



Title	UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE MILCHKRYSTALLE IN KONDENSIERTER MILCH MIT ZUCKERZUSATZ
Author(s)	SATO, M..
Citation	The journal of the College of Agriculture, Tohoku Imperial University, Sapporo, Japan, 5(9), 321-338
Issue Date	1914-03-28
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/12519
Type	departmental bulletin paper
File Information	5(9)_p321-338.pdf



UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE MILCHKRYSTALLE IN KONDENSIRTER MILCH MIT ZUCKERZUSATZ.

Von

M. Sato, *Nōgakushi*.

MIT TAFELN XI-XVIII.

Allgemeines.

Die im Handel vorkommende kondensierte Milch mit Zuckerzusatz erscheint dem blossen Auge als eine homogene Zähflüssigkeit. Bringt man einen Tropfen auf die Zunge oder zwischen die Zähne, so fühlt man häufig eine mehlig-e oder mehr oder weniger sandige Beschaffenheit. Unter dem Mikroskope findet man immer die bekannten Krystalle mit trapezförmigen Seitenflächen von verschiedener Grösse. Ebenfalls nur mit Hilfe des Mikroskopes erkennt man häufig viele Nadeln, welche entweder einzeln vorkommen, oder zu sternförmigen oder bündelförmigen oder unregelmässigen Gebilden gruppiert sind.

N. Gerber¹⁾, sowie S. Yuchi²⁾ bezeichneten auf Grund ihrer mikroskopischen Untersuchungen die trapezseitigen Krystalle als Rohr- und Milchzucker. Die vereinzelt oder verschieden gruppiert auftretenden Nadeln betrachten sie als milchsaure Kalkkrystalle.

Nach den Untersuchungen von Dr. S. Hashimoto³⁾ bestehen die trapezseitigen Krystalle einer homogenen, schön fadenziehenden Milch nur aus Milchzucker. In kondensierter Milch mit normalem Wassergehalte krystallisiert nach Hashimoto der Rohrzucker noch nicht aus; wenn derselbe jedoch infolge zu geringen Wassergehaltes zum Teil auskrystallisiert, so fehlen der Milch die guten Eigenschaften.

1) M. Heinsius, Analyse der kondensierten Milcharten und Kindermehl, S. 64. 1880.

1) Streckeisen, Milchzeitung, No. 13, S. 196, Leipzig, 29. März 1902.

2) S. Yuchi, Dissertation. Landw. Fakultät der kaiserl. Tohoku Universität zu Sapporo. Juni 1904 (Noch nicht veröffentlicht).

3) S. Hashimoto, Journal of the Sapporo Agricultural Society, vol. VI. 1907.

Wenn die trapezseitigen Krystalle nur aus Milchzucker, und die verschieden gruppierten nadelförmigen Krystalle nur aus Milchsäurem Kalk bestehen, so müssen diejenigen Krystalle, welche man beim Einkochen einer reinen Milchzuckerlösung erhält, genau trapezseitig sein, und diejenigen Krystalle, welche man erhält, wenn man einer kohlensäuren Kalklösung Milchsäure hinzufügt, diese einkocht und wiederkrystallisiert, den nadelförmigen Krystallen der kondensierten Milch gleich sein. In Wirklichkeit jedoch scheinen die Krystalle der kondensierten Milch anders geformt zu sein, als die künstlich erzeugten.

Die vorliegende, auf Anregung und unter Leitung des Herrn Prof. Dr. S. Hashimoto ausgeführte Arbeit sollte folgende Fragen zu beantworten suchen: „1.) Bestehen die Krystalle der kondensierten Milch aus Rohrzucker, Milchzucker und milchsäurem Kalk, oder nur aus Milchzucker und milchsäurem Kalk. 2.) Sind noch andere, nicht bekannte Substanzen bei der Krystallbildung beteiligt?“

Bei diesen krystallographischen Untersuchungen hat mich Herr Prof. Y. Oinoue mit Rat und Tat eifrigst unterstützt, wofür ich ihm hier meinen besten Dank ausspreche.

Versuchsanstellung.

Die experimentellen Arbeiten wurden im Laboratorium des zootechnischen Institutes der Tohoku Universität ausgeführt.

Als Material zu den Untersuchungen wurden Proben folgender in Sapporo käuflicher Sorten kondensierter Milch verwendet: „Eagle Brand,“ „Nestle Brand,“ „Kinshi Brand,“ „Yamamba Brand,“ „Goldseal Brand,“ „Nihonichi Monotaro Brand,“ „Mother Brand,“ „Hinomaru Brand,“ „Red-Cross Brand,“ „Kinsen Brand,“ und „Kinboshi Brand.“

Die zur Untersuchung kommenden Büchsen liess ich stets mehrere Wochen lang in meinem Studierzimmer geschlossen stehen, damit sich die Krystalle absetzten, und die Probenahme leichter vorgenommen werden konnte. Die so erhaltenen Proben wurden dann physikalisch und mikroskopisch untersucht.

Nachstehende Angaben geben eine Übersicht über die erhaltenen

Resultate.

1) **Eagle Brand.**

a) Physikalischer Befund.

Die Farbe ist hell graugelblich.

Die Konsistenz ist gut und die Milch schön fadenziehend wie frischer Honig.

Die allgemeine Beschaffenheit ist sehr gut, der Kenner fühlt auf der Zunge nur sehr wenig Mehliges.

b) Mikroskopischer Befund (Tfl. XI. Fig. 1.).

Arten der Krystalle: Man erkennt im allgemeinen unter dem Mikroskope zwei Haupt-Krystallformen, einmal die bekannten trapezseitigen und zweitens die nadelförmigen, die entweder einzeln zerstreut, zu bündelförmigen oder sternförmigen Gebilden gruppiert sind.

Nach ihrer Grösse kann man die Krystalle in kleine, mittelgrosse und grössere einteilen. Die ersteren sind sehr, die mittelgrossen weniger, und die grösseren am wenigsten zahlreich vertreten.

Ihre Seitenlängen und Grundflächenbreiten schwanken zwischen

0,012–0,025mm und 0,022–0,030mm bei den kleineren,

0,040–0,065mm und 0,037–0,040mm bei den mittleren und

0,070–0,090mm und 0,054–0,060mm bei den grösseren.

Diese grösseren Krystalle fanden sich, infolge ihrer Schwere, fast immer nur in dem Bodensatz, während die anderen beiden Grössen in den über dem Boden liegenden Schichten verteilt waren.

2) **Nestle Brand.**

a) Physikalischer Befund.

Die Milchfarbe ist gerblichrot.

Die Milch ist von guter Konsistenz, schön fadenziehend und homogen.

Die Beschaffenheit ist im allgemeinen sehr gut, und der Kenner fühlt zwischen den Zähnen nur wenig Mehliges.

b) Mikroskopischer Befund (Tfl. XI. Fig. 2.).

Die Krystalle sind denen der Eagle Brand Milch sehr ähnlich.

Ihre Grösse schwankt in der Seitenlänge resp. Grundflächenbreite zwischen

0,007–0,010mm & 0,005–0,007mm bei den kleineren,
 0,015–0,020mm & 0,015–0,020mm bei den mittleren und
 0,048–0,050mm & 0,052–0,60mm bei den grösseren.

Auch hier waren die letzteren Krystalle nur im Bodensatz zu finden, während die beiden ersteren in den darüber liegenden Schichten verteilt waren.

3) **Kinshi Brand.**

a) Physikalischer Befund.

Die Farbe ist hellblaugelb.

Die Milch ist von guter Konsistenz, schön fadenziehend und homogen, aber etwas flüssiger.

Die Beschaffenheit ist im allgemeinen gut, und der Kenner fühlt auf der Zunge nur in sehr geringem Masse mehligte Bestandteile.

b) Mikroskopischer Befund (Tfl. XII. Fig. 3.).

Die Krystalle sind denen der Eagle Brand Milch sehr ähnlich, nur die nadelförmigen kommen in etwas geringerer Zahl vor.

Die in der Grösse mehr oder weniger übereinstimmenden Krystalle schwanken in der Seitenlänge und Grundflächenbreite zwischen

0,010–0,017mm & 0,010–0,020mm bei den kleineren und
 0,025–0,040mm & 0,020–0,035mm bei den mittleren.

Der Bodensatz und somit die grössten Krystalle wurden mikroskopisch nicht weiter untersucht.

4) **Yamamba Brand.**

a) Physikalischer Befund.

Die Farbe ist bläulich, der roher Milch ähnlich.

Die Milch ist von guter Konsistenz, schön fadenziehend und homogen.

Die Beschaffenheit ist im allgemeinen gut; der Kenner fühlt auf der Zunge in nur sehr geringem Masse etwas Mehliges.

b) Mikroskopischer Befund (Tfl. XII. Fig. 4.).

Die Krystallarten sind denen der Kinshi Brand Milch sehr ähnlich.

Die in der Grösse mehr oder weniger übereinstimmenden Krystalle besitzen eine Seitenlänge und Grundflächenbreite von

0,010–0,012mm & 0,010–0,012mm bei den kleineren und
0,020–0,030mm & 0,020–0,035mm bei den mittleren.

In dem Bodensatz fanden sich manchmal solche von ca. 0,12mm und darüber.

5) **Goldseal Brand.**

a) Physikalischer Befund.

Die Farbe ist hellgrau bis bläulich.

Die Konsistenz ist nur wenig homogen, die Milch des oberen Teils der Dose ist ziemlich gut fadenziehend, der untere Teil dagegen ist sehr körnig.

Die Beschaffenheit ist sandig, man fühlt zwischen den Fingern grössere und kleinere Körner.

b) Mikroskopischer Befund (Tfl. XIII. Fig. 5.).

Die Krystallarten sind wohl denen der Eagle Brand Milch ähnlich, aber in der Grösse sind sie weniger homogen, ferner sind die grossen Krystalle hier zahlreicher als in den vorher besprochenen Milcharten.

In der Seitenlänge und Grundflächenbreite betragen die kleineren 0,070–0,120mm & 0,050–0,100mm und die grösseren 0,200–0,420mm & 0,200–0,350mm. Die ersteren sind selbstverständlich viel zahlreicher als die letzteren.

6) **Nihonichi Momotaro Brand.**

a) Physikalischer Befund.

Die Farbe ist hellgraugelb.

Die Milch ist von schön fadenziehender Konsistenz.

Die Beschaffenheit ist im allgemeinen gut, und der Kenner fühlt zwischen den Zähnen bisweilen in sehr geringem Masse etwas Mehliges.

b) Mikroskopischer Befund (Tfl. XIII. Fig. 6.).

Die Krystallarten sind denen der Eagle Brand Milch sehr ähnlich.

Die in der Grösse mehr oder weniger ähnlichen Krystalle haben eine Seitenlänge resp. Grundflächenbreite von

0,005–0,007mm & 0,010–0,012mm bei den kleineren und
0,010–0,022mm & 0,020–0,025mm bei den grösseren.

7) **Mother Brand.**

a) Physikalischer Befund.

Die Farbe ist schmutzig braun.

Die Milch ist dickflüssig.

Die Beschaffenheit ist ziemlich gut. Der Kenner fühlt zwischen den Fingern eine mehlig Beschaffenheit.

b) Mikroskopischer Befund (Tfl. XIV. Fig. 7.).

Die Arten der Krystalle sind denen der Eagle Brand Milch ähnlich, aber die Grösse ist sehr verschieden. Die sternförmigen Krystalle sind sehr zahlreicher.

Die in der Grösse homogenen Krystalle haben eine Seitenlänge und Grundflächenbreite von je

0,025–0,050mm & 0,050–0,055mm bei den kleineren und

0,033–0,075mm & 0,105–0,200mm bei den grösseren.

Die letzteren sind in relativ grosser Anzahl zu finden.

8) **Red-Cross Brand.**

a) Physikalischer Befund.

Die Farbe ist dunkelbraun.

Die Milch ist ziemlich gut fadenziehend.

Man fühlt auf der Zunge nur in geringem Masse etwas Mehliges.

b) Mikroskopischer Befund (Tfl. XIV. Fig. 8.).

Die Krystallarten sind denen der Eagle Brand Milch gleich, in der Grösse sind sie weniger homogen.

Die in der Grösse homogenen Krystalle haben eine Seitenlänge bzw. Grundflächenbreite von

0,010–0,020mm & 0,015–0,020mm bei den kleineren und

0,030–0,050mm & 0,030–0,055mm bei den grösseren.

9) **Kinsen Brand.**

a) Physikalischer Befund.

Die Farbe ist bläulich, ganz wie bei frischer Milch.

Die Konsistenz ist homogen und gut. Der Kenner fühlt auf der Zunge nur in geringem Masse etwas Mehliges.

b) Mikroskopischer Befund (Tfl. XV. Fig. 9.).

Die Krystallarten sind denen der Eagle Brand Milch gleich.

Die in der Grösse homogenen Krystalle besitzen eine Seitenlänge bezw. Grundflächenbreite von

0,009–0,010mm & 0,008–0,009mm bei den kleineren und

0,012–0,023mm & 0,017–0,030mm bei den grösseren.

Die kleineren Krystalle sind stets in viel grösserer Zahl vorhanden.

10) **Hinomaru Brand.**

a) Physikalischer Befund.

Die Farbe ist bläulich.

Die Milch ist von guter Konsistenz, schön fadenziehend und homogen, aber etwas flüssig.

Die Beschaffenheit ist ziemlich gut, und der Kenner fühlt zwischen den Zähnen nur in sehr geringem Masse etwas Mehliges.

b) Mikroskopischer Befund (Tfl. XV. Fig. 10.).

Die Krystallarten sind wie oben geschildert.

Die in der Grösse homogenen Krystalle haben eine Seitenlänge bezw. Grundflächenbreite von

0,005–0,007mm & 0,010–0,015mm bei den kleineren und

0,010–0,022mm & 0,020–0,025mm bei den mittleren.

Die Bodensatzkrystalle kamen nicht zur Untersuchung.

11) **Kinboshi Brand.**

a) Physikalischer Befund.

Die Farbe ist bläulich.

Die Milch ist im oberen Teil der Dose ziemlich gut fadenziehend und nur im unteren Teile etwas dickflüssiger.

Die Beschaffenheit ist nicht sehr gut und der Kenner fühlt auf der Zunge eine mehlig Beschaffenheit.

b) Mikroskopischer Befund (Tfl. XVI. Fig. 11–12.).

Die Krystallarten sind gleich denen der Eagle Brand Milch, aber in dem Bodensatz finden sich einige schiefe monoclinische Säulen-Krystalle, welche vom Rohrzucker herrühren.

Die in der Grösse homogenen Krystalle haben eine Seitenlänge bezw Grundflächenbreite von

0,012–0,015mm & 0,010–0,020mm bei den kleineren und
0,035–0,040mm & 0,045–0,055mm bei den mittleren.

Die obigen Resultate zeigen, dass die Krystalle der kondensierten Milch, die homogen, schön fadenziehend und von guter Beschaffenheit ist, entweder trapezseitig oder nadelförmig sind. Die letzteren können verschieden gruppiert sein.

Schiefe monokline Säulen von Rohrzucker jedoch finden sich nur in kondensierter Milch von etwas dickflüssiger Beschaffenheit wie Tfl. XVI. Fig. 12. zeigt.

A) Untersuchung der trapezseitigen Krystalle.

Die trapezseitigen Krystalle suchte ich durch Zentrifugieren des Bodensatzes und drauffolgendes Filtrieren durch Thnplatten zu gewinnen. Die so erhaltenen reinen trapezseitigen Krystalle wurden in Wasser gelöst und mit Salzsäure-Phenylhydrazin und Natriumacetat behandelt und ethitzt, dann bildete sich beim Erkalten ein Osazon von feinen gelben Nadeln, welches bei 200°C unter Zersetzung schmolz.

Bezüglich der kristallographischen Beschaffenheit fand ich, dass die trapezseitigen Krystalle der oben untersuchten kondensierten Milchsorten fast genau übereinstimmen mit den kristallographischen Befunden, welche Traube⁴⁾ am Milchzucker festgestellt hat. Ferner stimmen sie aber auch mit den Milchzuckerkrystallen überein welche man beim Einkochen und Auskristallisieren einer reinen Milchzuckerlösung erhält. Denn die Messungen der Milchzuckerkrystalle ergaben nach Traube⁴⁾ (Tfl. XVII. Fig. 1.),

$$\begin{aligned}\beta &= 109^{\circ}, 47', \\ \theta &= 78^{\circ}, 00', \\ a \frown m' &= 160^{\circ}, 30', \\ m \frown b &= 110^{\circ}, 00'; \text{ Die Masse der trapezseitigen Kry-} \\ &\text{stallen in der kondensierten Milch sind nach meinen eigenen Untersuchungen}\end{aligned}$$

4) V. Lippman, Chemie der Zuckerarten III, Aufl. B II, S. 1526. 1907.

(Tfl. XVII. Fig. 3-4),

$$\beta = 109^{\circ}, 5' (106^{\circ}, 0' - 114^{\circ}, 0'),$$

$$\theta = 78^{\circ}, 1' (76^{\circ}, 3' - 80^{\circ}, 0'),$$

$$q \sphericalangle m = 163^{\circ}, 3' - 164^{\circ}, 25' \text{ und die Messungen,}$$

welche ich an aus reiner Milchzuckerlösung ausgeschiedenen Krystallen anstellte, ergaben (Tfl. XVII. Fig. 2.),

$$\beta = 109, 5' (106, 0' - 114, 0'),$$

$$\theta = 78, 1' (76, 3' - 80, 0'),$$

$$a \sphericalangle m' = 160, 2' - 163, 3',$$

$$m \sphericalangle b = 110, 2' - 110, 35'.$$

Da die Messungen, welche Traube an Milchzuckerkrystallen, und ich an trapezseitigen Krystallen der kondensierten Milch und an aus reiner Milchzuckerlösung auskrystallisierten Krystallen antestellt haben, fast genau in ihren Resultaten übereinstimmen, so ergibt sich einwandfrei, dass die trapezseitigen Krystalle kondensierter Milch aus reinem Milchzucker bestehen.

Dieses Ergebnis stimmt nicht mit dem von Schaubus⁴⁾ überein, welcher fand, dass Achsenverhältnis der Milchzuckerkrystalle wie $a : b : c = 0,3295 : 1 : 1,6092$ sei, und der daher die Milchzuckerkrystalle zu dem rhombisch-hemihedrischen System zählt. Wulff⁴⁾ widerspricht diesen Ansichten und rechnet sie zu dem monoklinen System, und dasselbe tut auch Traube⁴⁾ auf Grund seiner Untersuchungen. Traube fand im Gegensatz zu den Schaubus'schen Untersuchungen bei den Milchzuckerkrystallen ein Achsenverhältnis $a : b : c = 0,3677 : 1 : 0,2143$ und folgende Kombination der Flächen:

$$a = (100),$$

$$q = (0\bar{1}\bar{1})$$

$$m = (110),$$

$$b = (010),$$

$$m' = (1\bar{1}0),$$

$$b' = (0\bar{1}0),$$

Auch hierüber habe ich krystallographische Untersuchungen angestellt und komme, obgleich meine Masse der trapezseitigen Krystalle nicht genau

überstimmen mit denen von Traube, zu dem Resultate, dass die trapezseitigen Krystalle kondensierter Milch zum monoklinen System gehören. Unter den trapezseitigen Krystallen der kondensierten Milch kommen solch mit Domen und ohne Domen vor, die letzteren sind weitaus zahlreicher als die ersteren. Bei meinen eigenen Untersuchungen fand ich folgende Kombination, nach den Krystallachsen von Tfl. XVII. Fig. 3. die Flächen bestimmend.

$$\begin{array}{ll} a = (100) & a' = (\bar{1}00) \\ q = (0\bar{1}1) & q' = (0\bar{1}\bar{1}) \\ m = (0\bar{1}2) & m' = (0\bar{1}\bar{2}) \\ b = (010) & b' = (010) \quad (\text{Tfl. XVII. Fig. 3.}). \end{array}$$

Beim Vergleichen ergibt sich, dass die von mir untersuchten trapezseitigen Krystalle von denen Traubes durch das Doma und die weniger entwickelte m-Fläche etwas abweichen. Ganz ähnliche Krystalle findet man aber nicht nur beim Einkochen von reiner Milchzuckerlösung, sondern auch beim Einkochen von Milch ohne Zuckerzusatz und beim Einkochen von Molken. Ganz gleiche Krystalle jedoch erhält man, wenn man den Milchzucker in einer Rohrzuckerlösung auskrystallisieren lässt, wovei dann

$$\begin{array}{l} \beta = 109^\circ, 40' \quad (109^\circ, 05' - 110^\circ, 00') \\ \theta = 77^\circ, 40' - 80^\circ, 40' \quad (\text{Tfl. XVII. Fig. 5.}). \end{array}$$

sind. Diese Form kommt nur in der Milch mit Zuckerzusatz vor. Hieraus kann man schliessen, dass der in kondensierter Milch mit Zuckerzusatz auskrystallisierte Milchzucker eine andere Form annimmt, als er es ohne Zuckerzusatz tut.

B) Untersuchungen der nadelförmigen Krystalle.

Diese nadelförmigen Krystalle wurden rein dargestellt, indem ich den Inhalt einer Dose kondensierter Milch mit der zehnfachen Menge 16 prozentigen Alkohols vermischte und dieses 24 Stunden stehen liess, damit sich die in Alkohol und Wasser unlöslichen Krystalle absetzen konnten. Hierauf wurden die Krystalle durch Aufrühren mit Alkohol und kaltem Wasser noch gereinigt, auf einem Papierfilter gesammelt, mit Äther ge-

waschen, um das vorhandene Fett, so weit als möglich zu entfernen.

Die so erhaltene Substanz habe ich mikroskopisch untersucht und gefunden, dass sie nur aus nadelförmigen Krystallen bestand (Tfl. XVIII. Fig. 5.). Unter diesen schienen wiederum zwei Arten vorzukommen; nämlich solche von tyrosinähnlicher Gestalt und solche, welche dem citronensauren Kalke ähnlich sind. Deshalb ist anzunehmen, dass die nadelförmigen Krystalle nicht, wie es bisher geschah, nur Calcium-Laktat vorstellen; denn letztere sind bekanntlich sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich.

In der Annahme, dass es sich um Tricalciumcitrat handelt, habe ich hierzu die entsprechende Menge Schwefelsäure zugesetzt, liess das Filtrat 24 Stunden stehen und erhielt im Filtrate Krystalle (Tfl. XVIII. Fig. 2.), welche im Wasser sehr leicht und in Alkohol ziemlich leicht und im Äther sehr schwer löslich waren.

In diesen Krystallen vermutete ich dem Geschmack nach Citronensäure, weshalb ich diese nach wiederholtem Umkrystallisieren, qualitativ nachzuweisen versuchte. Zu diesem Zwecke habe ich die Krystalle in Wasser gelöst und neutralisiert. Beim Hinzufügen von:

- 1) Silbernitrat entstand ein weisser in Ammoniak löslicher Niederschlag;
- 2) Calciumchlorid schied sich beim Kochen ein weisser pulverförmiger Niederschlag aus;
- 3) Cadmiumchlorid erhielt ich einen weissen Niederschlag, der in kochendem Wasser unlöslich, in Essigsäure löslicher war.

Auf Grund dieser qualitativen Reaktionen ergibt sich wohl, dass die Krystalle nicht anders als die Citronensäure sind. Ferner wurde ein Teil der hergestellten Krystalle verascht, die Asche mit Salzsäure behandelt, worin sie sich ohne Rückstand löste.

Diese Salzsäurelösung der veraschten Krystalle wurde in 2 Portionen geteilt, und zwar wurde der eine Teil mit Ammoniak neutralisiert und mit Ammonoxalat versetzt, um Calcium als weissen Niederschlag (von Calciumoxalat) nachzuweisen, der sich in Essigsäure nicht löst.

Hierauf wurde filtriert, dem Filtrate Ammoniak und dann Natrium-

phosphat zugesetzt, worauf sich nach mehreren Stunden Ammoniummagnesiumphosphat in Form sogenannter Sargdeckelkrystalle, wie Tfl. XVIII. Fig. 1. zeigt, ausschieden.

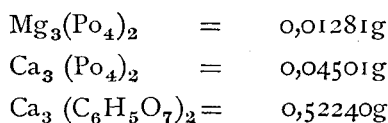
Der andere Teil wurde mit Uranylнитrat versetzt, um die Phosphorsäure als gelblichweissen Niederschlag zu bestimmen. Ferner wurde auch eine kleine Probe mit Salpetersäure und mit Molybdänsäurelösung behandelt, um Phosphorsäure nachzuweisen.

Von dem getrockneten Niederschlag wurden 0,7352g verascht, welche 0,2341g Asche = 31,84% der Originalsubstanz lieferte. Diese Asche wurde in Salzsäure gelöst, abfiltriert, mit Ammoniak alkalisch, mit Essigsäure sauer gemacht, um hierauf den Kalk mit Oxalsäure zu fällen.

Im Filtrat wurde dann Magnesium und Phosphorsäure in üblicher Weise durch Ausfällen mit Natriumphosphat und „Magnesiamixture“ bestimmt.

Gefunden wurden 0,20075 CaO, 0,02753 P₂O₅ und 0,00589g Mgo. Diese drei Substanzen machen demnach 85,75% resp. 11,76% und 2,52% der ganzen Asche (0,2341g) aus.

Wenn diese Originalsubstanz nur aus Tricalciumcitrat, Magnesium- und Calciumphosphat bestehen würde, so muss der abbrennbare Teil plus die oben erwähnten Substanzen gleich der Menge der Originalsubstanz 0,7352g sein. Diese Mengen sind laut Berechnung der Analysenwert:



Summa = 0,58022g, also erheblich kleiner

als die zur Untersuchung verwandte Substanz.

Mit diesen Untersuchungen konnte ich mich daher nicht begnügen, und ich versuchte nun, noch die übrigen mir nicht bekannten abbrennbaren Substanzen dieser nadelförmigen Krystalle zu bestimmen. Zu diesem Zwecke gewann ich aus 5 verschiedenen Büchsen kondensierter Milch die Sedimente und erhielt aus der Dose

1, welche 444g Eagle Brand Milch enthielt 1,2780g Sedimente,

- 2, welche 439g Eagle Brand Milch enthielt 1,0000g Sedimente,
- 3, welche 400g Eagle Brand Milch enthielt 1,2000g Sedimente,
- 4, welche 448g Eagle Brand Milch enthielt 1,5600g Sedimente,
- 5, welche 420g Nestle Brand Milch enthielt 1 1000g Sedimente.

Diese erhaltenen Sedimente wurden dann verascht und führten zu folgenden Ergebnissen:

- | | | | | | | | |
|----|----|---------|----------|-----|---------|--------|--------|
| 1, | A) | 0,1258g | Substanz | gab | 0,0380g | 30,18% | Asche, |
| | B) | 0,2130g | „ | „ | 0,0657g | 30,85% | „ , |
| 2, | A) | 0,1784g | „ | „ | 0,0586g | 32,85% | „ , |
| | B) | 0,1380g | „ | „ | 0,0445g | 32,25% | „ , |
| 3, | A) | 0,1558g | „ | „ | 0,0488g | 31,32% | „ , |
| 4, | A) | 0,2592g | „ | „ | 0,0814g | 31,40% | „ , |
| 5, | A) | 0,1656g | „ | „ | 0,0520g | 31,40% | „ . |

Diese Werte lassen nicht den leisesten Zweifel darüber bestehen, dass diese Sedimente ausser den oben geschilderten drei Verbindungen noch andere verbrennbare, organische Substanzen enthalten müssen.

Diese aus kondensirter Milch gewonnenen Sedimente unterwarf ich zur weiteren Bestimmung einer mikrochemischen Reaktion. Zuerst versuchte ich Tyrosin nachzuweisen, denn bei der mikroskopischen Untersuchung zeigten sich tyrosinähnliche Krystalle, die Sedimente waren nur teilweise löslich in Essigsäure, während der übrige Teil unlöslich blieb und sich derselbe jedoch teilweise noch in Ammoniak löste.

Nun behandelte ich die in Essigsäure unlösliche Substanz dieser Sedimente mit 10% igem Ammoniak, filtrierte, und setzte dem Filtrate absoluten Alkohol zu, dampfte auf dem Wasserbade ein und erhielt dann in der Schale tyrosinähnliche Krystalle (Tfl. XVIII. Fig. 4.).

Diese Krystalle waren in Wasser sehr schwer löslich, in Alkohol und „Äther fast unlöslich, dagegen in Säuren und Alkalien leicht löslich.

Sie gaben mit dem Millon'schen Reagenz eine stark rote Färbung, ebenfalls ergab sich die Rotefärbung bei der Diazoreaktion (die zu untersuchenden Substanzen bis zum Überschuss mit Sodalösung und dann mit einigen Kubikzentimeter einer unmittelbar vorher bereiteten Sodaalkalischen Lösung, die einige Zentigrammen der frisch hergestellten Diazobenzol-

sulfonsäure enthält, versetzt) und Violettfärbung durch die Piriaschen Reaktion (eine kleine Menge derselben Substanz mit einigen Tropfen konz. Schwefelsäure eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, dann mit 10–15 ccm Wasser und mit einem kleinen Überschuss von Bariumcarbonat versetzt, erwärmt und filtriert, noch dazu eine stark verdünnte Eisenchloridlösung tropfenweise zugefügt).

Aus den beobachteten Daten geht mit Bestimmtheit hervor, dass die isolierten Krystalle nichts anderes sind als Tyrosinkrystalle.

Die obige in Essigsäure lösliche Substanz dieser Sedimente wurde mit Essigsäure behandelt und nach Verdampfen auf Wasserbad zeigten sich kugelförmige Krystalle wie Tfl. XVIII. Fig. 6. zeigt.

Der form nach sind die letzteren als Leucin anzusprechen. Eine weitere Untersuchung der Krystalle konnte ich jedoch ihrer geringen Menge wegen nicht ausführen. Ferner habe ich einen Teil des oben geschilderten Ammoniakfiltrates mit Essigsäure versetzt bis die Reaktion stark sauer war.

Nach mehrtägigem Stehenlassen dieser Flüssigkeit an der Luft schieden sich allmählich sehr regelmässige kleine durchsichtige sechsseitige Plättchen Tfl. XVIII. Fig. 3. aus, welche in Wasser kaum, in Alkohol gar nicht, in starken Mineralsäuren ziemlich gut, in Alkalien und Ammoniak leicht löslich waren.

Diese Krystalle schienen dem Cystin vollständig gleich zu sein; eine weitere Analyse konnte ich jedoch der zu geringen Menge wegen leider nicht vornehmen.

Diese geschilderten Analysen sind an kondensierter Milch vorgenommen worden, die schon ziemlich alt war, und eventuell Eiweisszersetzungsprodukte enthalten konnte, wie die Befunde zeigen.

Meine weitere Aufgabe war nun die, neue, ganz frisch in unserer Universitäts-Molkerei kondensierte Milch daraufhin zu prüfen. Die Untersuchungen wurden an dieser frisch kondensierten Milch ganz gleich wie oben ausgeführt, und die so erhaltenen Sedimente in ein Platinschälchen gespült. In einer Büchse von 401g kondensierter Milch waren 1,9669g und in einer anderen von 400g kondensierter Milch 1,2300g Sedimente.

Hierauf habe ich 0,25g Sedimente der ersten Milchsorle verbrannt und erhielt 0,1202g Asche, von der zweiten Milchsorle gaben 0,25g Sedimente = 0,101g Asche.

Diese Asche wurde genau wie oben weiter untersucht, und ich fand in der ersten 0,0888g CaO = 73,88%, in der zweiten 0,0862g CaO = 85,35%, in der ersten 0,0280g P₂O₅ = 23,29%, in der zweiten 0,0116g P₂O₅ = 11,49%, in der ersten 0,0028g MgO = 2,33%, in der zweiten 0,0014g MgO = 1,39%.

Berechnet man aus diesen Analysenbefunden die Endsubstanzen, so ergeben sich folgenden Werte für die erste Milch:

Mg ₃ (PO ₄) ₂	= 0,00609g
Ca ₃ (PO ₄) ₂	= 0,05397g
Ca ₃ (C ₆ H ₅ O ₇) ₂	= 0,17639g
<hr/>	
Summa	= 0,23645g; und für die zweite Milch:
Mg ₃ (PO ₄) ₂	= 0,00304g
Ca ₃ (PO ₄) ₂	= 0,02174g
Ca ₃ (C ₆ H ₅ O ₇) ₂	= 0,22044g
<hr/>	
Summa	= 0,24522g.

Diese berechneten Zahlen stimmen also ihren Mengen nach nicht ganz genau mit denjenigen der Originalsubstanzen, nämlich je 0,25g, überein. Der Unterschied zwischen den berechneten Werten und den Ausgangsubstanzen ist bei beiden jedoch so gering, dass man ihn als innerhalb die Fehlergrenze fallend betrachten kann.

Andererseits kann der geringe Unterschied aber auch zum Teil auf eine geringe Verunreinigung der Originalsubstanz zurückzuführen sein, weil sie nur mit grossen Schwierigkeiten absolut rein zu erhalten ist. Hieraus darf ich wohl folgern, dass die erhaltenen Sedimente frisch hergestellter kondensierter Milch im wesentlichen aus citronensaurem Calcium, dreibasischem phosphorsaurem Calcium und aus Magnesiumphosphat bestehen.

Diese Versuche zeigen also, dass die nadelförmigen Krystalle, welche in alter, kondensierter Milch mit Zuckerzusatz und von guter homogener

Beschaffenheit vorkommen, zwei verschiedenen Gruppen angehören:

Der wichtigste Repräsentant dieser ist das im Wasser unlösliche Tricalciumcitrat, das bei langem Erhitzen unter Verlust von Zitronensäure in das wasserlösliche Calciumbicitrat übergeht; in zweiter Linie ist noch das Tyrosin zu erwähnen, das sich scheinbar beim langen Stehen vom Eiweiss abspaltet. Dasselbe gilt auch vom Vorkommen von Leucin und Cystin, die höchst selten sich in den Sedimenten kondensierter, vor allem sehr alter Milch vorfinden. In frisch kondensierter Milch mit Zuckerzusatz konnte ich weder Tyrosin noch Leucin und Cystin nachweisen.

Aussserdem kommen in den Sedimenten noch amorphe Verbindungen wie Calciumphosphat und magnesiumphosphat vor.

Zusammenfassung der erhaltenen Ergebnisse.

Fassen wir die Untersuchungen zusammen, welche bisher über die Krystalle aus kondensierter Milch mit Zuckerzusatz gemacht worden sind, so ergibt sich folgendes:

1) Die krystallisierten Körper in verschlossen gehaltener, kondensierter Milch mit Zuckerzusatz können sehr verschiedenen Gruppen angehören.

2) Der wichtigste krystallisierte Körper mit mehreren Achsen ist der aus monoklinen Säulen bestehende Milchzucker. Aber der Milchzucker ändert seine Gestalt beim Dama und in der m-Fläche ein wenig, sobald die Milch mit Rohrzucker kondensiert ist, oder sobald reiner Milchzucker mit Rohrzucker eingekocht wird.

Schiefe monokline Säulenkrystalle von Rohrzucker konnte ich immer nur in kondensierter Milch mit etwas zu geringem Wassergehalt und nicht sehr guter Beschaffenheit nachweisen.

3) Von den nadelförmigen Krystallen ist Tricalciumcitrat der Hauptrepräsentant, das einzeln und in sternförmigen Nadelbüscheln vorkommt. Ferner gehört hierher noch das Tyrosin, das büschel- und nadelförmige Bündel bildet.

4) Als amorphe Körper kommen in den Sedimenten noch das Cal-

ciumphosphat und Magnesiumphosphat in Betracht.

5) In kugeliger Form kommt Leucin vor.

6) In Tafelform findet sich das Cystin.

Die letzten zwei sind sehr selten und scheiden sich unter den gleichen Umständen aus wie das Tyrosin.

Zum Schluss möchte ich nochmals Herrn Prof. Dr. S. Hashimoto, sowie Herrn Dr. Y. Oinoue meinen ergebensten Dank aussprechen.

Erklärung der Tafeln.

Taf. XI.

Fig. 1. Krystalle von "*Eagle Brand*" ($\times 230$).

Fig. 2. Krystalle von "*Nestle Brand*" ($\times 230$).

Taf. XII.

Fig. 3. Krystalle von "*Kinshi Brand*" ($\times 390$).

Fig. 4. Krystalle von "*Yamamba Brand*" ($\times 390$).

Taf. XIII.

Fig. 5. Krystalle von "*Goldseal Brand*" ($\times 51$).

Fig. 6. Krystalle von "*Nihonichi Momotaro Brand*" ($\times 390$).

Taf. XIV.

Fig. 7. Krystalle von "*Mother Brand*" ($\times 87$).

Fig. 8. Krystalle von "*Red-Cross Brand*" ($\times 390$).

Taf. XV.

Fig. 9. Krystalle von "*Kinsen Brand*" ($\times 390$).

Fig. 10. Krystalle von "*Hinomaru Brand*" ($\times 390$).

Taf. XVI.

Fig. 11. Krystalle von "*Kinboshi Brand*" ($\times 87$).

Fig. 12. Krystalle von "*Kinboshi Brand*" ($\times 390$).

Taf. XVII.

Fig. 1. Milchzucker Krystalle nach Traube:

$$\beta = 109^{\circ},47',$$

$$\theta = 78^{\circ},00',$$

$$a \frown m' = 160^{\circ}, 30',$$

$$m \frown b = 110^{\circ}, 00'.$$

Fig. 2. Milchzucker Krystalle, die beim Einkochen von reiner Milchzuckerlösung, oder von Molken und kondensierter Milch ohne Zuckerzusatz erhalten werden.

$$\beta = 109^{\circ}, 50' (106^{\circ}, 00' - 114^{\circ}, 00'),$$

$$\theta = 78^{\circ}, 10' (76^{\circ}, 00' - 80^{\circ}, 00'),$$

$$a \frown m' = 161^{\circ}, 20' - 163^{\circ}, 30',$$

$$m \frown b = 110^{\circ}, 20' - 120^{\circ}, 35'.$$

Fig. 3. Selten in kondensierter Milch mit Zuckerzusatz vorkommenden Milchzucker-Krystalle:

$$\beta = 109^{\circ}, 50',$$

$$\theta = 78^{\circ}, 10',$$

$$q \frown m = 163^{\circ}, 30' - 164^{\circ}, 25'.$$

Fig. 4. Die in grösserer Zahl in kondensierter Milch mit Zuckerzusatz vorkommenden Milchzucker-Krystalle:

$$\beta = 109^{\circ}, 50',$$

$$\theta = 78^{\circ}, 10'.$$

Fig. 5. Milchzucker-Krystalle in Rohrzuckerlösung:

$$\beta = 109^{\circ}, 40',$$

$$\theta = 77^{\circ}, 40' - 80^{\circ}, 40'.$$

Taf. XVIII.

Fig. 1. Krystalle von Ammonium-Magnesiumphosphaten ($\times 450$).

Fig. 2. Zitronensäurehaltige Krystalle ($\times 100$).

Fig. 3. Krystalle von Cystin ($\times 700$).

Fig. 4. Krystalle von Tyrosin ($\times 700$).

Fsg. 5. Krystalle der pulverförmigen Sedimente in kondensierter Milch ($\times 450$).

Fig. 6. Krystalle von Leucin ($\times 700$).

fig. 1.
(x230)

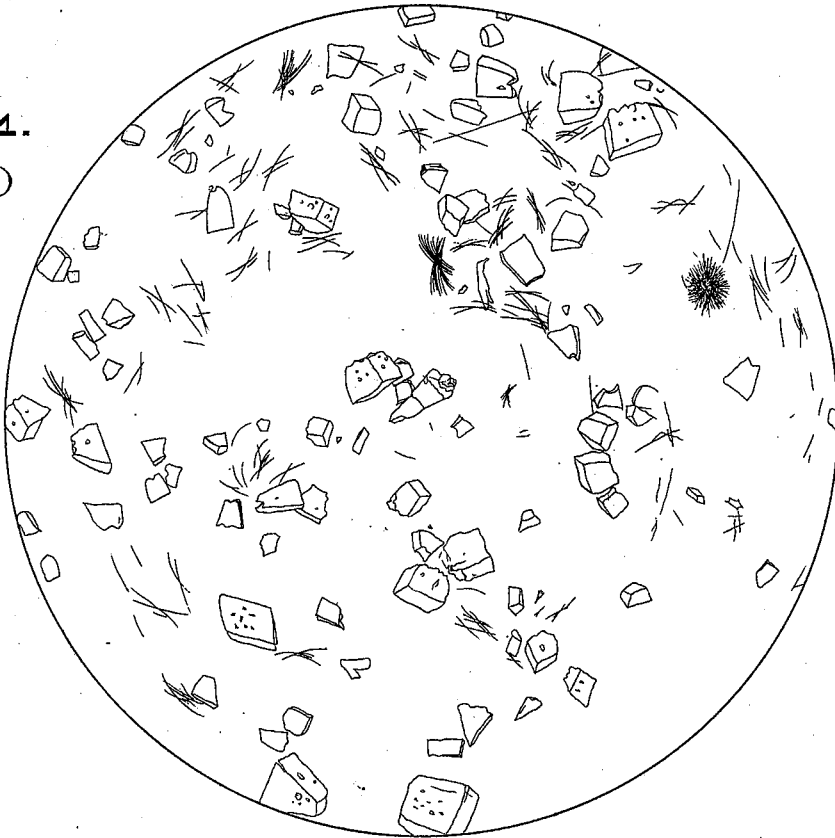


fig. 2.
(x230)

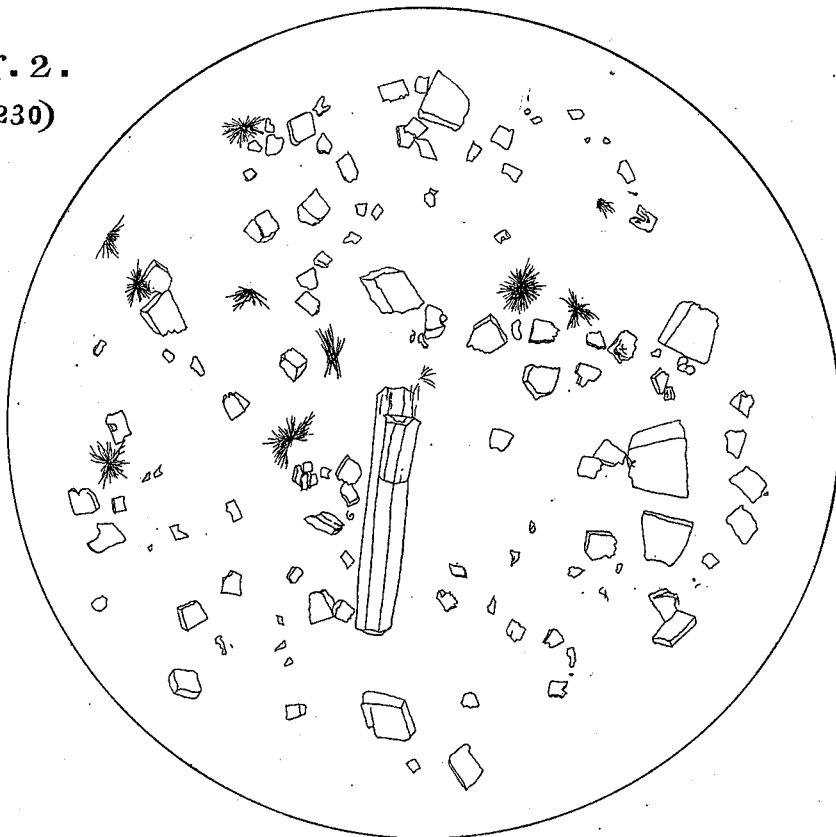


fig. 3.
(X390)

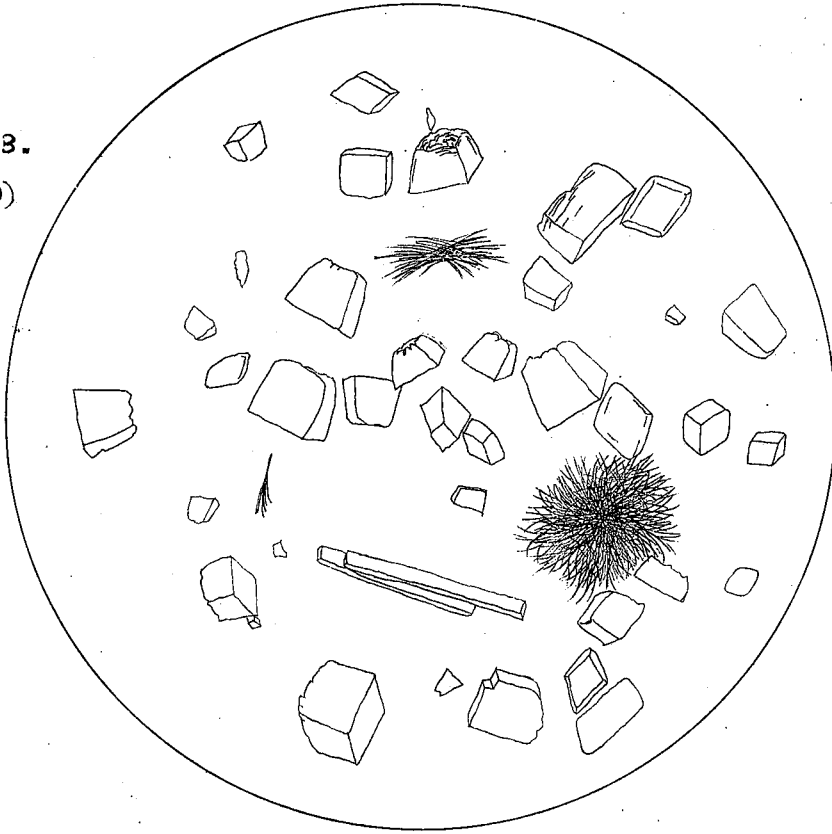


fig. 4.
(X390)

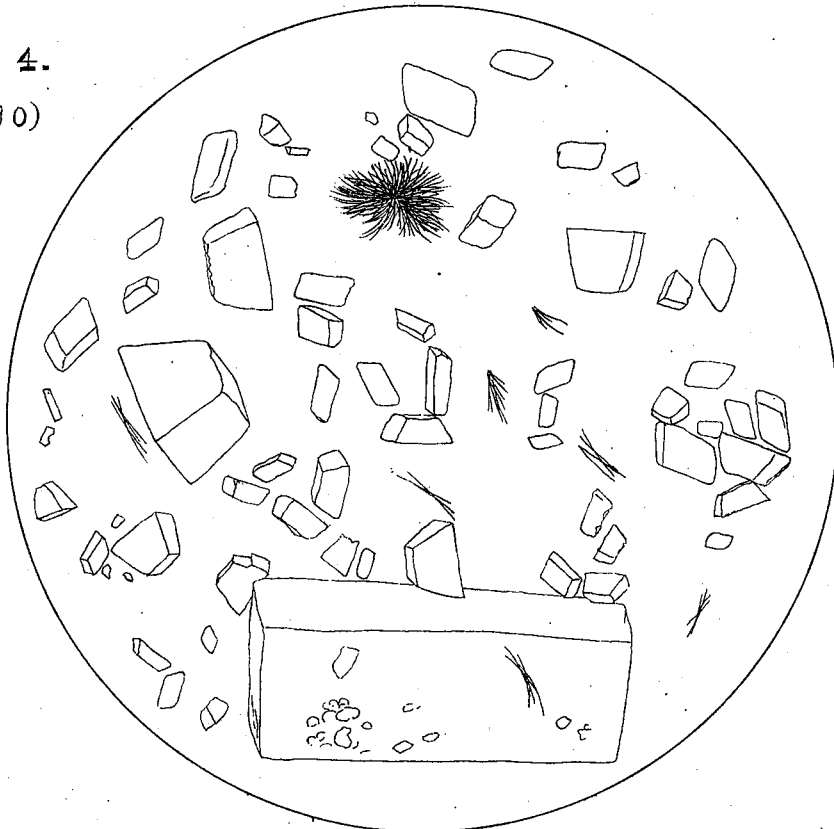


fig. 5.
(X 51)

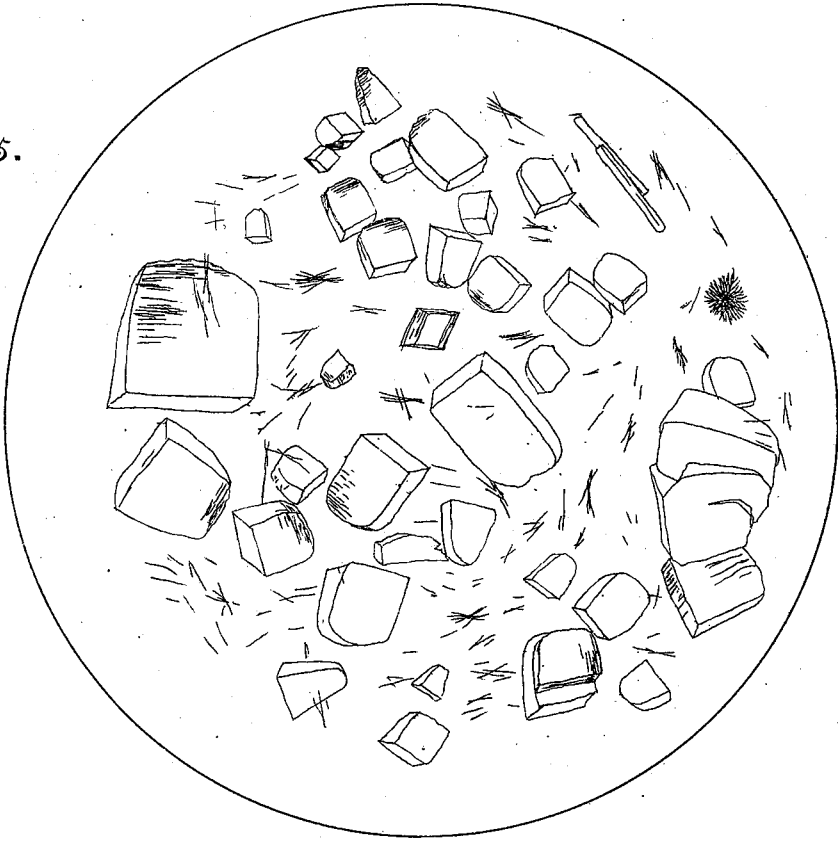


fig. 6.
(X390)

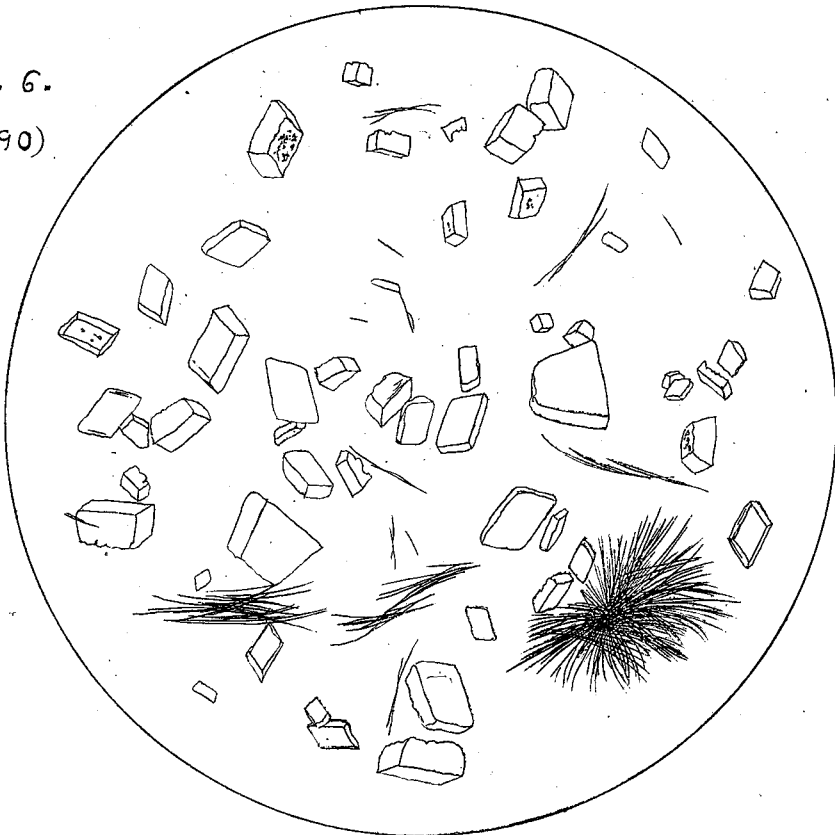


fig. 7.
(X87)

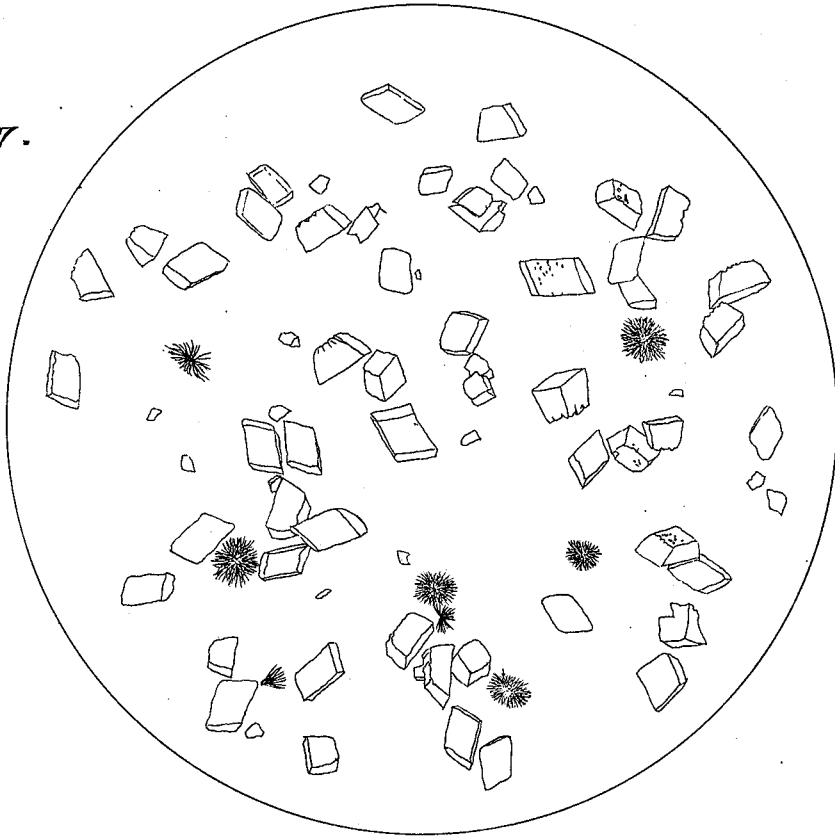


fig. 8.
(X390)

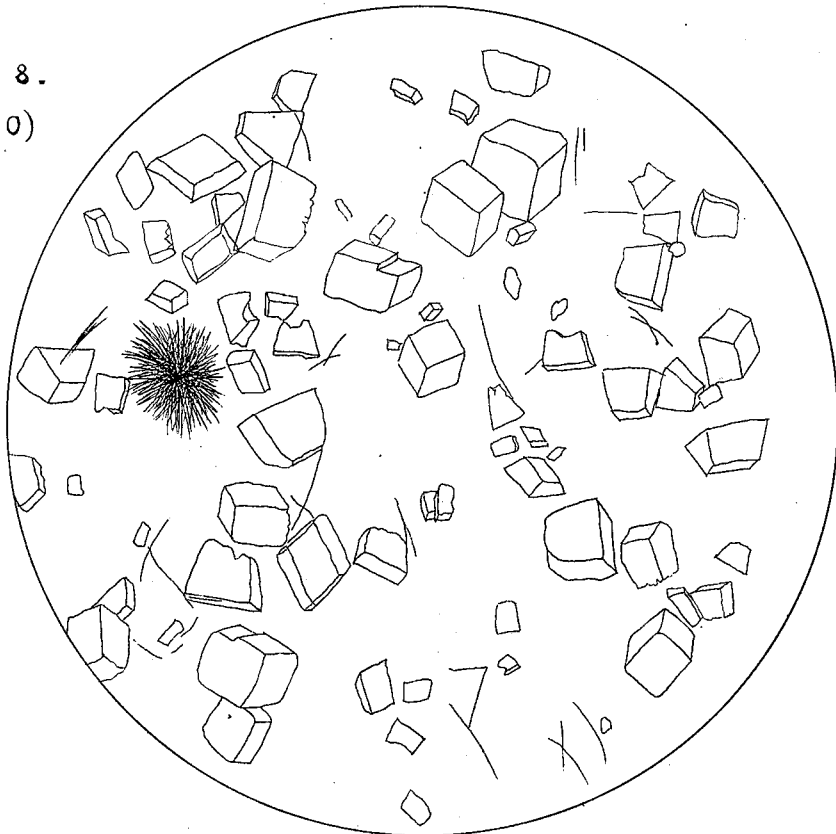


fig. 9.
(X390)

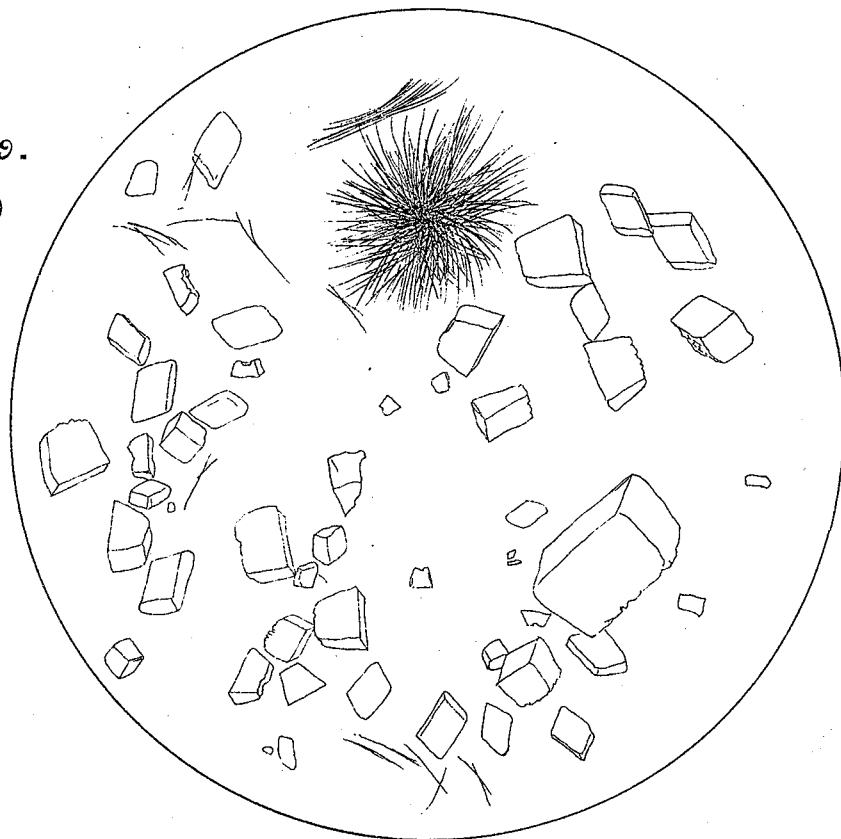


fig. 10.
(X390)

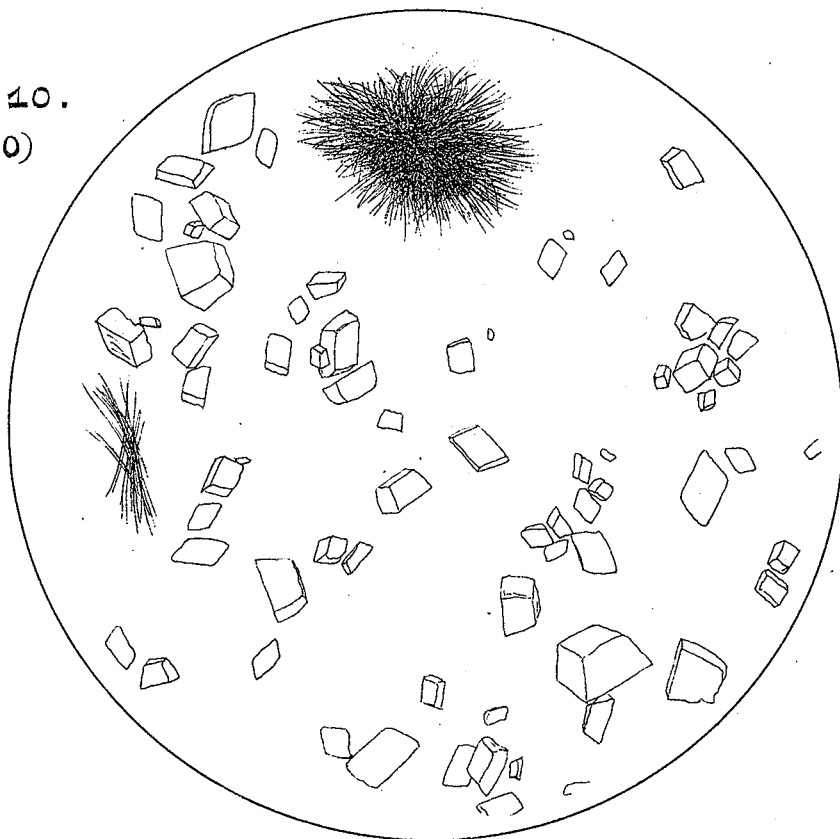


fig. 11.
(X87)

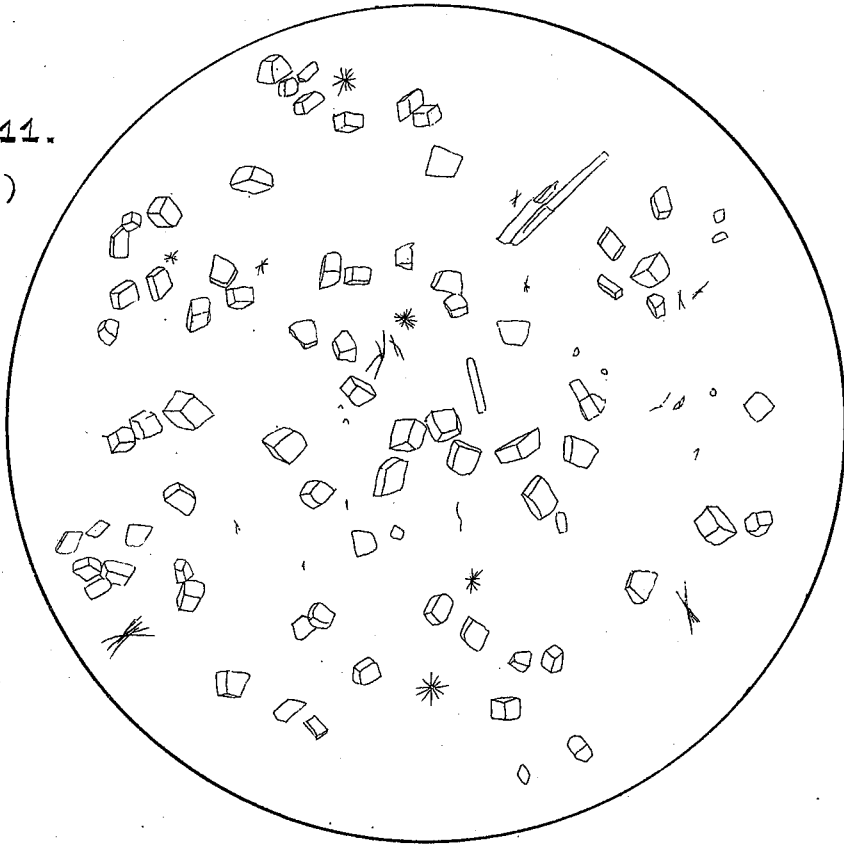


fig. 12.
(X390)

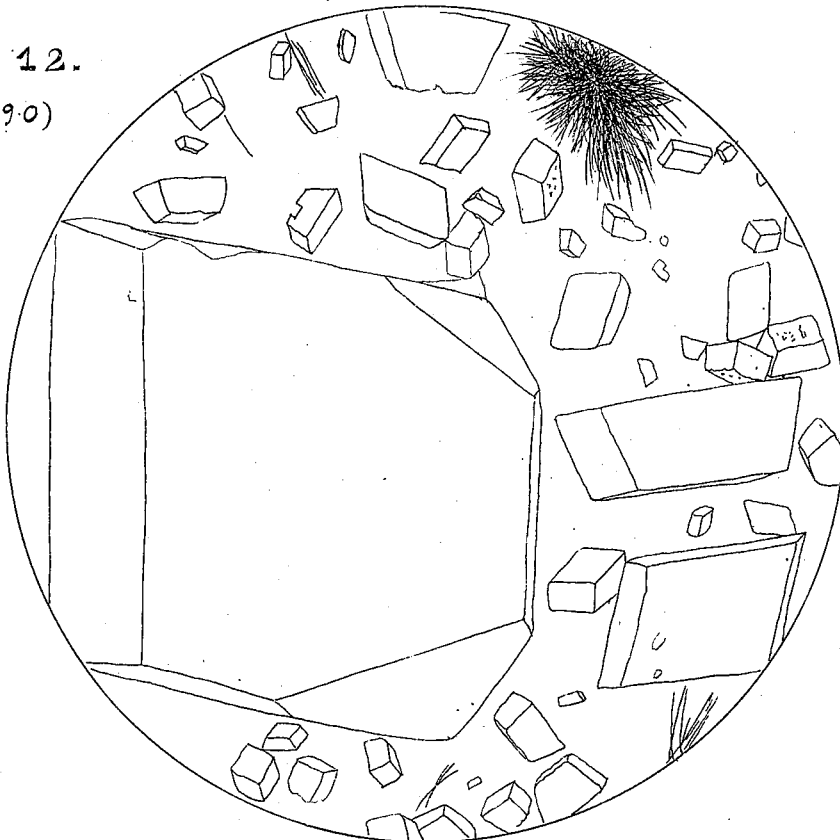


fig. 1.

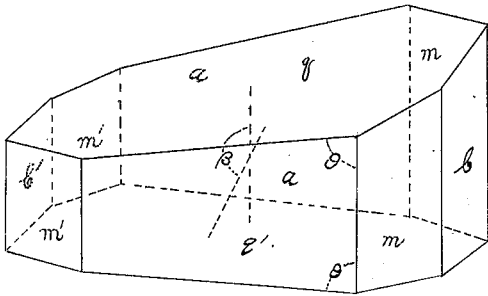


fig. 4.

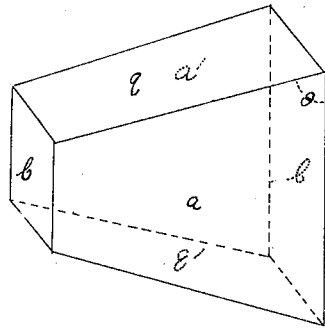


fig. 3.

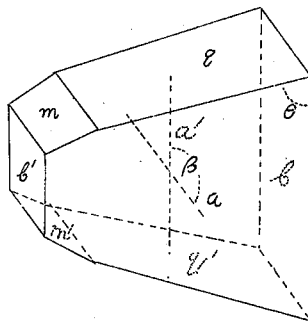


fig. 2.

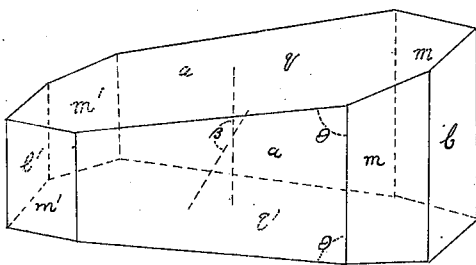


fig. 5.

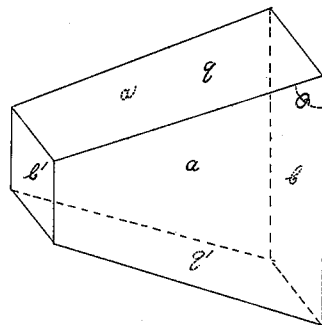
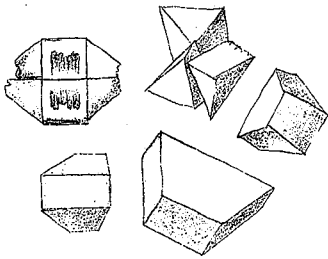
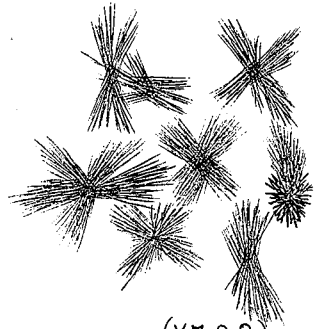


fig. 1.



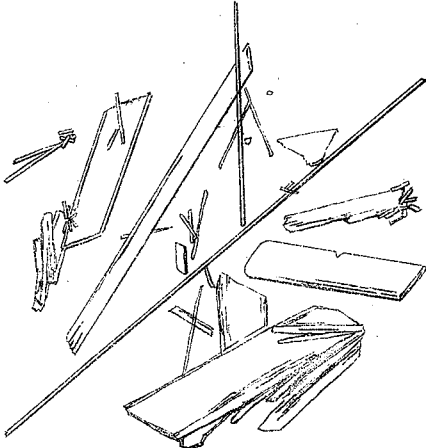
(X450)

fig. 4.



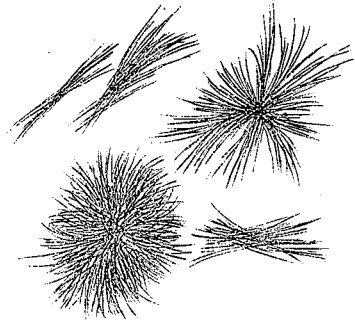
(X700)

fig. 2.



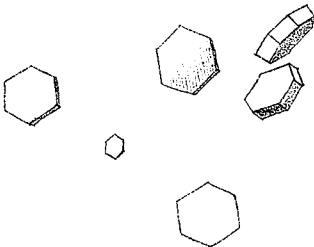
(X100)

fig. 5.



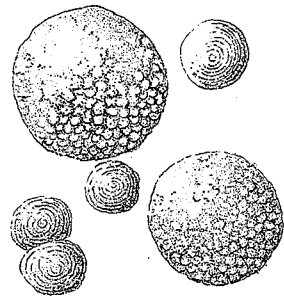
(X450)

fig. 3.



(X700)

fig. 6.



(X700)

ERRATA.

Seite 323	Zeile 26, statt gerblichrot	lese : gelblichrot.
„ 324,	Zeile 27, statt der Kenner. fühlt	lese : der Kenner fühlt.
„ 327,	Zeile 7, statt sihd	lese : sind.
„ 328,	Zeile 14, statt drauffolgendes	lese : darauffolgendes.
„ 329,	Zeile 13, statt antgestellt	lese : angestellt.
„ 330.	Zeile 10. statt $m = (o \bar{1} \bar{2})$	lese : $m = (o \bar{1} \bar{2})$
„ 332,	Zeile 15, statt Cao, 0,02753 P ₂ O ₅ und 0,00589g Mgo	lese : CaO, 0,02753 P ₂ O ₅ und 0,00589g MgO.
„ „	Zeile 22, statt Mg ₃ (PO ₄) ₂	lese : Mg ₃ (PO ₄) ₂
„ „	Zeile 23, statt Ca ₃ (PO ₄) ₂	lese : Ca ₃ (PO ₄) ₂
„ 333,	Zeile 4, statt 11000g	lese : 1,1000g.
„ „	Zeile 28, statt "Äther	lese : Äther.