

Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und -Forschung

102. BAND

SEPTEMBER 1955

HEFT 3

Beitrag zum Nachweis und zur Bestimmung von Oxymethylfurfurol in Honig und Kunsthonig.

Von

O. WINKLER*.

Mitteilung aus dem Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie der Universität Marburg a. d. Lahn.

Mit 5 Textabbildungen.

(Eingegangen am 20. April 1955.)

Der Nachweis von Oxymethylfurfurol, im Laufe dieser Arbeit kurz als OMF bezeichnet, in Honig und Kunsthonig wird in der Praxis wohl ausschließlich mit Hilfe der FIEHESchen Reaktion¹ durchgeführt. Obwohl sich diese Methode durch Jahrzehnte hindurch gut bewährt hat und entscheidend dazu beitrug, daß Verfälschungen von Honig mit Kunsthonig heute nur noch sehr selten vorkommen, so kann sie doch nicht ganz befriedigen, da sie, besonders bei Honigen mit geringen OMF-Gehalten, nicht eindeutig ausfällt und auch keine Schätzung der vorhandenen OMF-Menge erlaubt. So kann bei älteren oder erhitzten, unverfälschten Honigen ein positiver Ausfall der FIEHESchen Reaktion eine Verfälschung mit Kunsthonig vortäuschen², obwohl beim Erhitzen wie auch beim Altern in der Regel nur geringe Mengen OMF entstehen³. Eine weitere Unsicherheit dieser Reaktion ist dadurch gegeben, daß OMF in Wasser weit leichter löslich ist als in Äther; beim Verreiben des Honigs mit Äther wird infolgedessen nur ein Teil extrahiert. Je nach der Menge des Äthers und der Größe der zum Abdunsten verwendeten Schale kann die Reaktion daher verschieden ausfallen. Die bisher bekannten, quantitativen Bestimmungsmethoden⁴ konnten sich, wohl wegen ihrer umständlichen Durchführung, in der Praxis nicht durchsetzen.

Eine sehr elegante und einfache Methode zum Nachweis des OMF in Honig und Kunsthonig, die vor allem auch eine Schätzung der vorhandenen Mengen gestattet, haben SCHOU und ABILDGAARD⁵ beschrieben. Dieses Verfahren benutzt die Eigenschaft des OMF, in wäßriger Lösung bei $282\text{ m}\mu$ eine starke Lichtabsorption zu

* Herrn Prof. BÖHME danke ich auch an dieser Stelle für sein Interesse und seine wertvollen Anregungen.

Ebenso sei der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Mittel zur Beschaffung des Spektralphotometers gedankt.

¹ FIEHE, J.: Diese Z. **15**, 492 (1908).

² LÜNING, O.: Diese Z. **29**, 117 (1915).

³ BÜTTNER, G.: Diese Z. **58**, 77 (1929). — RAUMER, E. v.: Diese Z. **16**, 517 (1908).

⁴ WEISS, F.: Diese Z. **58**, 320 (1929). — FIEHE, J., u. W. KORDATZKI: Diese Z. **56**, 490 (1928) u. **58**, 69 (1929).

⁵ SCHOU, S. A., u. J. ABILDGAARD: Diese Z. **68**, 502 (1934).

zeigen (Abb. 1). Da jedoch auch reine Honige bei dieser Wellenlänge schon recht erheblich absorbieren, ist dieses Verfahren zu einer exakten OMF-Bestimmung nach der angegebenen Vorschrift nicht geeignet. Man kann jedoch aus der Form der Absorptionskurve die Menge des vorhandenen OMF ungefähr abschätzen (Abb. 2).

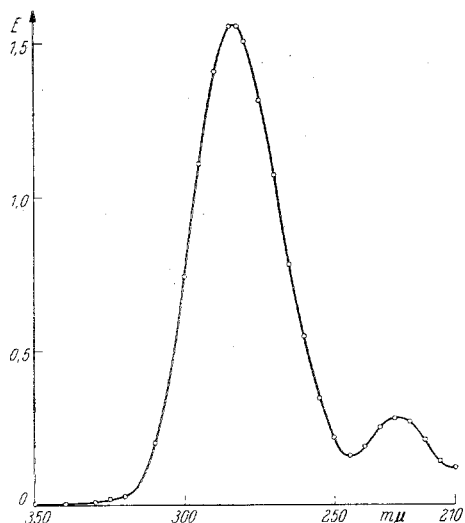


Abb. 1.

Abb. 1. Absorptionskurve einer 10^{-4} mol (12,6 mg/l) wässrigen OMF-Lösung. Cuvette 1 cm, Spektralphotometer von Zeiss.

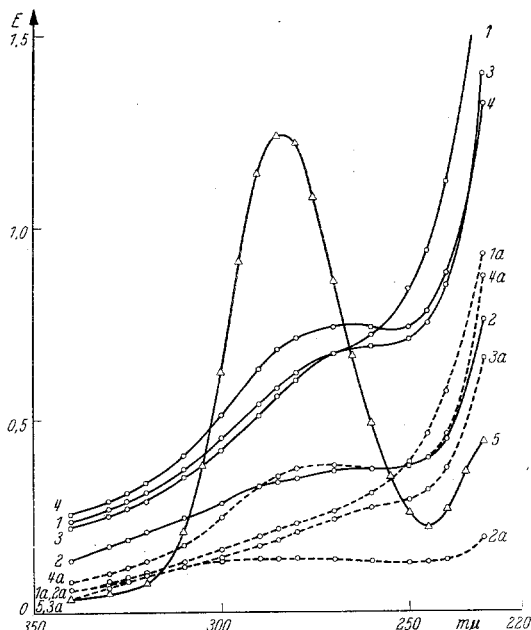


Abb. 2.

Abb. 2. Absorptionskurven von Honig- bzw. Kunsthonig-Lösungen. 2 g Honig bzw. Kunsthonig in 100 ml; Spektralphotometer; Cuvette 1 cm. 1—4: Honiglösungen ungeklärt; 1a—4a: geklärt; 1—3: OMF-frei, 4: 3,9 mg/100 g OMF. 5: Kunsthonig-Lösung, ungeklärt; 4b, 3a, 2a: 48 mg/100 g OMF.

Während wässrige OMF-Lösungen bei $282\text{ m}\mu$ ein ausgesprochenes Absorptionsmaximum besitzen — die Absorption fällt gegen das kurzwelligere Spektralbereich wieder ab und die Kurve besitzt bei $245\text{ m}\mu$ ein Minimum —, zeigen OMF-freie Honiglösungen einen stetigen und annähernd geradlinigen Anstieg ihrer Lichtabsorption bis etwa $245\text{ m}\mu$. Dadurch schien eine Möglichkeit zur rechnerischen Ausschaltung der Honigabsorption und damit zu einer quantitativen OMF-Bestimmung gegeben. Mißt man die Lichtabsorption einer verdünnten Honig-Lösung bei 245 , 285 und $325\text{ m}\mu$, so liegen diese drei Meßpunkte bei OMF-freien Honigen annähernd auf einer Geraden. Die Summe der Extinktionswerte bei 245 und $325\text{ m}\mu$ ($E_{245} + E_{325}$) ist doppelt so groß wie der Extinktionswert bei $285\text{ m}\mu$ oder

$$E_{285} - \frac{E_{245} + E_{325}}{2} = 0.$$

Bei OMF-Lösungen oder Honig-Lösungen, die OMF enthalten, ist der Wert dieses Ausdruckes nicht 0, sondern besitzt einen von der Menge des vorhandenen OMF abhängigen Wert.

Um die Richtigkeit dieser rein rechnerisch ermittelten Beziehung nachzuprüfen, wurde nach der Vorschrift von HAWORTH und JONES¹ OMF hergestellt und durch Destillation im Hoch-

¹ HAWORTH, W. N., u. W. G. M. JONES: J. chem. Soc. (London) 1944, 668.

vakuum gereinigt. Zur Ermittlung des analytischen Faktors wurden die Extinktionen wäßriger OMF-Lösungen verschiedenen Gehaltes bestimmt. Anschließend wurden Versuche mit Honig-Lösungen angestellt. Dazu wurden 10 ml einer in der lebensmittelchemischen Praxis üblichen Honig-Grundlösung (1:5) in einem 100 ml-Meßkolben mit steigenden Mengen wäßriger OMF-Lösung versetzt, mit Wasser aufgefüllt und die Lichtabsorption der Lösungen bei 245, 285 und 325 μ gemessen.

Die daraus errechneten OMF-Gehalte stimmten bei allen Honig-Lösungen gut mit den zugesetzten Mengen überein. Eine Anzahl dieser Werte gibt Tab. I wieder.

Bei Anwendung dieses Verfahrens auf Handelshonige wurden jedoch bei einigen Honigen erheblich zu hohe OMF-Gehalte gegenüber dem nachstehend beschriebenen Verfahren mit Barbitursäure und p-Toluidin gefunden. Erst als dazu übergegangen wurde, die etwas trüben Honig-Lösungen mit CARREZ-Lösung zu klären, wurden gut übereinstimmende Werte erhalten (Tab. 3). Eine Absorption des OMF an das Klärmittel findet, wie zahlreiche Versuche zeigten, nicht statt. Die geringen Abweichungen gegenüber den nach der p-Toluidin-Methode erhaltenen Werten dürften ihre Erklärung darin finden, daß die Honige außer OMF auch noch geringe Mengen anderer Stoffe enthalten dürften, die ebenfalls zwischen 245 und 325 μ absorbieren.

So einfach diese Methode auch durchzuführen ist, so wenig ist sie doch für die praktische Lebensmittelkontrolle brauchbar, da sie ein Spektralphotometer mit Quarzoptik erfordert, das wohl nur in den allerwenigsten Untersuchungsanstalten vorhanden sein dürfte. Es wurde daher versucht, eine andere, einfach durchzuführende Methode zu finden, die ebenfalls zumindest eine halbquantitative Schätzung des OMF in Honig und Kunsthonig erlaubt, wenn möglich aber auch eine exakte Bestimmung gestatten sollte. Recht geeignet dazu erschien die von AKABORI¹ beschriebene und auch im Handbuch der Lebensmittelchemie² aufgeführte Reaktion der Furfuraldehyde mit Barbitursäure und Anilin. Versetzt man Furfurol, Methylfurfurol oder OMF mit etwas Barbitursäure und Anilin oder Anilinacetat, so tritt eine Rotfärbung auf.

In Analogie zu den von BOEHM und GROHNWALD³ aufgefundenen Furfurol-Farbstoffen wird man annehmen können, daß diese Rotfärbung auf das Entstehen einer Polymethin-Verbindung zurückzuführen ist. Das OMF kondensiert mit der Barbitursäure, und unter gleichzeitiger Anlagerung eines Moleküls Anilin wird der Furanring aufgespalten (siehe umstehende Formel).

Um die günstigsten Reaktionsbedingungen ermitteln zu können, wurden zunächst Versuche mit wäßrigen OMF-Lösungen angestellt. Auch die Barbitursäure kam in wäßriger Lösung zur Anwendung. Anstelle des Anilins wurde Anilinacetat verwendet, das ein Arbeiten in einem homogenen Medium ermöglicht. Wie weitere Versuche zeigten, tritt die Reaktion auch mit kernsubstituierten (nicht aber am Stickstoff substituierten) Anilinderivaten auf. Weiterhin wurde versucht, das sich schnell

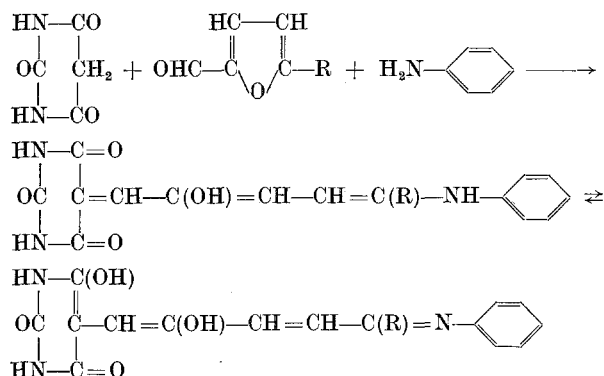
Tabelle 1. Berechnung des Oxymethylfurfurolgehaltes aus den Extinktionswerten von 245 μ , 285 μ und 325 μ .

OMF zugegeben mg	Entspricht OMF im Honig mg/100 g	OMF gefunden mg/100 g
0,10	0,51	0,3
0,15	0,75	0,7
0,20	1,02	1,0
0,30	1,50	1,3
0,51	2,55	2,4
0,75	3,75	3,8
1,02	5,1	5,1
1,50	7,5	7,3
2,04	10,2	10,0
3,00	15,0	14,6
5,10	25,5	24,9
7,50	37,5	37,8
10,2	51,0	50,3
15,0	75,0	73,7

¹ AKABORI, S.: Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 139 (1933).

² Handbuch der Lebensmittelchemie. Bd. II/2, S. 1056.

³ BOEHM, TH., u. M. GROHNWALD: Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **274**, 318 (1936).



verfärbende Anilin durch ein haltbares und ebenfalls im Handel leicht erhältliches Präparat zu ersetzen. Als recht geeignet erwies sich das p-Toluidin (p-Methylanilin), das in Isopropanol gelöst mit einem Zusatz von Eisessig die Reaktion wesentlich empfindlicher gestaltete, so daß noch 5 μg eine deutliche Rosa-Färbung ergaben. Die Stärke der Färbung ist

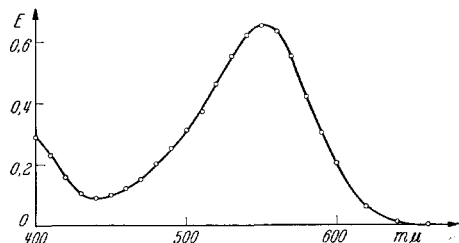


Abb. 3.

Abb. 3. Farbkurve. 50 μg OMF. Cuvette 1 cm; Spektralphotometer.

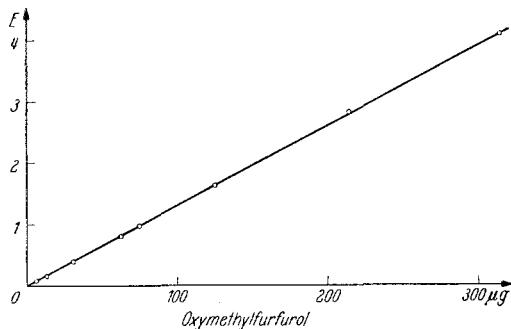


Abb. 4.

Abb. 4. Abhängigkeit der Extinktion von der OMF-Menge. E ber. für 1 cm Schichtdicke; Spektralphotometer; E bei 550 μm .

abhängig von der OMF-Menge und wie weitere Versuche ergaben, eignet sich die Reaktion auch zu einer quantitativen, photometrischen Bestimmung. Die Aufnahme der Farbkurve ergab ein Maximum bei 550 $\text{m}\mu$ (Abb. 3), die Farbe ist aber nicht beständig. Die größte Farbtiefe wird 3—4 min nach Zugabe der Reagentien erreicht und verblaßt dann langsam wieder. Da die Extinktion jedoch etwa 1 min konstant bleibt, ist genügend Zeit zur Messung vorhanden. Die Farblösung gehorcht in einem Bereich von 5—300 μg dem LAMBERT-BEERSchen Gesetz (Abb. 4).

Tabelle 2. Bestimmung des Oxymethylfurfural-Gehaltes mit Barbitursäure und p-Toluidin.

OMF zugegeben mg	Entspricht OMF im Honig mg/100 g	OMF gefunden mg/100 g
0,063	0,63	0,7
0,125	1,25	1,3
0,225	2,25	2,3
0,313	3,13	3,1
0,450	4,50	4,6
0,625	6,25	5,9
0,900	9,00	9,2
1,25	12,5	12,1
1,50	15,0	14,9
3,13	31,3	31,1
3,75	37,5	39,5
7,5	75,0	77,2

Nachdem die Brauchbarkeit der Methode zur Bestimmung des OMF in wäßriger Lösung erwiesen war, wurden Versuche mit Lösungen verschiedener Honige angestellt. Dazu wurden jeweils 25 ml Honiglösung (40 g Honig in 100 ml) in ein 50 ml-Meßkölbchen gegeben mit steigenden Mengen wäßriger OMF-Lösung

versetzt und zur Marke mit Wasser aufgefüllt. Die Lösungen enthalten damit 20 g Honig in 100 ml, entsprechen also wieder der üblichen Grundlösung. In diesen Lösungen wurde der OMF-Gehalt nach der in der Arbeitsvorschrift angegebenen Weise bestimmt. Die zugegebenen OMF-Mengen wurden mit recht guter Genauigkeit wiedergefunden (Tab. 2).

Ebenso wie bei den wäßrigen OMF-Lösungen hatte die Farbkurve auch bei den Honig-Lösungen ihr Maximum bei 550 m μ und das Maximum der Extinktion wurde ebenfalls nach 3—4 min erreicht (Abb. 5). Die Ergebnisse der OMF-Bestimmungen in einigen Honigen und Kunsthonigen des Handels zeigt Tab. 3.

Aus den Versuchen ist zu ersehen, daß alle untersuchten Honige — bei den Proben 1—11 handelt es sich um garantiert einwandfreie Honige aus der Lehr- und Versuchsanstalt für Bienenzucht in Marburg¹ — kleine Mengen OMF enthalten, die z. T. geringer als 1 mg/100 g sind und 4 mg/100 g in

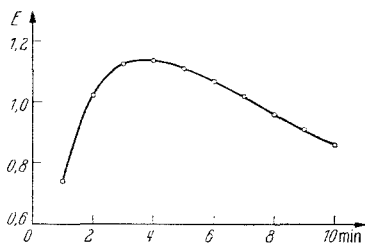


Abb. 5. Abhängigkeit der Extinktion von der Zeit. OMF-Gehalt des Honigs 21,7 mg/100 g. Cuvette 1 cm; Spektralphotometer; E bei 550 m μ .

Tabelle 3. Vergleich der Bestimmung des Oxymethylfurfurol-Gehaltes nach der Barbitursäure-Methode und nach der UV-Absorptions-Methode.

Probe Nr.	Bezeichnung	Gefundenes Oxymethylfurfurol	
		mit Barb.-Säure u. p-Toluidin mg/100 g	aus der UV-Absorption mg/100 g
1	dtsh. Honig	0,9	0
2		0,4	0
3		2,8	3,0
4		2,0	0,9
5		2,0	3,4
6		2,8	2,4
7		0,8	0
8		3,9	2,8
9		3,9	3,9
10		0,2	0
11		0,7	0
12	erhitzter Honig	2,5	1,3
13	Auslandshonig	2,2	2,2
14		3,9	4,2
15		1,8	2,4
16		1,7	2,0
17		0,5	0
18		30,0	31,2
19	Kunsthonig	53,2	50,2
20		49,1	47,1
21		146	137

Bei den Proben Nr. 1, 2, 3, 4, 5, 7 und 9 handelt es sich um Honigtau-Honige der Ernte 1953, bei Probe Nr. 10 um Blüten- und bei Nr. 11 um Mischhonig der Ernte 1954. Die Probe Nr. 12 wurde aus Honig Nr. 11 (p_H 4,5) durch 1 Std. Erhitzen im siedenden Wasserbad hergestellt.

keinem Falle übersteigen. Der Honig Nr. 18 ist offensichtlich verfälscht. Es scheint so, als ob frische Honige kleinere OMF-Mengen enthalten als ältere, jedoch reicht die Zahl der untersuchten Honige nicht aus, um endgültige Schlüsse zu ziehen. Ein praktisch OMF-freier Honig mit einem p_H-Wert von 4,5 besaß nach 1 Std. Erhitzen im siedenden Wasserbad einen OMF-Gehalt von 2,5 mg/100 g. Bei Kunsthonigen wurden OMF-Gehalte von 50—150 mg/100 g gefunden.

Arbeitsvorschriften.

Qualitativer Nachweis des OMF.

Reagentien:

Barbitursäure-Lösung: 500 mg bei 105° C getrocknete Barbitursäure werden mit etwa 70 ml Wasser in ein 100 ml-Meßkölbchen gespült, durch Erwärmen im Wasserbad gelöst und nach dem Erkalten zur Marke aufgefüllt.

¹ Dem Leiter der Lehr- und Versuchsanstalt für Bienenzucht der Land- und Forstwirtschaftskammer Kurhessen in Marburg, Herrn Dr. O. WAHL, danke ich auch an dieser Stelle für die freundliche Überlassung größerer Honigmengen.

p-Toluidin-Reagens: 10,0 g p-Toluidin (Smp. 45° C) werden in etwa 50 ml Isopropanol, evtl. durch schwaches Erwärmen auf dem Wasserbad, gelöst, unter Nachwaschen mit etwas Isopropanol in ein 100ml-Meßkölbchen übergeführt und mit 10,0 ml Eisessig versetzt. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wird mit Isopropanol zur Marke aufgefüllt. Die anfangs farblose oder schwach gelbliche Lösung färbt sich bald bräunlich, was ihre Brauchbarkeit jedoch nicht beeinträchtigt. In brauner Flasche aufbewahrt, ist die Lösung etwa 1/2 Jahr haltbar.

Neutralrot-Lösung: 100 mg Neutralrot werden in einem 100 ml-Meßkölbchen mit etwa 80 ml Wasser versetzt, durch Erwärmen auf dem Wasserbad gelöst und nach dem Erkalten zur Marke aufgefüllt. 10,0 ml dieser Lösung bringt man in ein 100 ml-Meßkölbchen, versetzt mit 1,0 ml Eisessig und füllt mit Wasser zur Marke auf.

Analysenvorschrift:

In 2 Reagensgläser (1,5 × 16 cm) werden je 2,0 ml der üblichen Honig-Grundlösung (1:5) gegeben und mit je 5,0 ml p-Toluidin-Reagens versetzt. In eines der beiden Reagensgläser gibt man nun 1,0 ml Barbitursäure-Lösung, in das andere 0,7 ml Wasser und 0,3 ml Neutralrot-Lösung (= Vergleichsprobe), schüttelt um und betrachtet nach 3 min die beiden Gläser von *oben* (die Füllhöhe der Reagensgläser beträgt etwa 4—5 cm) gegen einen weißen Untergrund. Von oben betrachtet entspricht die Vergleichsprobe einem Honig mit einem OMF-Gehalt von 5 mg/100 g. Der Farbvergleich muß in der beschriebenen Weise durchgeführt werden, da bei seitlicher Betrachtung der Gläser die Vergleichsprobe auch dann tiefer gefärbt erscheint, wenn der Honig mehr als 5 mg/100 g OMF enthält (die beiden Lösungen besitzen verschiedene Absorptionsspektren).

Quantitative Bestimmung des OMF.

Reagentien:

Barbitursäure-Lösung: Wie oben.

p-Toluidin-Reagens: Wie oben. Das Reagens soll nicht älter als 3—4 Tage sein.

Analysenvorschrift:

In 2 Reagensgläser werden je 2,0 ml Honig-Grundlösung (1:5) einpipettiert und je 5,0 ml p-Toluidin-Reagens zugegeben. In das eine Reagensglas gibt man nun 1,0 ml Wasser (Blindprobe), in das andere 1,0 ml Barbitursäure-Lösung und schüttelt um. Die Zugabe der Reagentien soll ohne lange Zwischenpause geschehen und in etwa 1—2 min beendet sein. 3—4 min nach Zugabe der Barbitursäure wird die Extinktion der Probe gegen die Blindprobe in einem Photometer bei 550 m μ oder im Stufenphotometer mit Filter S 55 gemessen.

Der OMF-Gehalt des Honigs in mg je 100 g Honig errechnet sich dann

$$\text{mg/100 g OMF} = 19,2 \cdot \frac{\text{Extinktion}}{\text{Schichtdicke}}.$$

Quantitative Bestimmung des OMF durch Messung der UV-Absorption.

Reagentien:

CARREZ-Lösung I: 150 g krist. Kaliumferrocyanid ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$) werden mit Wasser zu 1 l gelöst.

CARREZ-Lösung II: 300 g krist. Zinkacetat ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) werden mit Wasser zu 1 l gelöst.

Analysenvorschrift:

10 ml der Honig-Grundlösung (1:5) werden in einem 100 ml-Meßkölbchen mit etwa 50 ml Wasser und je 1,0 ml CARREZ-Lösung I und II versetzt (nach jeder Zugabe ist gut durchzumischen) und mit Wasser zur Marke aufgefüllt. Als Blindversuch werden in einem zweiten 100 ml-Meßkölbchen 50 ml Wasser mit je 1,0 ml CARREZ-Lösung I und II versetzt und zur Marke aufgefüllt. Die Lösungen werden filtriert (die ersten 20 ml Filtrat sind zu verwerfen) oder zentrifugiert und die Extinktion der Honig-Lösung gegen den Blindversuch bei 325, 285 und 245 m μ bestimmt.

Der OMF-Gehalt des Honigs in mg je 100 g Honig errechnet sich dann

$$\text{mg/100 g OMF} = 43,1 \cdot \frac{E_{285} - \frac{E_{245} + E_{325}}{2}}{\text{Schichtdicke}}.$$

Zusammenfassung.

Der Oxymethylfurfurol-Gehalt von Honig und Kunsthonig läßt sich durch eine Farbreaktion mit Barbitursäure und p-Toluidin in einfacher Weise nachweisen und quantitativ bestimmen.

Durch Messung der UV-Absorption von Honig-Lösungen bzw. Kunsthonig-Lösungen ist ebenfalls eine quantitative Bestimmung möglich.

Untersuchungen an Proben des Handels ergaben bei unverfälschten Honigen einen Gehalt an Oxymethylfurfurol zwischen 0 und 4 mg/100 g und bei Kunsthonigen zwischen 50 und 150 mg/100 g.

Eine einfache Methode zur Bestimmung des Neutralisationsgrades von Milch.

Von

K. WOIDICH und L. SCHMID*.

*Mitteilung aus dem II. Chemischen Universitätslaboratorium und der
Lebensmittelversuchsanstalt in Wien.*

(Eingegangen am 12. März 1955.)

Durch Alkalizusatz ist es möglich, eine ansaure Milch zu neutralisieren und dadurch frische Milch vorzutauschen. Zum Nachweis einer solchen Neutralisation diente bisher ausschließlich das Verfahren von TILLMANS und LUCKENBACH¹, während sich andere Verfahren, wie z. B.: die Messung der spezifischen Leitfähigkeit² oder die Bestimmung der Aschenalkalität³, in der Praxis nicht durchsetzen konnten.

Was nun das Verfahren nach TILLMANS und LUCKENBACH betrifft, so beruht es auf einer Bestimmung des Lactatgehaltes im Milchserum durch Stufentitration. Dabei legten die Autoren fest, daß jedem Säuregrad nach SOXHLET-HENKEL (freie Säure) ein bestimmter Titerverbrauch (Gesamtsäure) entspricht. Bei neutralisierter Milch findet man im Verhältnis zur Gesamtsäure weniger freie Säure; werden dabei mehr als 2° SH Differenz gefunden, ist eine Neutralisation erwiesen. Für die Zwecke der Lebensmitteluntersuchung ist eine größere Genauigkeit erstrebenswert. Die Arbeitsdurchführung ist zeitraubend, da das Eisenserum frisch bereitet und auf seinen Wirkungswert geprüft werden muß.

Nachfolgend wird ein einfach durchführbares Verfahren beschrieben, welches rascher und genauer arbeitet. Es eignet sich gut zur Durchführung von Serienanalysen. Die Vereinfachung wurde durch die unmittelbare Verwendung von Milch ohne Serumbereitung erzielt. Die Zeitverkürzung und die Erhöhung der Genauigkeit konnte durch die Anwendung potentiometrischer Titration vornehmlich mit automatisch arbeitenden Geräten erreicht werden. Daß es möglich war, ohne Säuregradbestimmung direkt in der Milch einen Alkalizusatz zu erfassen, geht auf folgende bemerkenswerte Beobachtung zurück:

Titriert man unveränderte Milch mit Säure auf einen p_H -Wert, der unter p_H 4,5 anzusetzen ist, so ist der Säureverbrauch für den jeweils gewählten p_H -Wert immer konstant, unabhängig davon, welchen p_H -Wert oder wieviel ° SH die Milch zu Beginn der Titration hatte.

Wir setzten in Anlehnung an die Titrationskurve für Milch als zweckmäßig den p_H -Wert zu 2,7 fest. Dieser konstante Säureverbrauch wird von uns im folgenden

* Bei der Durchführung erfreuten wir uns der Mitarbeit von Frl. Dr. H. ZUBER, die zum größten Teil die experimentelle Arbeit durchführte, und des Herrn cand. chem. H. WOIDICH.

¹ TILLMANS, J., u. W. LUCKENBACH: *Milchwirtsch. Forsch.* **3**, 225 (1926).

² STROHECKER, R.: *Z. analyt. Chem.* **74**, 1 (1928).

³ SOXHLET, F., u. A. SCHEIBE: *Z. analyt. Chem.* **21**, 549 (1882).