

XXI.

**Untersuchungen über die Bestandtheile der Milch und ihre
nächsten Zersetzungen.**

Von Dr. Felix Hoppe.

Einige vorläufige Untersuchungen hatten mir es wahrscheinlich gemacht, dass beim Stehen frischer Kuhmilch in Berührung mit atmosphärischer Luft ausser der Milchsäuregährung noch eine andere Veränderung ihrer Bestandtheile unter reichlicher Aufnahme von Sauerstoff vor sich gehe. Bei weiterer Verfolgung dieses Verhaltens boten sich verschiedene Schwierigkeiten, welche eine eingehendere Prüfung der Eigenschaften einzelner Bestandtheile der Milch in gewissen Richtungen forderten. Es stellten sich dabei einige nicht unwichtig erscheinende neue Resultate heraus, welche der Beschreibung des Verhaltens der Milch gegen Sauerstoff hier vorausgeschickt sind.

I. Die Albuminstoffe der Milch.

Die Angaben über die Albuminstoffe der Milch gehen im Ganzen nicht weit auseinander. Fast allgemein wird der der Quantität nach am reichlichsten in der Milch enthaltene hierhergehörige Körper als Casein bezeichnet und ausserdem angenommen, dass etwas gewöhnliches Albumin sich in der Milch befindet. Einwände sind erhoben rücksichtlich der Existenz des Casein von Skrzeczka und hinsichtlich der Anwesenheit von Albumin durch Lehmann. Obwohl die Ähnlichkeit des Casein und Alkalialbuminates allerdings sehr bedeutend ist und alle bis jetzt für das Casein allein angegebenen Reactionen auch dem Alkalialbuminate zukommen, so scheint doch ein sehr wesentlicher Unterschied zwischen beiden Stoffen noch zu bestehen. Es ist kein seltener Fall, wie Schlossberger's Untersuchungen gezeigt haben, dass die ganz frisch von gesunden Kühen gemolkene Milch schwach, aber doch deutlich

sauer reagirt, und bei der von mir untersuchten Milch war dies fast ohne Ausnahme der Fall, unmöglich könnte nun in einer solchen sauren Milch, deren freie Säure keine Kohlensäure ist, Alkalialbuminat existiren und es müsste für diese Fälle angenommen werden, dass die freie Säure selbst das Albumin in Lösung erhielte; aber auch dies ist nicht möglich. Lässt man alkalisch gemolkene Milch einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so wird sie neutral, endlich schwach sauer, ohne dass weder spontan noch beim Kochen der Milch in neutraler oder im Beginne der sauren Reaction sich ein Niederschlag bildete; erst bei weiterer Zunahme des Säuregrades treten derartige Niederschläge ein. Wird eine Lösung von Alkalialbuminat aber vorsichtig neutralisiert, so tritt stets ein Niederschlag ein, der erst bei reichlicherem Zusatz einer Säure sich wieder auflöst. So unbedeutend dieser Unterschied beider Stoffe zu sein scheint, so ist er doch hinreichend, um die alte Trennung derselben aufrecht zu erhalten. Eine weitere wichtige Eigenschaft des Casein hatte ich darin zu erkennen geglaubt, dass dieser Stoff bei 125° bis 130° gerinnt; ich habe mich aber überzeugt, dass diese Gerinnung erst die Folge einer Zersetzung des Milchzuckers ist, auf die erst weiter unten näher eingegangen werden kann. Man kann frische Milch und ebenso eine Lösung von Alkalialbuminat im Glasrohre eingeschmolzen im Papin'schen Topfe bis 140° erhitzten, ohne dass Gerinnung eintritt, nur ist es nöthig, dass diese Erhitzung schnell ausgeführt wird; wirken so hohe Temperaturen einige Minuten lang auf die Milch ein, so entsteht feste Gerinnung. Auffallend ist hierbei die Contraction, welche das Caseincoagulum, das die Butterfette einschliesst, beim längeren Erhalten auf einer Temperatur von 120° bis 140° erfährt, doch habe ich ganz dasselbe auch bei andern Albuminstoffen, so bei den Coagulis des Blutserum und der Transsudate beobachtet. Auch bei diesen gerinnt zunächst die ganze Flüssigkeit, allmälig zieht sich jedoch das Coagulum zusammen, indem es vollkommen klare Flüssigkeit austreten lässt und mit verjüngter Form des Gefäßes in dieser Flüssigkeit schwimmt. Das Casein wird bei dieser Coagulation allmälig in eine Masse, ähnlich der mittleren Arterienhaut, verwandelt. Vollkommen klare, frische Cerebrospinalflüssigkeit,

welche bestimmbarer Mengen von Alkalialbuminat enthielt, wurde beim fast stundenlangen Erhalten auf 130° nicht coagulirt, sondern blieb vollkommen durchsichtig.

Es kommt bekanntlich oft vor, dass frische gute Milch von Kühen oder Ziegen beim Kochen trotz alkalischer Reaction gerinnt; wahrscheinlich ist dies die Folge eines verhältnissmässig hohen Albumingehaltes der Milch, denn in den 2 Fällen, in welchen ich diese Eigenthümlichkeit fand, verlor sich die Gerinnbarkeit binnen kurzer Zeit, so dass die später von diesen Thieren gemolkene Milch vollkommen normale Eigenschaften zeigte. Diese Gerinnbarkeit ist wohl zu unterscheiden von der Veränderung, welche jede gute Milch beim Stehen binnen einiger Stunden oder Tage erlangt, und auf welche Scherer aufmerksam gemacht hat. Scherer hat gezeigt, dass bei allmälicher spontaner Zunahme des Säuregehaltes der Milch oder nach Hinzufügung einiger Tropfen verdünnter Essigsäure zu frischer Milch das Casein beim Kochen bleibend gerinnt. Die Temperatur, bei welcher diese Gerinnung eintritt, mag vielleicht auch abhängig vom Säuregrade der Milch sein, wie es Scherer's Untersuchungen sehr wahrscheinlich machen, doch sah ich mehrmals übereinstimmend bei etwa 80° die Gerinnung zuerst erfolgen. Das Verhalten der Milch zu Kohlensäure giebt gleichsam 2 weitere Stadien der allmälichen Veränderung dieser Flüssigkeit. Ganz frische Kuhmilch wird weder durch Kohlensäure noch durch Kochen, noch durch Einleitung von Kohlensäure und Kochen präcipitirt; hat dieselbe jedoch einige Stunden gestanden, so coagulirt das Casein beim Kochen nach längerem Einleiten eines anhaltenden Stromes Kohlensäure. Lässt man solche Milch wieder einige Stunden stehen, so wird sie beim Kochen auch ohne vorheriges Einleiten von Kohlensäure coagulirt. Etwas später tritt Gerinnung der Milch schon durch das alleinige Einleiten von Kohlensäure bei gewöhnlicher Temperatur ein und endlich gerinnt die Milch spontan ohne Kochen und ohne Kohlensäure. Bei diesen Versuchen war die Kohlensäure aus Salzsäure und Marmorstückchen bereitet, erst mit Wasser, dann mit Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, dann wieder mit Wasser gewaschen. Die Lösung von salpetersaurem Silberoxyd war während der Versuche stets voll-

kommen durchsichtig geblieben. Beim Abdampfen der Milch bildet sich, wenn das Kochen vermieden wird, bekanntlich eine Haut, welche die ganze Oberfläche der Flüssigkeit überzieht; dieselbe Erscheinung bietet das Alkalialbuminat, das Chondrin, der Leim in ihren concentrirten Lösungen; Scherer*) hat diese Haut auf der Milch nicht beobachtet, als er in einem Kolben Milch auf 55° erhitzte und Kohlensäure in den Kolben während der Erhitzung einströmen liess. Um zu untersuchen, ob die Bildung dieser Haut einem von ausserhalb der Milch kommenden Einflusse oder den Eigenschaften der Milch selbst zuzuschreiben sei, wurde frische Milch in eine Glasröhre gebracht, welche ähnlich einem Will Varrentrapp'schen Apparate ausgeblasen war, und nun trockene Kohlensäure im anhaltenden Strome eine halbe Stunde lang zuerst durch, dann über der Milch hingeleitet. Darauf wurde der Apparat mit der Milch bei fort dauerndem Kohlensäurestrom in ein Wasserbad eingesenkt und letzteres allmälig erhitzt. Sehr bald hatte sich die Milch mit dem Häutchen überzogen. Der Sauerstoff der atmosphärischen Luft kann hiernach nicht als Ursache dieser oberflächlichen Gerinnung angesehen werden, da er bei obigem Experimente nicht wirken konnte. Diese Haut entsteht sonach wahrscheinlich ebenso, wie die auf Leimlösungen u. s. w. dadurch, dass die Verdunstung an der Oberfläche schneller vor sich geht, als die Diffusion in der Flüssigkeit erfolgen kann, und die Zusammensetzung der Milch aus Flüssigkeit und Milchkügelchen bietet unbedingt für die Diffusion sehr ungünstige Verhältnisse. Die feuchten, aufgequollenen Albumin-, Caseingerinnsel so wie gekochte Stärke bieten die nämlichen für eine gründliche Austrocknung so hinderlichen Verhältnisse. Eiweissstoffe, die einmal getrocknet sind, lösen sich nachher nie wieder vollständig auf und es ist also der Mangel der Löslichkeit des Caseinhäutchen nur einer der vielen derartigen analogen Erscheinungen der löslichen Albuminstoffe. Wohl zu unterscheiden ist diese Haut von der weniger cohärenten, welche sich in der Sahne beim Stehen derselben bildet und deren Entstehung von Momenten abhängt, von welchen weiter unten die Rede sein wird.

*) Scherer, Annalen der Chem. u. Pharm. Bd. 40. S. 23.

Der Untersuchung frischer Milch auf Albumin neben dem Casein stellt sich die Undurchsichtigkeit der Flüssigkeit sehr hinderlich entgegen. Milch zwischen Glasplatten in dünner Schicht auf 90° erhitzt und mit einer gleich dicken Schicht derselben, aber nicht erhitzten Milch verglichen, zeigte allerdings im durchfallenden Lichte Verminderung der Durchsichtigkeit, doch war der Unterschied der erhitzten und nichterhitzten Milch in so dünnen Schichten zu unbedeutend, um sichere Schlüsse darauf gründen zu können. Dagegen gelang es sehr gut, durch Filtration der Milch durch thierische Haut eine Flüssigkeit zu gewinnen, welche eine Untersuchung auf Albumin sehr gut gestattete. Der zu diesen Versuchen angewendete Apparat ist derselbe, welchen ich früher benutzt habe, um künstliche Transsudate aus Blutserum darzustellen*). Es wurde ein continuirlicher Strom von Milch durch einen menschlichen, vorher mit Wasser und Alkohol gereinigten Ureter in der Weise hindurchgetrieben, dass der Seitendruck der circulirenden Milch stets weniger als 150 Mm. Quecksilber betrug und die durch die Wandung des Harnleiter hindurchschwitzende Flüssigkeit sich in einer den Ureter umgebenden, unten fest, oben lose verschlossenen Glasmöhre ansammelte. Zu diesen Transsudationsversuchen wurde Kuh- oder Ziegenmilch $\frac{1}{2}$ bis 6 Stunden nach dem Melken benutzt; jeder Versuch wurde höchstens ein Paar Stunden fortgesetzt. In jedem der 6 einzelnen Versuche betrug die erhaltene Flüssigkeitsmenge 13 bis 50 Cem.; die Flüssigkeit war bis auf die geringe Opalescenz, welche alle Albuminlösungen zeigen, vollkommen durchsichtig und selbst zur Untersuchung im polarisierten Lichte bei 100 Mm. Dicke der Schicht sehr brauchbar; die Reaction der Flüssigkeit stimmte mit der der Milch, aus welcher sie erhalten war, überein (die hier benutzte Kuhmilch war stets von saurer Reaction). Beim Verdunsten der Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur blieb eine schöne Krystallisation von Milchzucker zurück; beim Erhitzen auf 70° bis 75° entstand Gerinnung in Flocken, die sich gut abschieden und durch Filtration vollständig getrennt wurden. Das Filtrat gab mit ein wenig Essigsäure oder mit Chlorcalciumlösung einen weiteren flockigen Niederschlag. Auch das

*) Dieses Archiv Bd. IX. S. 261.

nicht vorher erhitzte Transsudat gab mit ein wenig Essigsäure oder beim Stehen durch Bildung von Milchsäure flockigen, beim weiteren Zusatz von Essigsäure schwer lösliche Niederschläge. Auffallend erschien es, dass die Milchsäuregärung in dem Transsudate viel langsamer vor sich ging, als in der Milch, aus welcher das Transsudat gewonnen war; offenbar spricht diese Erscheinung für das von Pasteur angegebene unlösliche Ferment dieser Gärung.

Die beschriebenen Reactionen der aus der Milch transsudirten Flüssigkeit erweisen nun mit Bestimmtheit, dass in derselben Albumin und Casein enthalten waren. Das Verhalten gegen Chlorcalcium, sowie gegen Essigsäure neben dem Mangel der Gerinnbarkeit der schwachsauren Lösung beim Kochen charakterisiren das Casein, während die flockige Gerinnung des anderen Albuminstoffes bei 70° bis 75° keinen Zweifel übrig lässt, dass Albumin vorhanden war. Es sind die verschiedensten Reactionen benutzt, um das Vorhandensein von Albumin in normaler Milch zu erweisen, die Hauptstütze für diese Annahme hatte jedoch der Nachweis eines in der Hitze gerinnenden Stoffes gegeben, welcher nach Coagulation des Casein durch Lab oder verdünnte Säuren in den Molken gelöst blieb. Ich habe nirgends eine Angabe der Temperatur gefunden, bei welcher diese Gerinnung der Molken stattfindet, und untersuchte daher einige Portionen frischer natürlicher Molken. Die Coagulation fand erst bei 90° statt. Wenn nun auch offenbar der gerinnende Körper Albumin ist, so würde man doch aus einer Gerinnung bei 90° nicht auf die Anwesenheit von Albumin schliessen dürfen. Die Erhöhung des Coagulationspunktes mag durch die in den Molken enthaltene freie Säure bedingt sein. Eine Veränderung der Albuminstoffe beim Durchtreten der Milchflüssigkeit durch die thierische Haut in den obigen Versuchen darf durchaus nicht statuiert werden und die Untersuchungsresultate der Transsudate geben somit auch den Beweis der Anwesenheit von Albumin in der frischen normalen Milch, welche (wie bei jedem obigen Versuche vor Anfang und nach der Beendigung geprüft wurde) beim Kochen keine bemerkbare Gerinnung zeigt.

So wie ich es früher hinsichtlich der aus Blutserum erhaltenen Transsudate beschrieben, zeigt auch die aus Milch transsu-

dirte Flüssigkeit geringeren Gehalt an Albuminstoffen als die Milch selbst, aus welcher sie dargestellt ist, während der Milchzuckergehalt vollkommen derselbe bleibt, als in der Milch. Bei einer quantitativen Bestimmung des Milchzuckers mittelst des Polarisationsapparates nach der von mir angegebenen Methode wurde für Milch und Transsudat gleiches Resultat, nämlich ein Gehalt von 4,9 Grm. Milchzucker für 100 Cem. Transsudat oder Milch erhalten. 4 Cem. desselben Transsudates gaben ferner 0,023 Grm. trockne Albuminstoffe oder 0,575 Grm. in 100 Cem. der Flüssigkeit. Im Venzke'schen Saccharimeter zeigte dies Transsudat eine Drehung = + 4,7 Scalentheile; da nun der Gehalt an Milchzucker = 4,9 Grm. in 100 Cem. Flüssigkeit war, so würde die durch 0,575 pCt. Albuminstoffe bewirkte Linksdrehung = 0,4 Scalentheile betragen. Diese Drehung ist offenbar zu unbedeutend, um auf ihr fassend Untersuchungen über das Drehungsvermögen des Casein anzustellen, doch ist trotz der complicirten Verhältnisse wenigstens diese Untersuchung ermöglicht worden. Die quantitative Zusammensetzung dieses Transsudates wurde gefunden in 100 Cem. Flüssigkeit:

Casein + Albumin	= 0,575	Grm.
Milchzucker	= 4,90	-
Salze + Extractivstoffe	= 1,10	-
Feste Stoffe	= 6,575	-

Nur einmal kam es bei diesen Versuchen vor, dass das Casein von Ziegenmilch sich zum Theil ausschied während des Versuches, hier enthielt das Transsudat fast gar kein Casein; in den übrigen Versuchen zeigte sich nur ein geringer Absatz von Butter an den Rändern der Ventilkappen in der Pumpe, während die Milch keine bemerkbare Veränderung erfahren hatte. Das Casein der Ziegenmilch scheidet sich bekanntlich häufig durch alleinige mechanische Einwirkung, Schütteln u. dergl. zum Theil aus. In allen Versuchen erschien aber die Quantität des Casein im Transsudate nur eben so gross oder noch geringer als die des Albumin, so dass das erstere noch grösseren Widerstand als letzteres beim Durchtritt durch thierische Membranen zu finden scheint.

II. Der Milchzucker und seine Zersetzung.

Es ist bereits erwähnt worden, dass Milch einige Zeit auf einer Temperatur von 130° erhalten, coagulirt wird; diese Coagulation geschieht unter gleichzeitiger Braunfärbung der Flüssigkeit. Die Ursache dieser Veränderung liegt in dem Verhalten des Milchzuckers zum Wasser bei höheren Temperaturgraden. Reine, farblose Milchzuckerlösungen einige Minuten auf 130° erhitzt, zeigen schon deutliche Gelbfärbung, ja es tritt diese Färbung schon bei 100° ein, wenn die Lösung im Glasrohre eingeschlossen tagelang bei dieser Temperatur erhalten wird. Setzt man die Erhitzung lange Zeit fort, so erhält man dunkelbraune, fast schwarze nur in dünnen Schichten noch durchsichtige Flüssigkeiten von saurer Reaction, welche beim Verdunsten einen hygroskopischen Syrup hinterlassen, in welchem sich selbst nach monatelangem Stehen keine Krystalle bilden. Ganz ebenso wie der Milchzucker verhält sich Harnzucker, Fruchtzucker, der Zucker in der Leber; wahrscheinlich wird auch Rohrzucker sich ganz ähnlich verhalten, da derselbe in wässriger Lösung nach Venzke's Beobachtung bei 100° bis 110° binnen 24 Stunden vollständig in Traubenzucker und Fruchtzucker verwandelt wird. Erhitzt man dagegen den lufttrocknen Milchzucker allmälig, so kann die Temperatur 130° erreichen, ohne dass binnen 5 Tagen eine bemerkbare Veränderung des Zuckers eintritt. Aus diesem verschiedenen Verhalten des trockenen Zuckers und der Lösung geht hervor, dass die Braunfärbung u. s. w. eine Zersetzung bezeichnet, welche der Milchzucker durch das Wasser bei diesen hohen Temperaturen erfährt, es bleibt aber noch zweifelhaft, ob der Sauerstoff der Luft zu dieser Zersetzung etwas beiträgt. Das Volumen atmosphärischer Luft, welches mit der Zuckerlösung in den Glasröhren eingeschlossen wurde, war allerdings sehr gering, um jedoch auch dies auszuschliessen, wurde durch eine Portion Milchzuckerlösung, die sich in einem Kugelapparate befand, eine Stunde lang gewaschenes arsenfreies Wasserstoffgas hindurch geleitet und bei langsamem Gasstrome erst das Ausströmungsende, dann das Einströmungsende des Apparates durch Ausziehen über dem Brenner geschlossen und der Apparat jetzt im Luftbade einige

Tage bei 105° bis 110° erhalten. Auch diese Lösung färbte sich allmälig braun, obwohl langsamer als eine ebenso concentrirte, aber mit etwas atmosphärischer Luft eingeschmolzene Milchzuckerlösung bei derselben Temperatur. Eine Gasentwicklung wurde bei keinem Versuche aus der Flüssigkeit wahrgenommen.

Aus einem Apparate, in welchem Milchzuckerlösung mit atmosphärischer Luft 4 Tage lang bei einer Temperatur von 105° bis 110° erhalten war, wurde eine Portion des enthaltenen Gasgemenges in ein Absorptionsrohr übergefüllt und nach Bunsen's Methoden mit Aetzkali und pyrogallussaurem Kali in Kugeln analysirt. Die Analyse ergab:

	Beobachtetes Gasvol.	Temperatur	Druck	Gasvol. bei 0° u. 1 M. Druck
Vor Beginn	93,0	$25^{\circ},0$	0,538 M.	45,8
Nach CO ² -Absorption	76,5	$25^{\circ},0$	0,543 -	38,1
Nach O-Absorption	74,0	$23^{\circ},8$	0,561 -	38,2

Das Gas enthielt hiernach 16,8 pCt. CO² und keinen Sauerstoff. Das eingeschlossene Gasvolumen hatte sehr bemerkbar an Volumen abgenommen, wie sich beim Oeffnen der Spitze unter Quecksilber ergeben hatte. Im Ganzen beweisen aber diese Versuche, dass 1) der Milchzucker mit Wasser bei 105° bis 110° längere Zeit in Berührung sich unter Braunfärbung zersetzt; 2) dass Aufnahme von Sauerstoff aus der atmosphärischen Luft bei dieser Zersetzung erfolgt, wenn dieselbe Zutritt hat; 3) dass bei Aufnahme von Sauerstoff ein Volumen Kohlensäure austritt, welches geringer ist, als das des aufgenommenen Sauerstoffes.

Ich habe nicht untersucht, ob die bekannte Zersetzung des Milchzuckers in heißer Alkalilauge dieselbe ist, als ich sie hier geschildert habe, doch zweifle ich nicht daran; nur tritt bei Gegenwart von Alkalien die Zersetzung schon bei gewöhnlicher Temperatur allmälig ein. Einige Versuche, welche ich über die Atomenverhältnisse des Zuckers und der Alkalien in ihren bekannten Verbindungen anstellen wollte, musste ich aufgeben, weil der Harnzucker kaliniederschlag, der ganz sandig fest unter absolutem Alkohol lag, sich im Vacuum binnen kurzer Zeit unter Braunfärbung zer-

setzt hatte. Es ist deswegen auch diese Fällung alkoholischer Lösungen mittelst alkoholischer Kalilösung zum Nachweis von Spuren von Harnzucker nur mit grosser Vorsicht und sehr schnell anzuwenden oder besser ganz zu vermeiden.

Besonders wichtig erscheint das Verhalten des Milchzuckers gegen Wasser und Sauerstoff zur Erklärung der bedeutenden desoxydiren Wirkung, welche der Milchzucker in der wässrigen Lösung bei 100° ausübt. Da nämlich selbst der indifferente Sauerstoff der atmosphärischen Luft von einer heissen Zuckerlösung gebunden wird, ist es erklärlich, warum eine solche heisse Lösung Kupferoxyd, Wismuthoxyd, Eisenchlorid, Ferrideyankalium u. s. w. so schnell zu reduciren vermag. Die von Gentele untersuchten Einwirkungen des Zuckers auf das Ferrideyankalium zeigen sehr schön die Zunahme der desoxydirenden Einwirkung mit der Erhöhung der Temperatur *).

Die bei der Zersetzung mit Wasser aus diesem Zucker entstehenden Produkte habe ich wegen des amorphen Zustandes, Nichtflüchtigkeit und Mangels anderer Eigenschaften, welche Garantie eines reinen Körpers gäben, nicht näher untersucht. Sie mögen wohl mit den als Glucinsäure, Apoglycinsäure, Melassinsäure beschriebenen Stoffen oder Gemengen identisch sein. Interessant ist jedoch die Uebereinstimmung des Verhaltens der Zuckerarten, Glyceride, Leim und Albuminstoffe gegen Wasser bei höheren Temperaturen. Am leichtesten scheinen die Zucker zersetzt zu werden, es folgen dann der Reihe nach die Leimstoffe, Albuminstoffe und endlich die Fette, welche letzteren bei der höchsten Temperatur erst allmäßige Zerlegung erfahren und dabei nicht wie die übrigen genannten Stoffe eine weitere Zersetzung erleiden. Die starke Einwirkung des Wassers auf die Zucker lässt es aber als durchaus nöthig erscheinen, das Abdampfen wässriger Lösungen dieser Stoffe, ebenso wie es in den Zuckersiedereien geschieht, bei niedriger Temperatur vorzunehmen und ich habe es dieser Vorsicht jetzt zu danken, dass es mir gelungen ist, rechtsdrehenden Zucker in der Cerebrospinalflüssigkeit aufzufinden, ein Nachweis, der früher auf keine Weise glückte. Bei ge-

*) Chem. Centralblatt 1859, 20. Juli 504.

wöhnlicher Temperatur, selbst bis 40°, erhalten sich reine Milchzuckerlösungen bei Abwesenheit von kohlensäuren oder Aetz-Alkalien ziemlich lange unverändert. Dagegen gehen bekanntlich diese Lösungen in Berührung mit Fermenten allmälig die Milchsäuregährung ein. Für die Alkoholgährung ist seit Thénard's Untersuchungen als unerlässliche Bedingung des Zustandekommens dieser eigenthümlichen Zerspaltung der wenigstens im Anfang gestattete Zutritt von Sauerstoff angesehen, wenn auch der weitere Verlauf dieser Gährung vom Sauerstoff unabhängig bleibt. Hinsichtlich der Milchsäuregährung sind mir keine analogen Untersuchungen bekannt und weil die Milch durch ihre Gerinnung ein so brauchbares Erkennungsmittel stattgehabter Gährung giebt, so wurden, gestützt auf diese Reaction, einige Versuche in dieser Richtung angestellt. Die Schwierigkeiten sind hier viel grösser als bei Untersuchung der Alkoholgährung. Ich versuchte auf folgendem Wege den Sauerstoffzutritt abzuhalten. Ein Trichterchen wurde der Zitze einer Ziege passend angefertigt; eine enge Glasröhre mittelst Kautchouceröhrchen mit dem unteren Ende des Trichters verbunden, die Glasröhre in ein unten geschlossenes weiteres Rohr, welches gleichfalls am freien Ende ein Kautchoucrohr trug, bis auf den Boden eingesenkt und nach Einfügung der Zitze in das Trichterchen in continuirlichem Strahle gemolken, so dass längere Zeit die Milch frei von Luftblasen über den freien Rand des weiteren Kautchoucrohres rann, dann bei fortgesetztem Melken die innere Röhre durch Senken der äusseren herausgezogen und in der oberen Milchschicht durch einen dicken Glasstab und Ligatur das Kautchoucrohr des weiteren Rohres geschlossen. Nachdem die Milch im Apparate bei gewöhnlicher Temperatur 3 Tage gestanden hatte, wurde sie in beiden Versuchen fest geronnen gefunden. Wenn nun auch die Art der Aufsammlung, welche hier angewendet wurde, bei der vollständigen Undurchsichtigkeit der Milch keine Garantie bietet, dass wirklich keine Bläschen atmosphärischer Luft mit der Milch im Apparate eingeschlossen waren, so kann doch diese unsichtbare Beimengung von Sauerstoff nur verschwindend klein sein und es wird also durch diese Versuche sehr wahrscheinlich gemacht, dass die Milchsäuregährung in der Milch unabhängig von

der Oxydation einer Fermentsubstanz beginnt. Allerdings führt dieses Resultat zu der consequenten Annahme, dass bei Stagnation der Milch in den Drüsengängen in der stagnirenden Flüssigkeit Milchsäuregährung eintreten müsse, diese Annahme hat aber an sich auch gar nichts Bedenkliches, weil durch den endosmotischen Austausch der stagnirenden Milch mit Blut und Lymphe die Gährungsproducte schnell aus der Milch verschwinden müssen. Es sind mir keine Analysen solcher Milch, welche lange Zeit in der Drüse stagnirt hat, bekannt, vielleicht möchte jedoch der von Schlossberger analysirte Fall*) wenigstens zum Theil hierher zu rechnen sein. In diesem Falle betrug der Gehalt an Zucker und Extractivstoffen zusammen nicht mehr als 0,75 pCt. neben 28,54 pCt. Fett. Normale menschliche Milch enthält nach den bisherigen allerdings in dieser Hinsicht meist sehr ungenauen Analysen nicht weniger als 3 pCt. Milchzucker. Die Milch in jenem von Schlossberger untersuchten Falle, in welchem als Erkrankung nur Hypertrophie der Drüse erwähnt ist, hatte also unter $\frac{1}{3}$ des gewöhnlichen Milchzuckergehaltes und es würde dies durchaus nicht gegen die obige Annahme sprechen, dass beim längeren Verweilen der Milch in den Drüsengängen die Milchsäuregährung eintrete. Diese Annahme bedingt aber durchaus auch das Vorhandensein von Spuren von Milchsäure in jeder Milch. Ich werde hierüber weiter unten meine Versuche mittheilen; eine Gerinnung des Caseins der stagnirenden Milch könnte nur nach dem Aufhören der Diffusion der gebildeten Säure eintreten und dieser Fall kann natürlich im Leben nicht eintreten.

Viel leichter und bestimmter als die Bedeutung des Sauerstoffes für den Beginn der Gährung ist der Einfluss dieses Gases auf die Fortsetzung derselben zu ermitteln. Auch zu diesen Versuchen wurde nur ganz frisch gemolkene Kuhmilch benutzt und zu jedem Versuche ein neuer Apparat geblasen. Die Einrichtung dieser Apparate war ziemlich dieselbe, als sie oben bei Schilderung der Versuche mit Milchzuckerlösung in höherer Temperatur beschrieben ist; die Temperatur, bei welcher die Versuche ange stellt wurden, schwankte zwischen 15° und 25°. Jeder Apparat

*) Schlossberger, Ann. d. Chem. et Pharm. 1858. Bd. 108. 64.

war zu etwa $\frac{1}{3}$ des Inhaltes mit Milch gefüllt, es wurde dann mit oder ohne vorherige Evacuation durch die Luftpumpe ein anhaltender Strom gewaschener Kohlensäure oder Wasserstoff mindestens eine halbe Stunde, zuweilen über eine Stunde hindurchgeleitet und dann bei schwachem Strome die Enden der Apparate durch Ausziehen in der Flamme geschlossen. Bei allen diesen Versuchen zeigte die Milch nach der Gasdurchleitung keine bemerkbare Veränderung, nach 2 oder 3 Tagen aber war sie geronnen. Eine Portion Milch im Glasrohre mit dem etwa gleichen Volumen atmosphärischer Luft eingeschmolzen, auf 130° schnell erhitzt, gerann, eingeschlossen erhalten, binnen einem halben Jahre nicht: Es ergiebt sich nun aus diesen Versuchen: 1) dass die Milch wahrscheinlich das Ferment, welches die Milchsäuregährung des Milchzuckers veranlasst, fertig gebildet enthält, dass dasselbe beim Erhitzen über 100° zerstört und erst durch Einwirkung des Sauerstoffes der Luft wieder erzeugt wird (es ist ja bekannt, dass abgekochte Milch nach einiger Zeit doch in milchsäure Gährung übergeht, wenn der Sauerstoffzutritt ungehindert ist). 2) Dass die einmal begonnene Milchsäuregährung in der Milch zu ihrer Fortsetzung keinen Sauerstoffzutritt erfordert.

Das Fortschreiten der Milchsäuregährung wird nach den Untersuchungen von Pelouze und Gélis durch Anwesenheit freier Säure sehr gehindert. Zur Prüfung dieser Angabe wurde 1 Litre frischer Kuhmilch in 2 Portionen getheilt und in lose verkorkte Flaschen gebracht; die eine Portion wurde mit reiner Kreide versetzt, die andere ohne diesen Zusatz gelassen, beide häufig umgeschüttelt und längere Zeit neben einander bei Sommertemperatur stehen gelassen. Diese Milch hatte frisch eine Drehung im Polarisationsapparate = + 4,25 Scalenthile gegeben; nach 11 Tagen zeigte die mit Kreide versetzte Portion weder Drehung noch Reduction des Kupferoxydes bei der Trommer'schen Probe, während die nicht neutralisierte Portion eine Drehung = + 1,7 und selbst 23 Tage später, also 5 Wochen nach Beginn des Versuches, eine Drehung = + 0,9 bewirkte. Nach diesem allerdings nicht wiederholten Versuche würde man annehmen können, dass bei

dem Gehalte der Flüssigkeit von etwa 3 pCt. freier Säure die weitere Milchsäurebildung auf ein Minimum herabgedrückt würde*). Durch den Magensaft wird der Milchzucker binnen mehrerer Tage gar nicht verändert, so wie ich es früher hinsichtlich des Rohrzuckers angegeben habe. Frischer guter Magensaft vom Hunde filtrirt bekanntlich wasserklar und man kann Gemische von Magensaft und Zuckerlösung sehr schön im polarisirten Lichte untersuchen, so dass man die Einwirkung des Secretes auf den Zucker sehr leicht in Vorlesungen demonstrieren kann, wie ich es auch

*) Es ist in der ärztlichen Praxis noch sehr beliebt, der zum Nähren der Säuglinge bestimmten Kuhmilch etwas kohlensaures Natron hinzuzufügen, wenn die Milch an sich nicht vollkommen zuverlässig ist. Die Vorstellung, welche dieser Praxis zur Basis dient, ist offenbar unrichtig. Bedarf eine Kuhmilch des kohlensauren Natron, um nicht zu gerinnen, so ist sie unbrauchbar zum Nähren der Kinder und das Hinzufügen des Soda macht sie nicht brauchbarer, denn die saure Gährung wird durch diesen Zusatz nur beschleunigt und die Kinder bekommen leicht Diarrhöe durch das eingeführte milchsäure Natron. Im Magen findet die Gerinnung der Milch doch stets statt und jemehr Alkali mit der Milch eingeführt wird, desto mehr natürlicher Magensaft wird neutralisiert. Die Säure des Magensaftes ist nach C. Schmidt's schönen Untersuchungen ohne Zweifel Salzsäure und sicherlich ist dieselbe bei der gähnungsstörenden Eigenschaft des Magensaftes, welche schon Spallanzani vor 100 Jahren richtig erkannt hat, wesentlich betheiligt. Wird aber der Magensaft durch kohlensaures oder milchsäures Alkali seiner Säure beraubt, so ist die natürliche Folge davon, dass von der Temperatur des Magens begünstigt die Milchsäure-, Buttersäure- und Essigsäuregährungen sehr schnell vor sich gehen und Pyrosis, Erbrechen hervorrufen. In dem Erbrochenen schlecht ernährter und kranker Säuglinge findet man dann jene Säuren oft in erstaunlicher Quantität. Wahrscheinlich begünstigen diese Gährungen auch die bei solchen Kindern im Munde, Rachen u. s. w. auftretenden Pilzbildungen.

Die einzige gesunde Ernährung der Säuglinge ist die mit frischer, unverzetteter Milch aus absolut reinen Gefässen. Leider sind aber die Begriffe über Reinlichkeit in den Kinderstuben sehr ungenügend und durch Vorurtheile noch vielfach beschränkt, und die Aerzte können nie zu viel thun, um diese Reinlichkeit, auf welcher der grösste Theil des physiologischen Wohlstandes der Menschheit beruht, nach Möglichkeit zu fördern. Ist nun einmal die einem Kinde gegebene Kuhmilch schlecht gewesen, so wird es ebensowenig möglich sein, durch kohlensaure Alkalien oder Aetzerden die übeln Folgen zu paralysiren; nur eine Verabreichung von verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure wird hier im Stande sein, die Gährungen zu unterdrücken und normale Magenverdauung herbeizuführen.

bereits hinsichtlich des Rohrzuckers gethan habe. Natürlich ist dabei die durch den Magensaft selbst bewirkte Linksdrehung zu berücksichtigen, welche vielleicht durch Pepsin oder Peptone bedingt selbst dann vorhanden ist, wenn der Magensaft durch Reizung der Magenwandung durch eine Fistel mit dem Glasstabe zur Secretion gebracht war, nachdem das Thier über 24 Stunden gefastet hatte. In einem Versuche war 1 Theil Magensaft von — 3,2 Drehung mit 2 Theilen einer heissbereiteten Milchzuckerlösung, die nach dem Erkalten + 18,4 drehte, gemischt. Die Beobachtung gab + 11,3, die Berechnung + 11,2 Drehung des Gemisches (alle diese Drehungen beziehen sich auf eine Flüssigkeitsschicht von 100 Mm.). Nach 22, dann nach 46 Stunden und einige Tage später zeigte das Gemisch noch immer + 11,2 Drehung und blieb auch dann noch wochenlang klar wasserhell, wurde aber nicht weiter untersucht. Auch nach dem Versetzen mit etwas Milch, frischer oder saurer bleibt der Milchzucker erhalten, doch nur bei nicht zu geringer Beimischung von Magensaft. Geringe Mengen dieses Secretes scheinen milchsäure und buttersäure Gährungen nicht aufzuhalten. Es wurde diese Untersuchung jetzt nicht fortgesetzt, weil ich von meinem Freunde Schottin erfuhr, dass er diesen Gegenstand jetzt verfolgt.

Zur Entscheidung der Frage, ob der Milchzucker direct in Milchsäure zerfällt bei seiner Gährung oder ob noch ein anderer Zucker analog der Veränderung des Rohrzuckers bei der Alkoholgährung gebildet würde, wurde eine grössere Portion Milch, welche bereits 11 Tage gestanden hatte, mit grossem Ueberschusse von 80 procentigem Weingeist gefällt, die Flüssigkeit abfiltrirt, bei mässiger Temperatur über dem Wasserbade zum dünnen Syrup verdunstet und der Rückstand mit absolutem Alkohol gefällt. Es wurde hierbei eine reichliche Krystallisation von reinem Milchzucker erhalten und der abgegossene Alkohol enthielt nur geringe Menge Kupferoxyd reducirender Substanz und gab dem entsprechend beim Verdunsten noch eine kleine Portion Milchzuckerkrystalle im Milchsäuresyrup.

Lippold hat durch zahlreiche Untersuchungen *) nachgewie-

*) Journ. f. pract. Chemie von Erdmann und Werther, 1859.

sen, dass bei der Milchsäuregährung neben der Milchsäure stets etwas Alkohol und Kohlensäure gebildet wird. Diese Kohlensäureentwicklung ist von Wichtigkeit für die Beurtheilung des weiter unten mitzutheilenden Verhaltens der Milch gegen atmosphärische Luft und ich werde bei Behandlung des letzteren Gegenstandes die in dieser Richtung von mir angestellten Versuche mittheilen. Pasteur*) hat angegeben, es fände Wasserstoffentwickelung bei der Milchsäuregährung statt; es ist mir nicht gelungen, mittelst Palladiumchlorür Spuren davon früher nachzuweisen, als bis die Buttersäurebildung deutlich zu erkennen war, entsprechend den älteren Untersuchungen. Die Buttersäuregährung scheint aber erst ziemlich spät der Milchsäuregährung zu folgen und in den ersten 4 bis 6 Tagen habe ich keine Buttersäure nachweisen können.

III. Die Extractivstoffe der Milch.

Ueber die Extractivstoffe der Milch haben die bisher publirten Untersuchungen sehr wenig Bestimmtes ergeben, selbst über die Säure, welcher frische Milch so häufig ihre saure Reaction verdankt, finden sich noch sehr ungenaue Angaben. Berzelius hatte angegeben **) die saure Reaction frischer Milch, welche er als die herrschende betrachtete, röhre von freier Milchsäure her, diese mache den Alkoholextract der Milch sauer. Lehmann***) hielt es noch im Jahre 1858 für möglich, dass die saure Reaction, welche die Milch unter Umständen zeige, von Milchsäure herrühre, jetzt †) giebt er an, gesunde Milch enthalte nie Milchsäure, und die saure Reaction möge in vielen Fällen von saurem phosphorsauren Natron herrühren. Die Untersuchungen von Pétit, d'Arcet, Moleschott und besonders von Schlossberger haben dargethan, dass die Milch der Kühe und vieler anderer Säugetiere schon beim Melken so häufig saure Reaction bei sonst guter Beschaffenheit der Milch zeigt, dass man diese Reaction nicht als etwas Pathologisches ansehen könne. Dass die Milch ihre Reaction

*) Pasteur, Annales de Chim. et de Phys. Ser. III. T. II. 410.

**) Berzelius, Lehrbuch 1831. Uebersetzung von Wöhler. IV. 576.

***) Gmelin, Handbuch. 4. Aufl. VIII. 264.

†) Lehmann, Handb. der physiol. Chemie. 2. Aufl. 1859. S. 60 und 242.

binnen einer Stunde ändere, habe ich nie gefunden; es sind vielmehr mehrere Stunden erforderlich unter den günstigsten Bedingungen, um eine bemerkbare Säuerung hervorzurufen. Zur Untersuchung der freien Säure frischer Kuhmilch wurden 400 Ccm. derselben eine halbe Stunde nach dem Melken mit überschüssigem kalten Alkohol übergossen, durch einander gerührt, filtrirt, das Filtrat bei mässiger Wärme auf dem Wasserbade in mehren flachen Schalen auf ein kleines Volumen verdunstet, der Rückstand mit Aether unter häufigem Umschütteln stehen gelassen. Der rein abgegossene Aetherextract hinterliess beim Verdunsten einen scharf sauer reagirenden syrupösen Rückstand, der neutralisiert gegen salpetersaures Silberoxyd und Chlorbarium, so wenig als mit Magnesialösung die Reactionen der Phosphorsäure gab. Kohlensaurer Kalk zeigte damit lebhaftes Aufbrausen und es bildete sich ein in Alkohol lösliches Kalksalz, welches beim Verdunsten die Krystallaggregation des milchsauren Kalkes zeigte, beim Erhitzen auf Platinblech verkohlte und kohlensaure Kalk beim Glühen zurückliess. Die erhaltene, nach Anstellung dieser Reactionen noch übrig bleibende Quantität des Kalksalzes war viel zu gering zu einer Aequivalentbestimmung. Dagegen ist so viel mit Sicherheit aus den Reactionen zu entnehmen, dass weder freie Phosphorsäure noch saures phosphorsaures Alkali hier die saure Reaction veranlasst hatte, sondern eine organische, nach dem Geruche beim Verbrennen zu schliessen stickstoffreie Säure, welche in den untersuchten Eigenschaften von der Milchsäure nicht abweicht. Die Angabe von Berzelius wird somit weder auf einem Irrthum beruhen, noch auf Untersuchung bereits zersetzer Milch fussen. Harnstoff, welchen Picard in der Milch gefunden haben will, Buttersäure und Ammoniak habe ich in der frischen Milch vergebens gesucht. Die Verdunstung des sauren kalt aus der nicht abgedampften Milch bereiteten Alkoholextractes wurde zur Untersuchung auf diese Stoffe bei gewöhnlicher Temperatur in grossen Glasschalen mit flachem Boden vorgenommen; sie war in einigen Stunden beendet; der Rückstand mechanisch möglichst gesammelt mit viel Aether behandelt, der Rückstand des Aetherextractes in der gewöhnlichen Weise mit

Salpetersäure, Phosphormolybdänsäure u. s. w. geprüft. Die Angabe von Berzelius, dass die Milch einen Alkoholextractrückstand hinterlasse ähnlich dem des Fleisches, fand ich vollkommen bestätigt, doch gelang es mir nicht, daraus nach möglichster Entfernung des Milchzuckers Krystalle anderer organischer Körper zu erhalten. Der syrupöse Rückstand bräunt sich beim Abdampfen sehr leicht, giebt in wässriger Lösung Niederschläge mit neutralem, mit basisch-essigsaurer Bleioxyd und einen dritten darauf nach Zusatz von Aetzammoniak, welche alle organische, die beiden ersteren auch stickstoffhaltige Körper enthalten. In der frischen Milch ist die Quantität dieser Stoffe sehr gering, sie vermehrt sich aber bedeutend beim Stehen der Milch an der Luft; es ist bekannt, dass sich hierbei Leucin bildet. Auch aus soleher zersetzer Milch erhält man einen sich sehr leicht bräunenden Alkoholextractrückstand; das Leucin scheidet sich aus dem Syrup sehr schwer krystallinisch ab und scheint vor der Krystallisation überhaupt in einer andern Modification oder in einer Verbindung mit andern Stoffen zu existiren.

Als eine Probe einer Portion Milch, welche mehrere Wochen bei ziemlich hoher Sommertemperatur gestanden hatte, behufs der Bestimmung des noch restirenden Milchzuckers mit basisch-essigsaurer Bleioxyde gefällt und das Filtrat im Polarisationsapparate untersucht wurde, zeigte sich eine unverkennbare Linksdrehung = 0,8 der Venzke'schen Scala. Die übrige Milch wurde mit kaltem Alkohol gefällt, das Extract bei niedriger Temperatur verdunstet, der Rückstand wieder in absolutem Alkohol aufgenommen und im Polarisationsapparate geprüft zeigte sehr bedeutende Linksdrehung (Kupferoxyd wurde dadurch in der wässrigen Lösung nicht reducirt). Es bildeten sich nach dem freiwilligen Verdunsten der Lösung viel Leucinkristalle, die noch zurückbleibende Mutterlauge zeigte nur viel geringere und das krystallisierte Leucin in Alkohol gelöst gar keine Circumpolarisationserscheinungen. Die Mutterlauge wurde im Vacuum über Schwefelsäure verdunstet und getrocknet. Die Stickstoffbestimmung dieser ausserordentlich hygroskopischen Substanz ergab 0,3455 Grm. Platin aus 0,423 Grm. Substanz; der Stickstoffgehalt 11,56 pCt. ist etwas grösser als der berechnete des

Leucin, welcher 10,69 pCt. beträgt. Es ist daher anzunehmen, dass in diesem Mutterlaugenrückstand noch ein stickstoffreicherer Körper in vielleicht geringer Menge enthalten sei; die Circumpolarisationskraft der Flüssigkeit hatte aber beim Auskrystallisiren des Leucin dergestalt abgenommen, dass ich nicht umhin kann, einer Umwandlung dieses Stoffes vorläufig diese Wirkung beizumessen.

IV. Die Gase der Milch.

Untersuchungen über die Gase der Milch sind von Lehmann und Vogel angestellt; beide Chemiker scheinen jedoch keine genaueren Messungen angestellt zu haben und ausserdem widersprechen sich ihre Angaben geradezu. Die Hauptschwierigkeit dieser Untersuchung liegt natürlich in der Aufgabe, die Milch in der Weise aufzufangen, dass sie nicht mit atmosphärischer Luft in Berührung kommt, und es ist mir dies so häufig missglückt, dass ich es endlich aufgab grössere Portionen der Untersuchung zu unterwerfen. Ich hatte mich zuerst der folgenden Methode zum Auffangen bedient. Die Zitze der Ziege wurde in ein passendes Trichterchen eingefügt, dessen unteres Ende mit einem langen, engen Kautschukrohre versehen war. In einem Kolben von 240 Cem. Inhalt wurde das Rohr bis auf den Boden hineingelegt, unter möglichster Abhaltung der Luft gemolken, durch die Milch die atmosphärische Luft aus dem Kolben ausgetrieben, noch einige Zeit die Milch über die Kolbenmündung überfliessen lassen und dabei allmälig das Kautschukrohr herausgezogen. Der Kolben trug ein Stück Kautschukrohr an seiner Mündung; dies wurde durch einen dicken Glasstab in der Milch geschlossen, welche im Rohre stand, eine Ligatur um das Rohr gelegt und nun das abgeschlossene Quantum so schnell als möglich in dem Bunsen-Meyer'schen Apparate*) durch Auskochen von Gasen befreit. Es wurde dabei eine Meyer'sche Klemme unter dem Glasstabe um den Kautschukschlauch des Kolben gelegt, der Glasstab herausgenommen, die Kugelröhre mit dem an beiden Enden ausgezogenen Glasrohre angefügt und dann in folgender Weise operirt. Sowohl die Kugelröhre

*) Bunsen, Gasometrische Methoden. p. 18. L. Meyer, Die Gase des Blutes. Dissert.

als auch die obere zum Aufsammeln der Gase dienende Röhre wurden vollständig mit destillirtem Wasser gefüllt; der Apparat in der von L. Meyer genau beschriebenen Weise schräg gelagert, aber abweichend von Meyer's Beschreibung das obere Rohr wieder schräg nach abwärts gekehrt und mit dem terminalen Kautchoukröhrchen in eine Schale halb mit Wasser gefüllt, bis auf deren Boden eingetaucht; durch Erhitzen des Wassers in dem Kugelrohr wurde dann das Wasser aus dem oberen Rohre ausgetrieben, noch einige Zeit Dampf in das Wasser des Schälchen ausströmen gelassen, mit dem Finger das Kautchoukröhrchen unter dem Wasser schnell geschlossen, die Flamme entfernt und nun allmälig dem Wasser das Zurücktreten in die Röhren gestattet; zeigte sich hierbei noch ein Luftbläschen, so wurde noch einige Zeit ausgekocht, schliesslich unter Wasser das terminale Röhrchen mit einer Klemme plötzlich geschlossen, das evakuirte Rohr dann in eine Linie mit dem Kolben und der Kugelröhre gelegt und nun nach den von Meyer und Bunsen gegebenen Vorschriften weiter verfahren, die Erwärmung der Milch dabei nur bis 50° im Wasserbade gesteigert, das Kochen jedoch lange Zeit fortgesetzt. In dem obern Rohre wurde das Gasgemenge nach Oeffnung eines Endes unter Quecksilber gemessen, in ein Absorptionsrohr übergefüllt und mit Aetzkali und Pyrogallussaurem Kali in Kugeln, Kohlensäure und Sauerstoff bestimmt. Wie ich oben bereits erwähnte, missglückten die Versuche dadurch, dass die nach obiger Methode gesammelte grosse Milchportion doch nicht ganz frei von atmosphärischer Luft zu erhalten war. Die am besten gelungene Analyse gab folgende Werthe:

Beobachtet

	Gasvol.	Temperatur	Druck in M.	Gasvol. bei 0° und 1 M. Dr.
Beginn des Versuchs	181,89	23°,3	0,5195	87,14
Nach CO ₂ Absorption	161,56	23°,6	0,5328	79,29
Nach OAbsorption .	144,27	21°,8	0,5291	70,86

Hier nach würde die procentische Zusammensetzung des erhaltenen Gasgemenges sein:

$$\text{Kohlensäure} = 9,00 \text{ pCt.}$$

$$\text{Sauerstoff} = 9,57 -$$

$$\text{Stickstoff} = 81,43 -$$

Es hatten 244 Vol. Milch bei 0° 7,8 Vol. oder 3,2 pCt. oder bei 38° 3,65 pCt. Gasgemenge geliefert.

Alle einzelnen nach dieser Methode angestellten Versuche stimmten hinsichtlich des Gehaltes der Milch an Gasen in Summa ziemlich überein, dagegen ergab sich die procentische Zusammensetzung als sehr verschieden; da nun auch der hohe Sauerstoff- und Stickstoffgehalt zu auffallend erschien, wurde die Ermittelung des Gasvolumen der obigen Gase in der Milch nach einer andern Methode versucht.

Bereits vor 5 Jahren habe ich einen Apparat construirt, den ich zur Befreiung der Gase aus dem Blute verwendet habe; ich bin noch bis jetzt verhindert worden, die beabsichtigten Untersuchungen über das Blut damit auszuführen und habe daher auch über diesen Apparat bis jetzt nichts veröffentlicht, obwohl ich ihn zu Vorlesungsversuchen bereits seit jener Zeit verwendet habe. Eine genauere Beschreibung desselben scheint mir hier nicht am Orte, da die Gase der Milch offenbar kein hohes Interesse bieten und die Versuche, welche mit dieser Flüssigkeit angestellt wurden, nicht zahlreich sind. Der Apparat besteht aus einer Glasröhre von 0,9 M. Länge und einer von 0,3 M. Länge, welche durch die Fassung eines Stahlhahns mit einander (die eine als gerade Verlängerung der andern) verbunden, an ihren freien Enden Stahlhähne tragen und vertical gestellt sind; die längere Röhre unten mit dem untern Ende in ein Näpfchen eintauchend, die kürzere oben eine gusseiserne im Boden durchbohrte und hier mit der Röhre communicirende Schale tragend. Am obern Ende der langen Röhre ist seitlich ein kurzes Röhrchen angesetzt, an welches mittelst Kautchoukröhrchen Apparate angefügt werden können, welche die zu evakuirenden Flüssigkeiten enthalten. Der ganze Apparat wird mit Quecksilber gefüllt; wird dann der unterste Hahn geöffnet, so sinkt das Quecksilber entsprechend dem Barometerstande, jedenfalls aber viel tiefer, als bis an das seitlich angesetzte kleine Röhrchen. Der innere Raum der kurzen obern Röhre ist der grösste Theil des Vacuum und kann durch den mittleren Hahn abgeschlossen und durch Oeffnen des oberen Hahns wieder mit Quecksilber aus der gusseisernen Schale gefüllt werden, während

die etwa enthaltenen Gase in ein Rohr aufsteigen, welches mit Quecksilber gefüllt über die Durchbohrung im Boden der Schale gesetzt ist. Es ist also im Ganzen dieser Apparat eine Luftpumpe, scheinbar ohne schädlichen Raum, bei welcher das Gewicht des Quecksilbers das Auspumpen ausführt. Man kann das Auspumpen durch Abschliessen des oberen Rohres, Füllen mit Quecksilber, Schliessen des oberen und Oeffnen des unteren Hahnes so oft wiederholen als man will, und den dann resultirenden Stand des oberen Quecksilberniveaus über dem unteren (in dem Näpfchen unter dem Apparate) an einer Stahlscalा ablesen.

Zu den Versuchen mit diesem Apparate wurde die Milch in folgender Weise aufgefangen: die Zitze der Ziege befand sich in einem engen Trichterchen; mittelst eines Kautchoukröhrchen war davon ein ungleichschenkliges mit den Enden nach oben gerichtetes Uförmiges Rohr mit dem kurzen und sehr engen Schenkel befestigt. An dem viel weiteren und längeren anderen Schenkel waren 3 Kugeln zur Vergrösserung des Rauminhaltes ausgeblasen; das in eine enge, lange Spitze auslaufende freie Ende dieses Schenkels war mit einem Kautchoukröhrchen versehen. Es wurde bei verticaler Stellung des langen Schenkels gemolken, bis mindestens das vierfache Volumen des Inhaltes vom Apparate aus dem freien Ende ausgeflossen war, dann zuerst an diesem, endlich am kurzen Schenkel das Kautchoukröhrchen mittelst einer Klemme geschlossen, das Trichterchen entfernt und das Kautchoukröhrchen des kurzen Schenkels mit dem obigen Quecksilberapparate verbunden. Nachdem möglichstes Vacuum in dem Apparate hergestellt und der Quecksilberstand notirt war, wurde die Klemme am kurzen Schenkel sehr vorsichtig geöffnet. Die Milch geräth in so heftiges Kochen, dass es nicht möglich ist, das Ueberspritzen einiger Tropfen in den Raum der langen Röhre zu verhindern, da jedoch dies Rohr 1 Centimeter weit ist, so kann dies die Bewegung des Quecksilbers nicht wesentlich hindern, Quecksilberemulsion bildet sich beim weiteren Auspumpen nicht und das spec. Gewicht der Milch wurde bestimmt. Die in das Vacuum übergetretene Luft wurde nach und nach in einem engen Absorptionsrohre oben gesammelt.

Es gaben im dritten Versuche 402 Vol. Milch 9,32 Vol. trockenes Gasgemenge bei 0° und 1 M. Druck. Im Apparate blieb bei einem corrigirten Barometerstande von 0,7627 M. unter Zurechnung der Wasserdampfspannung bei der Temperatur von 19°,6 ein Druck von 0,0080 M. Hiernach befand sich in dem 370 Vol. betragenden Raume des Vacuum noch 2,76 Vol. Gas von 0° und 1 M. Druck. Im Ganzen wurden also erhalten 12,08 Vol. Gasgemenge bei 0° oder 13,76 Vol. oder 3,42 pCt. Gasgemenge bei 38°. Die Analyse des aufgefangenen Gases ergab:

Beobachtet

	Gasvol.	Temperatur	Druck	Gasvol. bei 0° und 1 M. Dr.
Beginn des Versuchs	21,5	21°,6	0,4671	9,32
Nach CO ² Absorption	9,5	21°,3	0,4738	4,18
Nach OAbsorption .	8,5	22°,5	0,4699	3,78

100 Vol. Gasgemenge enthielten sonach:

Kohlensäure = 55,15 Vol.

Sauerstoff = 4,29 -

Stickstoff = 40,56 -

Der Unterschied zwischen diesem Ergebniss und dem der oben mitgetheilten Analyse ist sehr auffallend; ohne Zweifel ist jedoch dieser letzte Versuch am besten von allen gelungen; ich glaube aber auch die gefundene Spur Sauerstoff dieser letzten Analyse und eine entsprechende Quantität Stickstoff als Verunreinigung durch atmosphärische Luft ansehen zu dürfen. Nicht allein die mitgetheilten, sondern auch verschiedene nur theilweise glückte Versuche zeigten mir ganz entschieden, dass die Milch nur sehr wenig, etwa 3 Volumenprocent, Gase, auch wenig Kohlensäure enthält und aus dieser letzten Analyse ist ersichtlich, dass wenn Sauerstoff in der Milch wirklich enthalten ist, seine Quantität höchst gering sein muss, dass aber wahrscheinlich gar kein Sauerstoff sich darin absorbirt vorfindet, sondern nur etwas Kohlensäure und ein noch geringeres Vol. Stickstoff. Da diese Aufsammlungsmethoden der Milch nicht die erforderliche Garantie boten, dass wirklich keine atmosphärische Luft in die Milch gelangt sei, so wurden diese Untersuchungen nicht weiter verfolgt.

Die zu den Versuchen benutzte Ziegenmilch reagirte stets deutlich alkalisch.

V. Verhalten der Albuminstoffe in der Milch gegen atmosphärische Luft; Bildung von Fett.

Frische Milch ruhig stehen gelassen, sondert sich allmälig in Rahm und fettarme Milch, indem ein Theil der Milchkügelchen sich an die Oberfläche erhebt, während ein anderer Theil der Kügelchen stets suspendirt bleibt. Es deutet dies verschiedene Verhalten offenbar auf eine Verschiedenheit in den Milchkügelchen selbst. Dass das Innere der Milchkügelchen aus Fett besteht, bezweifelt Niemand und dass an der Oberfläche desselben sich noch eine aus Albuminstoffen gebildete Haut befindet, ist von E. Mitscherlich bekanntlich durch ein einfaches, schlagendes Experiment gezeigt worden. Das Verhalten gegen Alkali und Aether unterscheidet die Milchkügelchen des Rahmes und der abgerahmten Milch nicht. Piazza hat kürzlich Bedenken gegen die Annahme einer Hülle der Milchkügelchen erhoben, die um so weniger gerechtfertigt erscheinen, als man überall an den Berührungsflächen zwischen Fetten und natürlichen Lösungen von Albuminstoffen sofort die Bildung eines Häutchen nachweisen kann, wenn auch die Dicke aller dieser Häutchen mikroskopisch unmessbar erscheint.

Es ist eine allgemeine Erfahrung, dass Niederschläge, alles Uebrige gleichgesetzt, sich um so langsamer in den Flüssigkeiten zu Boden senken, je feiner ihre Zertheilung ist, dass ferner ebenso Emulsionen sich um so länger gleichförmig erhalten, je feiner die Vertheilung des Fettes ist; es ist auch diese Erfahrung ganz im Einklange mit den Gesetzen des Falles der Körper in Flüssigkeiten, weil die Geschwindigkeit im geraden Verhältnisse der Quadratwurzeln aus den Massen und im umgekehrten Verhältnisse der Wurzel aus den Widerstandsflächen steht, beim Wachsen runder Körper aber die Massen schneller wachsen als die Widerstandsflächen. Die Geschwindigkeit könnte aber bei der Bewegung dieser Theilchen erst bei unendlicher Feinheit der Zertheilung $= 0$ werden. Sind also die Milchkügelchen in ihrem spec. Gewichte von dem Milchserum verschieden, so müsste das Milchserum über kurz oder lang

sich völlig klären, da ja die Kückelchen nicht unendlich klein sind; dies geschieht bei gekochter Milch binnen $\frac{1}{2}$ Jahre nicht, also wohl überhaupt nie und es erscheint hiernach der Schluss gerechtfertigt, dass im Falle der Abwesenheit von Strömungen in der Flüssigkeit (und diese lassen sich wohl auf ein Minimum herabdrücken) das spec. Gewicht der suspendirt bleibenden Körpchen gleich dem der Flüssigkeit ist. Bei der Bildung des Rahmes steigen offenbar die grossen Milchkückelchen zur Oberfläche auf, auch mehrere mögen zusammenfliessen, die kleinen bleiben zum grossen Theil suspendirt. Diese Verschiedenheit kann nur daraus erklärt werden, dass die Milchkückelchen verschiedenes spec. Gewicht haben oder vielmehr, dass sie mindestens 2 verschiedenen schweren Stoffe in verschiedenen Verhältnissen enthalten. Die Dicke der Hülle der Kückelchen kann als abhängig von der Masse des Fettes im Kückelchen gedacht werden, oder man muss annehmen, dass die Oberfläche des Fettes allein wirkt und eine Fernwirkung gar nicht stattfindet (Beides kommt nahezu auf dasselbe heraus, da die Anziehung doch mit der Entfernung schnell sinken muss), nur diese beiden Fälle sind möglich. In beiden Fällen muss das spec. Gewicht der kleinen Milchkückelchen grösser sein, als das der grösseren, und bei einer bestimmten Grösse wird es dem Milchserum gleich sein, unter der Voraussetzung nämlich, dass das Fett geringeres, die albuminöse Hüllsubstanz grösseres spec. Gewicht hat als das Milchserum, was wohl nicht bezweifelt werden kann.

Da die Milchkückelchen weder Wasser noch Milchzucker enthalten, so erhält man bei den Milchanalysen an diesen Stoffen einen Maassstab für die im Milchserum enthaltenen Stoffe. Der Rahm enthält weniger Milchzucker und Wasser als die Milch, aus welcher er gewonnen ist. Ich versuchte nun durch Vergleichung der Zusammensetzung der Milch und des aus ihr gewonnenen Rahmes das Gewicht der Albuminstoffe zu ermitteln, welches als Hülle desjenigen Gewichtes Milchkückelchen im Rahme enthalten war, um welches der Rahm (auf gleiches Volumen bezogen) die Milch übertraf. Drei in dieser Absicht angestellte Untersuchungen ergaben folgende Werthe:

I.

	100 Ccm. Kuhmilch enthielten:	100 Ccm. Rahm derselben nach 8 Stunden Stehen enthielten:
Fette . . . =	3,108 Grm.	8,172 Grm.
Alkoholextract =	3,046 -	4,354 -
Milchzucker =	3,240 -	3,024 -
Albuminstoffe =	6,179 -	4,239 -
Feste Stoffe =	12,333 -	16,765 -

II.

Fette . . . =	2,885 -	10,844 -
Alkoholextract =	4,363 -	4,435 -
Milchzucker =	4,176 -	3,744 -
Albuminstoffe =	5,275 -	4,296 -
Feste Stoffe =	12,527 -	19,575 -

III.

Fette . . . =	3,123 -	9,763 -
Alkoholextract =	3,359 -	3,715 -
Albuminstoffe =	5,778 -	4,161 -
Feste Stoffe =	12,260 -	17,639 -

Der Milchzuckergehalt wurde in diesen Milch- und Rahmsorten durch den Polarisationsapparat, die übrigen Stoffe nach Haidlen's Verfahren bestimmt.

Die Vergleichung der für die Milch und für den Rahm gefundenen Werthe ergiebt mehrere höchst auffallende Verhältnisse, besonders aber zeigt sich, dass der Rahm nicht so viel Albuminstoffe enthält, als dem Wasser- oder Milchzuckergehalte selbst unter der Annahme entsprechen würde, dass die Albuminstoffe allein in der Lösung nicht in den Milchkügelchen enthalten wären. Dies Resultat kann durch 2 Ursachen bedingt sein 1) dass die Analysen nicht richtig sind, 2) dass bei der Bildung des Rahmes ein Theil der Albuminstoffe in andere, flüchtige oder wenigstens in Alkohol oder Aether lösliche Stoffe umgewandelt würde. Obwohl ich durch zahlreiche Untersuchungen die Ueberzeugung gewonnen habe, dass auch die Haidlen'sche Bestimmungsmethode bei allen ihren Vorsätzen vor anderen Methoden und bei schärfster Beobachtung aller Vorsichtsmaassregeln nicht allzugenaue Resultate liefert, so spricht

doch der Umstand gegen die Fehlerhaftigkeit der Analysen, dass alle 3 Analysen so vollständige Uebereinstimmung der Resultate zeigen, so dass nicht allein in allen 3 Milchsorten der Rahm zu wenig Albuminstoffe, sondern auch trotz geringerem Milchzuckergehalt zu viel Alkoholextractivstoffe enthielt. Die Milchsäuregärung an sich von höchst unbedeutendem Effect in der kurzen Zeit, welche die Milch zur Bildung des Rahmes stehen gelassen wurde, konnte nichts an diesen Analysen ändern als den Milchzuckergehalt, wenn aber dieser im Rahme vermindert war, so würden auch die Albuminstoffe um so mehr sich zerlegt haben müssen, um das erhaltene Resultat zu erklären. Die Ursache der Veränderung musste somit in anderen Prozessen liegen und es erschien zunächst von Wichtigkeit, den Einfluss der atmosphärischen Luft oder des Sauerstoffes auf die Milch zu untersuchen. In der Literatur habe ich keine Andeutungen hierüber gefunden. Berzelius*) sagt, der Sauerstoff sei ohne Einfluss auf die mechanische Abscheidung der Butter aus dem Rahme und nach den Versuchen von Macaire Prinsep werde dabei kein Sauerstoff aus der Luft aufgenommen. Diese Angabe berührt nur die Gewinnung der Butter.

Die folgenden Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass eine Portion ganz frischer Milch in einem kleinen Bunsenschen Gasometer oder, da ich der Sicherheit der Korken und Kautschukröhren nicht hinlänglich traute, in fast ebenso gestalteten, aber vor dem Gebläse vollkommen aus Glas gefertigten Apparaten mit atmosphärischer Luft oder Sauerstoff eine bestimmte Zeit bei gewöhnlicher Temperatur über Quecksilber eingeschlossen stehen gelassen wurde. Nach Ablauf dieser Zeit wurde eine Portion des Gasgemenges aus dem Apparate in ein Absorptionsrohr übergefüllt und so, wie oben bei den beschriebenen Gasanalysen angegeben ist, untersucht. Die Milchportionen waren in diesen Apparaten durch Evacuiren und Durchsaugen von atmosphärischer Luft mittelst der Luftpumpe vor Beginn des Versuches von den absorbirten Gasen befreit. In der folgenden Tabelle bezeichnen A die abgelesenen Werthe bei Beginn der mit römischen Ziffern bezeichneten Versuche, B nach Absorption der Kohlensäure, C die Ablesungen

*) a. a. O. IV. 551.

nach Absorption des Sauerstoffs und Trocknung mit Kalikugel. Bei der Berechnung wurde das Gasgemenge als mit Wasserdampf gesättigt angesehen. In den 4 ersten Versuchen blieben Milch und Luft 24 Stunden, in den 5ten, 6ten und 7ten Versuche 96 Stunden in Berührung. Im 8ten Versuche war Milch und Sauerstoff (aus chlorsaurem Kali bereitet) 42 Stunden in Berührung gelassen. Die Berührungsfläche betrug beim 1sten Versuche 85 \square Cm., beim 2ten bis 6ten Versuche 51,55 \square Cm., beim 7ten 4,91 \square Cm. beim 8ten Versuche wurde sie nicht gemessen:

Tab. I.

Beobachtet

		Gasvol.	Temperatur	Druck	Gasvol. bei 0° und 1 M. Druck
I.	A	219,5	20°,0	0,6680 M.	136,6
	B	201,5	18°,2	0,6795 -	128,3
	C	181,5	19°,0	0,6516 -	110,5
II.	A	272	19°,3	0,7310 -	185,7
	B	238	15°,0	0,7138 -	161,0
	C	226	16°,7	0,6828 -	145,4
III.	A	265,5	19°,0	0,7054 -	175,1
	B	229,0	20°,0	0,6897 -	147,1
	C	211,0	16°,0	0,6641 -	132,4
IV.	A	286,0	17°,0	0,7408 -	199,4
	B	258,0	18°,8	0,7360 -	177,6
	C	231,5	18°,9	0,7037 -	152,4
V.	A	283	17°	0,7465 -	198,9
	B	198	16°	0,6811 -	127,4
	C	199	12°	0,6698 -	127,6
VI.	A	280	21°,0	0,7285 -	189,4
	B	204	21°,0	0,6696 -	126,8
	C	204	23°,7	0,6773 -	127,1
VII.	A	275,0	19°,6	0,7243 -	185,8
	B	211,5	16°,9	0,6662 -	132,7
	C	200,0	14°,2	0,6612 -	125,7
VIII.	A	152,0	25°,0	0,5875 -	81,8
	B	43,8	23°,8	0,5049 -	20,4
	C	8,0	23°,8	0,4694 -	3,5

Aus diesen Bestimmungen ergiebt sich folgende procentische Zusammensetzung der in den einzelnen Versuchen gefundenen Gasgegenen.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Kohlensäure	6,08	13,30	15,99	10,94	35,95	33,05	28,58	75,06
Sauerstoff	13,03	8,40	8,39	12,64	0,00	0,00	3,76	20,66
Stickstoff	80,89	78,30	75,62	76,42	64,05	66,95	67,66	4,28

Die Milch und Luftvolumina, welche bei diesen Versuchen auf einander in Einwirkung gebracht waren, betragen:

	I	II	III	IV	V	VI	VII
Milchvol.	500	100	150	140	140	150	185
Luftvol.	588	228	178	185	156	175	289

Bei den meisten dieser Versuche war Barometer- und Thermometerstand zu Anfang und Ende aufgezeichnet, da aber die ersten Versuche in Apparaten angestellt sind, welche oben durch Kautchoukröhrchen und Ligatur geschlossen waren, so lege ich auf ihre Resultate rücksichtlich der Volumenänderung der Luft keinen Werth, obwohl bei allen sich eine, wenn auch zuweilen sehr kleine, Zunahme während des Versuches zu erkennen gab; die folgenden beiden Versuche sind in vollkommen gläsernen, oben zugeschmolzenen Apparaten angestellt. In den folgenden Werthen ist die Milchsäule auf Quecksilber hinsichtlich des Druckes berechnet, die Luft als mit Wasserdampf gesättigt angesehen.

	Milchvol.	Gasvol.	Temper.	Druck	Gasvol. bei 0° und 1 M. Druck
VII. Anfang des Versuchs	185	289	17°	0,7482 M.	203,5
Nach 96 Stunden	—	298	19°	0,8261 -	230,2
IX. Anfangs des Versuchs	80	167	16°,5	0,6863 -	108,1
Nach 96 Stunden	—	176	22°,0	0,6983 -	113,7

Aus diesen Versuchen ergiebt sich:

1) dass frische Kuhmilch in Berührung mit atmosphärischer Luft Sauerstoff aufnimmt und Kohlensäure abgibt;

2) dass das Volumen der ausgeschiedenen Kohlensäure grösser ist als das des aufgenommenen Sauerstoffs;

3) dass dieser Prozess bei gewöhnlicher Temperatur schon binnen der ersten 24 Stunden sehr lebhaft vor sich geht, und die Milch beim längeren Stehen mit einem Volumen Luft, welches grösser ist, als das der Milch, binnens 3 bis 4 Tagen schon den ganzen Sauerstoff aus dieser Luft aufzunehmen vermag.

4) Aus dem Versuche VIII geht hervor, dass mit ziemlich reinem Sauerstoffgase diese Aufnahme von Sauerstoff und Abgabe der Kohlensäure aus der Milch noch energischer vor sich geht als mit atmosphärischer Luft; da das Sauerstoffvolumen auch in diesem Versuche viel grösser war als das der Milch.

5) In den Versuchen V—VII hat sich ein sehr geringer Prozentgehalt des erhaltenen Gasgemenges an Stickstoff ergeben. Berechnet man das im Versuche VII eingebrachte Stickstoffvolumen und vergleicht es mit dem am Ende des Versuches wiedergefundenen, so findet sich ein Deficit von 4 bis 5 Vol. Stickstoff. Da jedoch nur ein Versuch eine derartige Berechnung sicher gestattet, so würde zur Sicherstellung einer derartigen Stickstoffabsorption noch mehrfache Wiederholung des Versuches erforderlich sein. Am ersten Tage wurde in den 4 ersten Versuchen keine erhebliche Aenderung des Stickstoffvolumens gefunden.

Aus der beobachteten Entwicklung von Kohlensäure aus der Milch ist eine entsprechende Abnahme der Summe der festen Stoffe der Milch zu schliessen und da ein Volumen Kohlensäure entwickelt wird, welches grösser ist als das des aufgenommenen Sauerstoffes, ergiebt sich die gleichzeitige Bildung sauerstoffärmerer und wasserstoffreicherer Körper in der Milch. Beide Schlüsse erscheinen unzweifelhaft, doch ist rücksichtlich des zweiten Schlusses noch zu erwähnen, dass die untersuchten frischen Milchportionen bleibende saure Reaction hatten, somit kohlensaures Alkali nicht enthalten konnten; die abgegebene Kohlensäure konnte somit nur den complicirteren organischen Stoffen entlehnt sein. Es könnte hier zunächst der Milchzucker in Betracht gezogen werden, weil es kürzlich von Lippold erwiesen ist, dass bei der Milchsäuregährung stets etwas Alkohol und Kohlensäure gebildet wird. Diese Zersetzung geht jedoch so langsam vor sich, dass nicht daran zu denken ist, in dieser Zersetzung die Ursache der überschüssigen

Kohlensäureentwickelung zu finden. Eine Portion einer Milchzuckerlösung von 20 pCt. Milchzuckergehalt wurde, mit ein wenig frischer Milch versetzt, in einem Apparate über Quecksilber mit atmosphärischer Luft eingeschlossen, 4 Tage stehen gelassen und dann eine Portion der enthaltenen Luft in ein Absorptionsrohr übergefüllt und untersucht. Die Analyse ergab:

	Gasvol.	Temperatur	Druck	Gasvol. bei 0° und 1 M. Druck
Anfang des Versuches	74	20°,5	0,5635 M.	38,79
Nach CO ₂ Absorption	64	20°,2	0,5706 -	34,00
Nach OAbsorption	59	21°,9	0,5528 -	30,27

Die Luft enthielt also nach 4tägigem Stehen über der Lösung noch 9,62 pCt. Sauerstoff neben 12,35 pCt. Kohlensäure. Da nun zu der Lösung etwas Milch hinzugefügt war, so wird dem Milchzucker selbst kaum ein wesentlicher Sauerstoffverbrauch vindicirt werden können. Das Luftvolumen hatte um ein sehr Geringes abgenommen; es hatten 24 Vol. feuchter atmosphärischer Luft mit 17 Vol. Milchzuckerlösung und Milch zusammen gestanden und diese Lösung hatte in dieser Zeit 1 pCt. ihres Milchzuckergehaltes durch Milchsäuregärung eingebüßt.

Um zu prüfen, welchen anderen Bestandtheil der Milch die oben geschilderte Zersetzung betrifft, wurde eine Versuchsreihe in der Weise unternommen, dass von frischer Milch zwei Portionen abgemessen oder gewogen wurden, von denen die eine sofort mit Alkohol im Ueberschusse versetzt, die andere 1 bis 4 Tage bei gewöhnlicher Temperatur offen, aber geschützt stehen gelassen wurde; darauf wurden beide nach Haidlen's Methode untersucht. In der folgenden Tabelle geben die Werthe unter A die Quantitäten der sofort mit Alkohol versetzten Milch, B giebt die Quantitäten der gleichen aber einige Zeit gestandenen Milch, C die festen Bestandtheile der ersteren, C' die festen Bestandtheile der letzteren, T die Zeiten, welche die Portionen B gestanden hatten, als sie untersucht wurden, P den Procentgehalt an festen Stoffen in der mit Alkohol versetzten, P' den Procentgehalt derselben in der durch atmosphärische Luft veränderten Milch:

Tab. II.

Versuche	A Cem.	C Grm.	B Cem.	C' Grm.	T h	P	P'
X.	20,00	2,2985	20,00	2,2545	28	11,49	11,27
		Grm.					
XI.	18,303	2,1025	26,890	3,0360	24	11,36	11,29
XII. {	17,6135	1,9180	14,9195	1,6200	24	10,89	10,86
{ 13,3135	1,5040	10,2955	1,1205			11,29	10,88
XIII. {	17,5320	1,8040	25,5780	2,5395	96	10,29	9,92
{ 25,4990	2,6675	21,3020	2,0335			10,46	9,55
XIV. {	17,6960	2,1585	16,1190	1,8660	96	12,20	11,58
{ 21,6670	2,6653	—	—			12,30	

Diese Tabelle giebt die Bestätigung des bereits aus den obigen Gasanalysen erschlossenen Verhaltens der Milch beim Stehen an der Luft; eine Vergleichung der in einer horizontalen Reihe stehenden Werthe von P und P' zeigt, dass der feste Rückstand der an der Luft gestandenen unversetzten Milch um so mehr abgenommen hat, je längere Zeit dieselbe der Einwirkung der Luft ausgesetzt war. Rücksichtlich des Verhaltens der Fette der Milch hierbei giebt die folgende Tabelle die erhaltenen Gewichte; in ihr ist die Einrichtung dieselbe, als die der letzteren, nur sind in ihr an Stelle der festen Stoffe die erhaltenen Gewichte Fett eingetragen und deren Procentverhältniss.

Tab. III.

Versuche	A Cem.	C Grm.	B Cem.	C' Grm.	T h	P	P'
X.	19,723	0,5725	19,846	0,5925	28	2,90	2,99
		Grm.		Grm.			
XI.	18,3030	0,6880	26,3990	1,0375	24	3,76	3,93
XII. {	17,6135	0,5655	14,8748	0,4723	24	3,21	3,18
{ 13,3135	0,4095	10,2751	0,3270			3,08	3,19
XIV. {	17,4450	0,6230	16,2850	0,6385	96	3,57	3,92
{ 21,4880	0,7965	15,9550	0,6110			3,71	3,83
XV.	21,1105	0,4165	25,6290	0,5270	24	1,97	2,06

Mit Ausnahme eines Werthes, der mit Alkohol versetzten 2ten Milchportion in dem XII. Versuche, wo ein Verlust in der Analyse vorgekommen sein mag, zeigt sich das Fett in allen denjenigen Milchportionen, welche einige Zeit gestanden hatten, grösser als in der frischen mit Alkohol sofort versetzten Milch. Allerdings sind

die Unterschiede sehr gering und in der Nähe der möglichen Fehler, doch wäre es höchst seltsam, wenn in 7 Analysen der Fehler 6mal nach derselben Seite gefallen sein sollte, da doch die beiden mit einander verglichenen Milchportionen immer auf ganz gleiche Weise meist sogar gleichzeitig behandelt sind. Es erschien allerdings möglich, dass die freie gebildete Milchsäure in den an der Luft gestandenen Milchportionen eine Vermehrung des Gewichtes des Aetherextractrückstandes dieser Portionen bewirkt habe, ich habe mich aber davon bestimmt überzeugt (durch Extraction mit Wasser und Verdunsten), dass dies nicht der Fall sein konnte, wenigstens war der Unterschied unbemerkbar und überhaupt das Gewicht der durch Wasser aus dem Aetherrückstande zu extrahirenden Stoffe verschwindend klein.

Die Vergleichung zwischen Milch und Rahm hatten gezeigt, dass im Rähme Casein fehle, die obigen Gasanalysen und die Versuche der Tabelle II hatten nachgewiesen, dass der feste Rückstand der Milch beim Stehen an der Luft unter Abgabe eines Volumen Kohlensäure, welches grösser als das des aufgenommenen Sauerstoffes war, abnimmt, die Tabelle III hatte gezeigt, dass das Fett der Milch beim Stehen an der Luft zunimmt, es ist hiernach der Schluss wohl gerechtfertigt, dass in der Milch unter Einwirkung von Sauerstoff sich allmälig etwas Fett bildet unter Austreten von Kohlensäure; es ist nebenbei kaum zu bezweifeln, dass diese Fettbildung unter Zersetzung des Casein erfolgt. Obwohl mit aller möglichen Sorgfalt angestellt, sind diese Versuche an sich nicht ausreichend, um diese wichtigen Ergebnisse als unbestreitbare Thatsachen darzustellen, jedenfalls aber sind sie eine nicht zu verachtende Stütze für die Ansicht der Entstehung der Fette aus den Albuminstoffen, welche durch die Beobachtung der Fettbildung unter normalen und pathologischen Verhältnissen im Thierkörper schon eine volle Berechtigung erhält. Da ich nicht glaube, dass die Milch einen eclatanten Beweis für diese Entstehung bieten werde, habe ich nicht vor, diesen Gegenstand durch Fortsetzung obiger Untersuchungen zu verfolgen. Die Untersuchung der Fettbildung in den Cotylen der Pflanzensamen und das Verhalten der durch ihre Zerreibung mit Wasser erhal-

tenen Emulsionen gegen atmosphärische Luft hat keine den obigen Angaben widersprechende Ergebnisse, aber auch keine weiteren Anhaltspunkte geliefert.

Wenn aus dem Casein Fette gebildet werden, so müssen natürlich auch Stoffe entstehen, welche das Casein im Stickstoffgehalt bedeutend übertreffen. Es ist mir nicht gelungen, derartige Stoffe zu isoliren, doch ist es höchst wahrscheinlich, dass jene schmierigen Extractivstoffe, welche im Alkoholextracte gefunden wurden und sich als höchst stickstoffhaltig erwiesen, hierher stammen; nicht allein in dem Rahme der Milch fanden sich viel Alkoholextractivstoffe, sondern auch in der Milch nach dem 28stündigen Stehen an der Luft. Es wurden in dem X. Versuche gefunden: Albuminstoffe + unlösliche Salze in der frischen sofort mit Alkohol übergossenen Milch 5,49 pCt., Alkoholextractivstoffe daneben 3,10 pCt., in der 28 Stunden gestandenen Milch dagegen Albuminstoffe 4,97 pCt., Alkoholextractivstoffe 3,31 pCt. Leider ist gerade die hierzu verwendbare Haidlen'sche Bestimmungsmethode nicht genau genug, um über so kleine Werthe hinreichend sicheren Aufschluss zu geben. Nimmt man sehr starken Alkohol, so hat man keine Sicherheit, dass man wirklich alle Stoffe ausser den Albuminstoffen entfernt, ist der Alkohol schwach, so löst sich eine wägbare Quantität der Albuminstoffe darin auf. Der schwefelsaure Baryt verdient durchaus nicht einen Vorzug vor dem Gyps, denn er ändert an diesen Uebelständen nichts, mischt sich ausserdem auch nicht so gut mit der Milch als Gyps und verliert ebenso wie dieser über 110° etwas Wasser; unter 110° habe ich nicht die geringste Gewichtsabnahme des Gypses oder schwefelsauren Baryts bei andauerndem Trocknen gefunden.

Auch im Blute erhält man, wie ich in 2 Analysen vor 3 Jahren fand, durch Schütteln mit Sauerstoff eine Vermehrung des Aether- und Alkohol-Extractrückstandes, selbst wenn man (wie es hier wegen des bei Einwirkung grosser Mengen Sauerstoff gar nicht zu vermeidenden Wasserverlustes nötig wird) die Gewichte dieser Extractrückstände im Verhältniss zum untersuchten festen Blutrückstande berechnet. Dass aber zu jeder Fettbildung Einwirkung von etwas Sauerstoff erforderlich sei, dafür sprechen nicht

allein diese Versuche, sondern auch alle gut angestellten physiologischen Experimente und pathologischen Erscheinungen. Wird die Sauerstoffzufuhr ganz abgeschnitten, so treten die als Erweichung zusammengefassten Zustände ein; Fettbildung zeigt sich nur, wenn in irgend einem Theile die arterielle Blutzufuhr vermindert oder die Quantität der vorhandenen Albuminstoffe relativ zur normalen Sauerstoffzufuhr vermehrt sind. Der Einfluss der Lebensweise, der Ernährung, der Temperatur, des Alters, der Fieber und constitutionellen Erkrankungen auf die Fettbildung steht mit dieser Hypothese ebenso im Einklange, wie die von Wagner, v. Wittich, Burdach und Anderen rücksichtlich der Umwandlung der in das Peritoneum lebender Thiere eingebrachten Albuminkörper gefundenen Verhältnisse. Es würde jedoch zu weit führen, diese trotz aller Uebereinstimmungen nur hypothetischen Combinationen genauer zu verfolgen.

XXII.

Ueber den Einfluss der Blutverdünnung auf die Secretion des Harns*).

Von Dr. Max Herrmann in Berlin.

Da es erwiesen ist, dass durch Erhöhung des Blutdrucks Eiweiss mit dem Harn ausgeschieden wird, so muss es von Interesse sein, zu untersuchen, in welchem Verhältniss die Concentration des Blutplasmas zur Ausscheidung des Eiweisses durch die Nieren stehe, d. h. ob bei einer Verdünnung des Blutes, ohne wesentliche Änderung oder wenigstens ohne Vermehrung der

*) Die Versuche, welche dieser Arbeit zu Grunde liegen, sind in dem hiesigen pathologischen Institut unter dem freundlichen Beistand des Hrn. Dr. Hoppe ausgeführt, in meiner Inauguraldissertation beschrieben worden. Mit der Mittheilung an diesem Platze wird eine kürzere Darstellung derselben bezweckt.