausgeführt. Als Resultat ergab sich ein Verbrauch von 3,3 C.C. zur Erreichung des Undurchsichtigkeitspunktes. Man erkennt hieraus die proportionale Abhängigkeit des

vermehrten Verbrauches von der Menge des verdampften Wassers.

Endlich liess ich von einer abgerahmten Milch eine grössere Menge in einem geräumigen kupfernen Kessel zweimal aufwallen, was ungefähr dem gewöhnlichen in der Praxis üblichen Aufkochen der Milch entspricht und untersuchte diese Milch nach der optischen Methode. Der C.C. Verbrauch betrug 13,5 statt 14,5. Berechnet man nach diesen Versuchszahlen den Fettgehalt der Milch mittelst der Seidel'schen Formel, so ergibt sich der Fettgehalt in Prozenten für die ungekochte Milch zu 1,93, für die aufgekochte zu 1,85; der Unterschied beträgt somit kaum etwas mehr, als ein Zehntel Prozent.

Es ist nicht anzunehmen, dass in der Praxis beim Aufkochen grösserer Quantitäten Milch das Sieden länger fortgesetzt werde, als es in dem zuletzt beschriebenen Versuche stattgefunden, indem hiedurch bei einem Nahrungsmittel, welches nach dem Volumen verkauft wird, ein zu grosser Verlust entstehen würde. Sollte diess übrigens wirklich der Fall sein, so giebt die optische Milchprobe mit Recht insofern einen grösseren Fettgehalt an, als letzterer durch Concentration der Milch, wobei doch nur Wasser entweicht, im Verhältniss zur ungekochten auch in der That vermehrt erscheint. Da der bekannte Cremometer nach Chevalier, wie man weiss, für gekochte Milch nicht anwendbar ist, indem gekochte Milch auch nach längerem Stehen keine eigentliche Rahmabsonderung, sondern nur Hautbildung zeigt, so ist gerade für diesen Fall die optische Milchprobe eine vorzugsweise zuverlässige.

Es dürfte hier der Ort sein, noch einiger nebenbei angestellter Versuche über den Harnstoffgehalt der Milch Erwähnung zu thun. Lässt man Molke im Wasserbade zur Trockne verdampfen, so ist hiebei, wie ich wiederholt wahrzunehmen Gelegenheit hatte, nicht selten ein uriuöser Ge-

ruch zu bemerken. Lefort³⁾ hat auch in der That Harnstoff in der Milch völlig gesunder Kühe nachgewiesen; aus 8 Liter Molken, welche ungefähr 10 Liter reiner Milch entsprechen, wurde 1,5 Grmm. salpetersauren Harnstoffs erhalten. Ich habe verschiedene Milchsorten, sämtlich von dem kgl. Staatsgute Schleissheim bezogen, auf Harnstoff untersucht und die Angabe Lefort's vollkommen bestätigt gefunden. Zum Zwecke dieser Bestimmung wurde eine gemessene Milch mit Weinsteinzusatz unter Aufkochen coaguliert, die Molke vom abgeschiedenen Casein durch Filtriren und Auspressen getrennt. Die beinahe bis zur Trockne abgerauchte Molke behandelte ich unter Erwärmen mit Alkohol, filtrirte und liess den weingeistigen Auszug verdampfen. Der trockene Rückstand wurde in Wasser gelöst und in dieser Lösung der Harnstoff nach bekannter Weise bestimmt. Als Resultat ergab sich in verschiedenen Milchsorten die Menge des Harnstoffes auf 8 Liter Molken, entsprechend 10 Liter frischer Milch, zu 0,6 bis 0,8 Grmm. Harnstoff, — eine Quantität, welche mit der von Lefort gefundenen nahe übereinstimmt.

Es schien mir nicht unwahrscheinlich, dass auch in dem abgeschiedenen Käsestoffe noch etwas Harnstoff vorhanden sei, weshalb ich die Untersuchung noch auf das Casein ausdehnte. Der Käsestoff wurde vollkommen getrocknet, gepulvert und wiederholt mit Alkohol extrahirt. Der weingeistige Auszug zur Trockne abgeraucht und in Wasser gelöst ergab 0,2 bis 0,4 Grmm. Harnstoff. Man ersieht hieraus, dass die in der Molke gefundene Menge Harnstoffs nicht dem ganzen Gehalte an Harnstoff in der

3) Compt. rend. t. 62. p. 190.

Journal für prakt. Chemie. B. 97. S. 447.

Milch entspricht, sondern dass vielmehr das ausgeschiedene Casein ebenfalls noch Harnstoff zurückhält.

Da sehr viele quantitative Bestimmungen durch Titrimethoden auf dem Eintritt einer Trübung und somit auf einem Undurchsichtigwerden der Flüssigkeit beruhen, so musste der Gedanke naheliegen, das Prinzip der optischen Milchprobe auch auf andere Titirbestimmungen anzuwenden. Schon bei meiner ersten Mittheilung über die wissenschaftliche und praktische Bedeutung der optischen Milchprobe⁴⁾ habe ich die Ansicht ausgesprochen, dass ohne Zweifel auf dieses Prinzip sich noch mannigfache Untersuchungsmethoden gründen lassen dürften. Es gereicht mir zur besonderen Freude, heute schon zur Bestätigung meiner vor Jahren ausgesprochenen Ansicht der Classe über eine weitere und nach meinem Dafürhalten wichtige Ausdehnung dieser Art der Untersuchungsmethode vorläufigen Bericht erstatten zu können. Es ist nämlich meinem Bruder, Professor Dr. Alfred Vogel in Dorpat, nach mehrfachen Versuchen gelungen, auf das Prinzip der optischen Milchprobe eine Prüfung des Eiweissgehaltes albuminhaltiger Flüssigkeiten zu gründen, — eine Methode, welche nach meinen bisherigen Versuchen sowohl durch Einfachheit des Verfahrens, als durch Genauigkeit der damit erzielten Resultate sich auszeichnet und somit in der Reihe physiologisch- und pathologisch-chemischer Untersuchungen als eine erfreuliche Errungenschaft begrüsst werden darf. Die quantitative Bestimmung des Eiweisses in Flüssigkeiten ist wegen des schwierigen Trocknens des geronnenen Eiweisses bekanntlich eine zeitraubende und mitunter etwas unsichere Art der Untersuchung und es ist gewiss als vortheilhaft anzuerkennen,

4) Sitzung vom 16. Mai 1863.

dass nach dem Principe der optischen Methode das Trocknen und Wägen des Eiweisses gänzlich umgangen wird.

Das Verfahren, um z. B. den Eiweissgehalt eines Harnes zu bestimmen, ist folgendes:

Der Urin, wenn nicht klar, wird filtrirt, und wenn nicht sauer, mit Essigsäure angesäuert. Dann werden starke Verdünnungen dieses Urins, 90 Theile Wasser und 10 Theile Harn, 95 Theile Wasser und 5 Theile Harn, 97 Theile Wasser und 3 Theile Harn u. s. w. angestellt und immer wieder Proben davon gekocht. Es kommt nun ein Moment, wo durch Kochen keine wirklichen Flocken, sondern nur milchige Trübungen entstehen; ganz kleine Flocken lassen sich im frischen Zustande ebenfalls noch zu einer einfachen Trübung zerschütteln. Um nun aber diese Trübung mehr nach ihrem Werthe zu fixiren, dient ein ähnliches Gläschen, wie zur Milchprobe, nur mit viel grösserer Gläserdistanz. Es ist ein einfacher Trog von Blech nach Art einer tiefen Dachrinne, hinten und vorn mit einem Gläschen verschlossen. Die innere Gläserdistanz muss genau 6,5 Centimeter betragen; die Gläser selbst müssen natürlich parallel sein.

Damit diese Rinnen stehen, sind einfache Blechstücke so ausgeschnitten, dass der Trog gerade hinein passt und deren am hinteren und vorderen Ende je eines angelöthet. Diese Verstärkungsstücke gestatten auch, die keilförmigen Glasscheiben fest einzudrücken, so dass man nur wenig Canadalack bedarf, um sie wasserdicht einzufügen. In diese Rinne wird nun ungefähr zwei Drittel voll die zu untersuchende rasch abgekühlte Trübung gegossen und durch dieselbe hindurch nach einer brennenden Kerze im dunklen Raume, $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Meter Distanz, hingesehen. Man macht nun so viele Verdünnungen, bis ein Punkt erreicht ist, wo die Form des Lichtkegels nicht mehr unterschieden, sondern auch bei möglichster Annäherung an das Licht nur eine

allgemeine Helligkeit wahrgenommen werden kann. Dieser Punkt hat sich als der fixeste herausgestellt.

Professor Draggendorf in Dorpat hat gegen 50 chemische Bestimmungen eiweisshaltiger Urine durch Kochen und Wägen ausgeführt, um die erhaltenen Resultate mit den Zahlen der optischen Prüfungsmethode vergleichen zu können. Seine mir mitgetheilten Ergebnisse, so wie meine im Laboratorium der kgl. Universität angestellten vergleichenden Versuche zeigen eine grosse Uebereinstimmung. Als Hauptresultate der Versuchsreihe, welche indess noch nicht ganz geschlossen ist, ergiebt sich, dass 1 Proc. Harn und 99 Proc. Wasser bei dieser Gläserdistanz, 2,3 Proc. Eiweiss, 4 Proc. Harn und 96 Proc. Wasser 0,6 Proc. Eiweiss entsprechen u. s. w. Vier bis fünf Verdünnungen genügen gewöhnlich, um den richtigen Punkt zu treffen und es kann somit ohne besondere Geschicklichkeit in längstens einer halben Stunde eine Eiweissbestimmung ausgeführt werden.

Ich behalte mir vor, auf diesen Gegenstand, welcher bei weiterer Ausbildung grosses Interesse verspricht, in der Folge ausführlicher zurückzukommen.
