

Durch Abkühlen lässt sich die Reaktion beliebig mässigen und dadurch die Zersetzung der gebildeten untersalpetrigen Säure verhindern. Dieselbe entsteht aber stets nur in kleiner Menge.

Am besten verfährt man in der Weise, dass man reinen, chlorfreien Eisenvitriol (wie er im Handel vorkommt) in Wasser löst und mit so viel dünner Kalkmilch ausfällt, dass die Reaktion neutral oder eben noch sauer ist; Ueberschuss von Kalk ist zu vermeiden.

Dem nicht zu dicken Brei von Eisenoxydulhydrat und Gyps wird eine Lösung von Natriumnitrit (1 Nitrit auf 10 Vitriol) zugesetzt und das Ganze womöglich unter Kühlung sich selbst überlassen. Unter starkem Schäumen verläuft die Reduktion in wenigen Stunden, und ist dann alles Oxydul in Oxyd verwandelt. Man colirt und presst aus und erhält aus der filtrirten Lösung nach vorsichtigem Neutralisiren mit Essigsäure<sup>1)</sup> durch Zusatz von Silbernitrat den Niederschlag von Nitrosylsilber, welches hierbei sofort vollständig rein niederfällt, da bei der Reduktion durch Eisenoxydul niemals, wie so leicht durch Natriumamalgam, Hydroxylamin entsteht, welches das Nitrosylsilber mit metallischem Silber verunreinigt.

Man erhält aus 1 kg Eisenvitriol und 100 gr Nitrit etwa 10 gr reines Nitrosylsilber.

Das auf diese Weise erhaltene Salz ist, wie Analyse und Reaktionen ergaben, vollständig identisch mit dem mittelst Natriumamalgam erhaltenen.

Heidelberg, 26. April 1882.

#### **249. E. Meissl: Ueber die Veränderungen des Milchcaseins.**

[Mittheilungen aus dem Laboratorium der k. k. landw. chem. Versuchsstation in Wien.]

(Eingegangen am 19. Mai; vorggetragen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nach einem im hiesigen Laboratorium ausgemittelten Verfahren gelingt es, die Kuhmilch unter geeigneten Bedingungen, ohne irgend welchen Zusatz, nur durch Erwärmen derart zu conserviren, dass sie sich in luftdicht verschlossenen Flaschen jahrelang hält, ohne zu gerinnen. Solche Milch rahmt zwar wie jede andere auf, das abgeschiedene Fett lässt sich aber durch Einstellen in warmes Wasser und Schütteln leicht wieder in derselben vertheilen und die Milch unterscheidet sich un-

<sup>1)</sup> Man kann auch das Neutralisiren ganz unterlassen und das Nitrosylsilber durch fraktionirte Fällung erhalten, da Silberoxydhydrat erst niedergeschlagen wird, wenn alles Nitrosylsilber ausgeschieden ist, welcher Moment leicht durch die Farbe des Niederschlages erkannt wird.

mittelbar nach dem Conserviren und noch etliche Wochen oder Monate danach in Farbe, Geschmack, Geruch und Reaction wenig oder gar nicht von frisch abgekochter Eutermilch.

Auch durch die chemische Untersuchung sind nur ganz unwesentliche Differenzen nachzuweisen, wie folgende Analysen zeigen:

I. Frische, gekochte Kuhmilch.

II. Dieselbe Milch, conservirt, acht Tage alt.

	I.	II.
Geruch und Geschmack:	gut	gut
Reaktion:	amphoter	amphoter
Wasser . . . .	86.50	86.44 pCt.
Protein <sup>1)</sup> . . . .	3.84	3.87 »
Fett . . . . .	4.01	4.96 »
Zucker . . . . .	4.98	4.94 »
Asche . . . . .	0.74	0.73 »
	<hr/>	<hr/>
	100.07	99.94 pCt.
Pepton-Reaktion:	schwach	schwach.

Endlich aber beginnen sich Veränderungen vorzubereiten, die sich zuerst an dem talgartigen, mitunter auch ranzigen Geschmack des an der Oberfläche abgeschiedenen Fettes bemerkbar machen. Später wird die conservirte Milch manchmal auch bitter schmeckend; die Reaction aber bleibt immer unverändert. Nach sehr langer, für dieselbe Milch nach den einzelnen Flaschen jedoch verschiedener Zeit, ist sie auch im Aussehen total verändert, ohne aber geronnen zu sein. Mehrere seit drei Jahren im Laboratorium stehende Flaschen haben folgendes Aussehen: Das Fett ist fast vollständig an der Oberfläche gleichsam als erstarrter Rahm abgesondert, darunter steht ein trübes, schwach gelbliches Serum, und am Boden hat sich wenig pulverförmiger Niederschlag abgeschieden. Das Fett lässt sich durch Erwärmen und Schütteln leicht vertheilen, sammelt sich aber ziemlich rasch wieder oben an. Einige Flaschen Milch, die im Frühjahr 1881 conservirt wurden, machten die Reise nach Java und zurück; die eine Hälfte davon langte Ende August in ziemlich gutem Zustande zurück, die Andere zeigte das beschriebene Aussehen der bereits veränderten Milch. Das Fett war in Folge der Bewegung zu harten Ballen geformt, die Reaction schwach sauer, der Geruch ranzig, talgartig, der Geschmack schwach bitterlich. Die chemische Untersuchung ergab, dass die Veränderungen hauptsächlich die stickstoffhaltigen Körper der Milch betreffen, während Fett und Milchzucker nur wenig oder nicht davon berührt werden. Das Fett zeigt das Verhalten des normalen Butterfettes, das ranzig oder durch langes Stehen am Licht weiss und dabei talgartig

<sup>1)</sup> Nach Ritthausen, J. f. pr. Chemic, Bd. 15, pag. 329, bestimmt.

schmeckend wurde. Der Schmelzpunkt ist unverändert, ebenso der Gehalt an flüchtigen Fettsäuren.

Zur weiteren Untersuchung der Milch wurde das Fett zuerst vollständig abgeschöpft, dann das Serum durch ein Leinwandfilter vom ausgeschiedenen Bodensatz getrennt. Der pulverförmige Niederschlag war in verdünnten Alkalien löslich, und wurde durch vorsichtigen Säurezusatz wieder gefällt, er zeigte im Allgemeinen das Verhalten des frisch gefällten Casëins, seine Menge betrug beiläufig 0.5 pCt.

Ein Theil des Serums wurde zunächst mit Bleiessig gefällt, das Filtrat entbleit, zum dicken Syrup eingedampft und mehrmals mit 70procentigem Alkohol heiss extrahirt. Diese Extrakte lieferten nach dem Eindicken eine reichliche Krystallisation eines Zuckers, der sich nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Wasser durch sein Rotations- und Reduktionsvermögen als unveränderter Milchzucker erwies. Die Mutterlaugen schieden gleichfalls nur Milchzucker ab, die Entdeckung von verändertem Milchzucker (Lactose) gelang mir nicht; überdies war die Menge des erhaltenen Milchzuckers so gross, dass von vornherein eine bedeutendere Umwandlung desselben ausgeschlossen war. 500 ccm Serum ergaben circa 23 g Rohmilchzucker.

Das Milchserum schied beim Kochen auch nach Zusatz einiger Tropfen Essigsäure nichts aus. Albumin und Casëin waren demnach nicht mehr darin enthalten. Dagegen gab es sehr starke Peptonreaktion (Biuretreaktion). 10 ccm Serum mit Sand im Hofmeister'schen Schälchen eingedampft und mit Natronkalk verbrannt lieferten 0.052 Stickstoff = 0.52 pCt., entsprechend 3.25 pCt. Protëin. Das mit Bleiessig geklärte Serum entwickelte im Azotometer nur sehr wenig und langsam Stickstoff, nach zwei Stunden waren im Ganzen 0.056 g Stickstoff (bezogen auf 100 ccm Serum) angesammelt; es ist dies gewiss das Maximum, das in Form von Ammoniak oder Amidon anwesend sein konnte, besonders nachdem auch vorhergängiges Kochen mit verdünnter Salzsäure nichts an diesen Verhältnissen änderte. Allerdings war in allen Fällen die Stickstoffentwicklung auch nach 24 Stunden nicht beendet, dies kam aber nur durch die Einwirkung der bromigen Lauge auf die Peptone, welche sich der Fällung mit Bleiessig entziehen, bedingt sein. Mit Kupfervitriol und Kalilauge<sup>1)</sup> entsteht nur ein geringer Niederschlag, entsprechend 0.6 pCt. Protëin. Aus diesen Versuchen geht schon hervor, dass die Hauptmenge des Milcheasëins in nicht eiweissartige, vorwiegend peptonähnliche Körper verwandelt wurde.

Die nähere Bestimmung der stickstoffhaltigen Substanzen im Serum versuchte ich auf folgendem Wege: Das Serum wurde mit Bleiessig unter Vermeidung eines Ueberschusses gefällt und der Nieder-

<sup>1)</sup> Ritthausen a. a. O.

schlag (A) vom Filtrat (B) getrennt und separat untersucht. Der voluminöse Niederschlag (A), der ausser den Aschenbestandtheilen noch ziemlich viel stickstoffhaltige Substanz enthielt, wurde unter Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt, vom  $PbS$  abfiltrirt, eingeengt, mit  $KHO$  neutralisirt und mit Gerbsäure gefällt. Der Gerbsäureniederschlag (a) und das Filtrat davon wurden beide, natürlich getrennt, mit  $Ba(OH)_2$  zersetzt, filtrirt, vom  $Ba(OH)_2$  mit Kohlensäure befreit und eingedampft. Das durch Gerbsäure fällbare hinterliess nach dem Klären mit einigen Tropfen Bleiessig einen bräunlichen Syrup, der sehr schön die Biuretreaktion gab, in Alkohol unlöslich war, durch Bleiessig,  $Cu(OH)_2$  u. s. w. gefällt wurde, im übrigen aber sich wie Pepton verhielt. Er erwies sich demnach als ein Körper, der theils die Eiweissreaktionen (Fällung durch Bleiessig,  $Cu(OH)_2$ ), theils die Peptonreaktionen gab, der mithin als ein zwischen diesen beiden stehender betrachtet werden kann. Seine Menge war, aus dem Stickstoffgehalt des Bleiessigfiltrates (B) zu schliessen, nicht grösser als 0.6—0.8 pCt. in 100 ccm Serum.

Das Filtrat vom Gerbsäure-Niederschlag (a) lieferte eine Krystallisation, die zumeist aus essigsäuren und anorganischen Salzen bestand, die geringe Menge Mutterlauge schied nach dem Kochen mit kohlensaurem Kupferoxyd sehr wenig feine blaue Nadeln aus: Asparaginsäure?

Das Bleiessigfiltrat (B), in dem die Hauptmenge der stickstoffhaltigen Substanzen gelöst blieb, wurde zunächst mit Schwefelwasserstoff vom Blei befreit, dann (wie früher) mit Gerbsäure und  $Ba(OH)_2$  behandelt. Der Gerbsäureniederschlag (b) hinterliess, nachdem noch mit einigen Tropfen Bleiessig entfärbt wurde, einen gelblichen Syrup, der unter der Luftpumpe zu einer glasigen, stark hygroskopischen Masse eintrocknete, welche sich in 80procentigem Alkohol unter Zurücklassung eines geringfügigen Niederschlages klar löste<sup>1)</sup>. Die alkoholische Lösung gab nach dem Verjagen des Alkohols sehr starke Biuret-Reaktion, während der kleine Rückstand, in Wasser gelöst, diese nur sehr undeutlich erkennen liess. Im Uebrigen verhielt sich der in Alkohol lösliche Körper gegen alle Reagentien wie die Peptone. Seiner Quantität nach war er der hervorragendste stickstoffhaltige Bestandtheil des Serums, indem 2—2.5 pCt. darin enthalten waren<sup>2)</sup>.

In dem mit  $Ba(OH)_2$  behandelten Filtrat vom Gerbsäureniederschlag (b) hatte sich der ganze Milchzucker angehäuft, der das weitere Arbeiten sehr erschwerte. Da ich ihn nicht durch Gährung entfernen

<sup>1)</sup> Vergl. auch Hofmeister, Zeitschr. f. phys. Chem. 4, 253.

<sup>2)</sup> Aus dem Stickstoffgehalt des Filtrates vom Gerbsäureniederschlag (b) berechnet.

wollte, versuchte ich dies auf folgende Art: Die Flüssigkeit wurde so weit eingedampft, dass sich nach längerem Stehen ein Brei von Milchzuckerkrystallen bildete, dieser wurde mit heissem ammoniakhaltigem 80 procentigen Alkohol zweimal extrahirt, die Extrakte mit einem Tropfen Bleiessig entfärbt, eingeengt und mit essigsauerm Kupferoxyd gekocht, hierbei schied sich ein tiefblauer krystallinischer Niederschlag — Leucinkupfer<sup>1)</sup> — aus. Das Filtrat hiervon wurde mit Bleiessig und Ammoniak gefällt. Das davon ablaurende Bleiessigfiltrat, entbleit, neuerdings mit  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  gekocht. Die tiefblaue Lösung schied nach längerer Zeit ausser etwas Kupferoxydul eine ganz geringe Menge blauer Krystalle ab — Glutaminsäure?

Tyrosin zur Abscheidung zu bringen, gelang weder im Bleiessig-Ammoniakniederschlag, noch im Filtrat davon; doch konnte es in ersterem nach Abscheidung des Bleies sowohl mit Millon's Reagens als mit Hülfe der Piria'schen Reaktion, zweifellos nachgewiesen werden.

Die in der durch sehr langes Stehen veränderten Milch aufgefundenen Bestandtheile waren demnach folgende:

1. Fett, etwas ranzig und gebleicht, sonst unverändert.
2. Milchzucker, unverändert, 4—5 pCt.
3. Ein Körper, der sich wie frisch gefälltes Casein verhält: 0.5 pCt.
4. Ein in seinem Verhalten zwischen Eiweiss und Pepton stehender Körper 0.6—0.8 pCt.
5. Ein die Eigenschaften des Peptons zeigender Körper: 2 bis 2.5 pCt.
- 6, 7, 8. Leucin, Tyrosin, Ammoniak: sehr geringe Mengen.
- 9, 10. Asparaginsäure? Glutaminsäure? Spuren.

Noch sei erwähnt, dass sich in der untersuchten Milch trotz sorgfältigsten Suchens mit dem Mikroskop keine organisirten Fermente auffinden liessen (was übrigens von vorn herein in Anbetracht des Conservirungsverfahrens und des Flaschenverschlusses nicht zu erwarten war), die Veränderungen konnten also nicht das Produkt einer Fermentwirkung und nach dem Eingangs Erwähnten auch nicht durch die Conservirung bedingt sein. Die Ursache der Veränderungen scheint vielmehr im langdauernden gegenseitigen Aufeinanderwirken der einzelnen Milchbestandtheile zu liegen.

Ein ähnliches Verhalten, wie diese conservirte Milch, zeigt auch frische Milch, wenn man sie durch 2—3 Wochen constant auf eine Temperatur von etwa 60° erhitzt, auch diese wird bitter schmeckend

<sup>1)</sup> Neben etwas Kupferoxydul, das sich aber leicht durch Essigsäure entfernen liess.

und verliert die Fähigkeit, mit Säuren zu coaguliren<sup>1)</sup>. Näher untersucht wurde diese noch nicht, ich behalte mir aber vor, es gelegentlich zu thun, ebenso, wie die Natur der obigen beiden peptonartigen Körper zu erforschen, namentlich in der Richtung, ob dieselben, wie zu vermuthen, bestimmte chemische Individuen sind oder nicht.

Auf ganz analoge Weise untersuchte ich vor Kurzem alten Magerkäse (Olmützer Quargeln) und fand darin dieselben Körper wie oben, wenn auch in anderer Vertheilung. Das wässrige Extrakt reagirte stark alkalisch und hielt ziemlich viel Casëin in Lösung. Nach der Abscheidung desselben mit Essigsäure verhielt sich dann das Extrakt ganz ähnlich dem erwähnten Milchserum. Nur waren hier einerseits die Mengen des durch Bleiessig nicht fällbaren Peptons vermindert, andererseits der durch Bleiessig fällbare Eiweiskörper und namentlich die krystallinischen Eiweisszersetzungsprodukte bedeutend vermehrt.

Durch die langandauernde gegenseitige Aufeinanderwirkung der einzelnen Milchbestandtheile, also durch die am wenigsten energische Reaction, wird das Casëin zum grössten Theil in Peptone und nur zum geringsten in die krystallinischen Zersetzungsprodukte übergeführt; durch die Fäulniss, die energischere Reaction, werden schon bedeutend weniger Peptone und viel mehr krystallinische Zersetzungsprodukte gebildet, während Hlasiwetz und Habermann<sup>2)</sup> durch die relativ energischste Reaction bloß mehr die krystallinischen Produkte erhielten. Es ist möglich, dass sich die beiden peptonartigen Körper, welche in der zersetzten Milch und im faulen Käse aufgefunden wurden, bei genauerer Untersuchung als Gruppen und nicht als Individuen entpuppen und damit die Zwischenstufen zwischen den beiden Enden Casëin und krystallinische Zersetzungsprodukte vermehrt werden.

Wien, im Mai 1882.

## 250. Jean Krutwig: Ueber das bleiigsaure Silbersalz und die quantitative Bestimmung des Silbers in Bleierzen.

(Eingegangen am 20. Mai; vorgelesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ich hatte bereits die quantitative Bestimmung des gelben Niederschlags, den man durch Einwirkung von Natronlauge auf die Lösung eines Gemisches von Blei- und Silbersalz erhält, durchgeführt, als mir bekannt wurde, dass schon im Jahre 1837 Wöhler<sup>3)</sup> eine kurze

<sup>1)</sup> Ohne in Fäulniss überzugehen.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm., 169, 150.

<sup>3)</sup> Poggendorf's Annalen 41.