

190757

Sr. Excellenz

dem Herrn Geheimrath und hoher Orden Ritter

Akademiker

CARL ERNST von BAER,

dem gefeierten Gelehrten,

dem eifrigen Forscher auf den mannigfaltigsten Gebieten der Wissenschaft,

dem rastlos nach dem Wahren und Schönen strebenden Manne,

dem edeln Sohne Estlands,

widmet diese Blätter

Z U R F E I E R

des 29. August (10. Sept.) 1864,

des fünfzigsten Jahrestages seiner Doctorpromotion

als

geringes Zeichen ihrer unbegrenzten Verehrung

die estländische literarische Gesellschaft

zu

R E V A L.



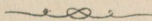
POST

Ueber
die Verbindungsweise der in den organischen
Körpern enthaltenen Mineralbestandtheile,

von

A. Neimandt,

ordentlichem Mitgliede der estländischen literarischen Gesellschaft.



Reval.

Druck von J. H. Gressel.

1864.

Ueber

die Verbindungsweise der in den organischen

Körpern enthaltenen Mineralbestandtheile

von

Von der Censur gestattet.

Reval, den 11. Juni 1864.

D 31907

Reval

Druck von J. H. Grossmann

1864

Zu den Fragen von wissenschaftlicher Bedeutung, die endgültig noch nicht entschieden sind, gehört auch die über die Verbindungsweise der in den organischen Körpern enthaltenen Mineralbestandtheile.

Seitdem erkannt worden, dass die Pflanzen ihre Aschenbestandtheile nicht erzeugen, sondern von aussen aufnehmen, bestehen über die Art der Verbindung dieser Bestandtheile zwei sich widersprechende Auffassungen, von denen eine jede unter ihren Vertretern berühmte Namen aufzuweisen hat. Nach der einen sollen Zell-Membranen und insbesondere die Blutbildner ihre Aschenbestandtheile nicht als präformirte Sauerstoffverbindungen enthalten, sondern eine ähnliche nur complicirtere Constitution besitzen, wie die von Bunsen studirten Kakodyl-Abkömmlinge*); während nach der anderen Auffassung die Aschenbestandtheile als präformirte Sauerstoffverbindungen keinen integrirenden Theil der vorzugsweise so genannten organischen Moleküle bilden.

Da eine jede dieser Auffassungen sich auf Versuche stützt, so glaubte ich das Verhalten eines Blutbildners gegen Reagentien mir zum Führer in dieser Angelegenheit wählen zu müssen.

Den Reactionen wurde frische Kuhmilch unterworfen, theils weil sie am leichtesten beschafft werden konnte, theils weil mir die Hoffnung vorschwebte, bei dieser Gelegenheit auch über die widersprechenden Angaben, die sich über den Käsestoff finden, ein Urtheil gewinnen zu können. Da es sich nicht um quantitative Bestimmung der Milchbestandtheile, sondern um ihre Eigenschaften handelte, so wurde ein von den bisher zur Anwendung gekommenen Milchuntersuchungsmethoden abweichender

*) Das in diesen enthaltene Arsen wird weder durch die gewöhnlichen Reagentien angezeigt, noch besitzt es seine frühere physiologische Wirkung. Nach Bunsen vertrug ein Frosch 1 Gran Kakodylsäure ohne Zufälle, während $\frac{1}{10}$ Gran arseniger Säure denselben innerhalb einer Stunde tödtete. Weltzien bezeichnet die Kakodylsäure geradezu als nicht giftig, während Buchheim solches mit Recht an gewisse Bedingungen knüpft.

Gang eingeschlagen; es boten sich dabei manche Erscheinungen dar, die, so viel mir bekannt, von Andern noch nicht beobachtet worden sind, die jedoch weitere Beachtung zu verdienen scheinen.

Bevor ich an die Darlegung meiner Versuche und ihrer Ergebnisse gehe, will ich, der Uebersichtlichkeit wegen, dasjenige hervorheben, was auf die in Rede stehenden Verhältnisse Bezug hat.

Dass die Aschenbestandtheile der Pflanzen, welche nach dem Verbrennen das zurückbleibende Gerüst ausmachen, in organisirter Form in die Structur der Pflanzen eindringen und somit als constituirende Theile der Zell-Membran und der Spiralfasern zu betrachten sind, scheint zuerst von Reade ausgesprochen zu sein; Meyen pflichtete dieser Ansicht in so fern nicht bei, als er fand, dass die Aschenmenge um so geringer wird, je genauer die Zellen der Pflanzen zerstückelt und durch Säuren, Alkalien, Alkohol und Aether von den anhängenden Substanzen gereinigt werden; allein es wollte Meyen nicht gelingen, vielfach zerkleinerte Flachsfäden nach sorgfältigster Behandlung mit den verschiedenen Agentien aschenfrei zu verbrennen; die Asche betrug dann immer noch $\frac{1}{10}$ Procent der verbrannten Flachsfaser und bestand nach Mitscherlich's Untersuchung aus Kali, Kalk, Kieselerde und Eisen.

Untersuchungen der Aschenbestandtheile, die von H. Rose nach den von ihm ersonnenen Methoden ausgeführt wurden, veranlassten diesen jeglicher theoretischen Spekulation abgeneigten Forscher, anzunehmen, dass der Desoxydationsprocess in den grünen Pflanzentheilen sich nicht blos auf die Kohlensäure, sondern auch auf die unorganischen Verbindungen erstreckte, dass dessen Intensität in denjenigen Organen der Pflanze am geringsten sei, die in näherer Beziehung zu dem Boden stehen, in denen mithin die Desoxydation erst begonnen habe; dass aber in dem Masse, als der Desoxydationsprocess in der lebenden Pflanze fortschreite, auch wahrscheinlich die phosphorsauren Salze in nicht oxydirte Verbindungen, die aus zusammengesetzten, jedenfalls Phosphor enthaltenden Radikalen mit Metallen der Alkalien und Erden bestehen, sich verwandeln.

Daher sollen solche Pflanzentheile wie Samen, deren Bestandtheile am längsten den desoxydirenden Einflüssen ausgesetzt waren, die grösste Menge nicht oxydirter Stoffe enthalten, während die krautartigen, verhältnissmässig arm daran seien. Die desoxydirten Stoffe seien nach dem Verkohlen der organischen Substanz, in Wasser und Salzsäure unlöslich und deshalb in der mit diesen Lösungsmitteln erschöpften Kohle enthalten.

Substanzen, deren unorganische Bestandtheile ganz oxydirt sind, nannte Rose teleoxydische Körper; Erbsen-, Raps- und Waizen-Stroh, so wie mehrere thierische Stoffe gehören nach ihm in diese Klasse.

Stoffe, deren unorganische Bestandtheile theilweise in oxydirtem, theilweise in desoxydirtem Zustande vorhanden sind, bezeichnete er als meroxydische Körper; Erbsen, Raps und Waizen seien solche. Ganz anoxydische Körper, d. h. solche, deren Kohle durch Auflösungsmittel gar nichts entzogen werden kann, wurden weder in vegetabilischen noch in animalischen Stoffen aufgefunden.

Nach Rose werden bei dem Ernährungsprocess der Thiere, durch den zugeführten Sauerstoff die Elemente der meroxydischen Substanzen der vegetabilischen Nahrungsmittel oxydirt, folglich auch die darin enthaltenen Verbindungen der hypothetischen Radikale mit Metallen.

Daher komme es, dass in dem Blut, als dem Stoff, aus welchem die übrigen Theile des Körpers ergänzt werden, zwar schon vollständig oxydirte Salze enthalten sein können, nebenbei aber noch viel von jenen hypothetischen Verbindungen vorhanden sein müsse. Das Blut sei eine meroxydische Substanz, ebenso die Kuhmilch und das Eigelb der Hühnereier. Die Excremente, die Knochen, die Galle und das Eiweiss der Hühnereier seien dagegen teleoxydische Körper.

In Zukunft, meinte H. Rose, werde man vielleicht die Namen anoxydische, meroxydische und teleoxydische Substanzen nur auf die Körper beziehen, deren unorganische Bestandtheile wesentlich aus phosphorsauren Salzen im desoxydirten, theilweise oxydirten und ganz oxydirten Zustande bestehen. Dann werde man das Blut eine anoxydische, das Fleisch aber jedenfalls eine meroxydische Substanz nennen.

Indem H. Will in den Jahresberichten von Liebig und Kopp über diese von H. Rose versuchte Classificirung berichtet, weist er darauf hin, dass wenn die unorganischen Stoffe in so verschiedener Weise in einem vegetabilischen oder thierischen Stoffe enthalten wären, ihr Zustand, wenn durch Einäscherung, auch durch Verkohlung so verändert werden würde, dass aus der Untersuchung der verkohlten Substanz nicht auf die unverkohlte Substanz geschlossen werden könne. Ueberdies habe Strecker gefunden, an Rose mitgetheilt und der Letztere bestätigt, dass Chloratrium so wie andere Salze, welche organischen Substanzen vor der Verkohlung zugesetzt worden, also dem Vegetationsprocess nicht ausgesetzt waren, von der Kohle eben so hartnäckig zurückgehalten werden können, als die nach Rose's Ansicht desoxydirten phosphorsauren Salze.

Allein so begründet auch die von Will und Strecker gegen die Untersuchungsmethode gemachten Einwände sind, so enthalten sie doch keinerlei Beweise gegen das Vorhandensein der von H. Rose in organischen Stoffen vermutheten desoxydirten phosphorsauren Salze.

Die Abhängigkeit der Existenz des Thierreichs von der des Pflanzenreichs, die bezüglich der auf dem Lande und in der Luft lebenden, im Systeme höher stehenden Individuen, jedem leicht erkennbar ist, bezüglich der Wasserbewohner aber bis zu deren niedrigsten Formen in von Baer's Untersuchungen der Fischerei-Zustände Russlands anschaulich sich dargelegt findet, diese Abhängigkeit stellt es ausser Zweifel, dass die dem Thierkörper unentbehrlichen Mineralstoffe durch die Lebensthätigkeit der Pflanzen eine Verarbeitung erfahren müssen, die sie erst für den Thierkörper assimilirbar macht.

Da es ausserdem feststeht, dass der vitalchemische Process im Pflanzenkörper vorwiegend ein desoxydirender, im Thierkörper vorwiegend ein oxydirender ist, so führen alle diese Verhältnisse um so mehr zu der von Rose ausgesprochenen Ansicht, als gerade die Früchte der Pflanzen, die ihren Bestandtheilen nach der desoxydirenden Wirkung der Sonne am längsten ausgesetzt waren, besonders die der Culturpflanzen, auch vor allen übrigen Pflanzentheilen, wenigstens für die höheren Thierklassen, die grösste Ernährungsfähigkeit besitzen. Selbst die bis zur Unmöglichkeit sich steigernde Schwierigkeit, den Blutbildnern ihre Mineralbestandtheile zu entziehen, ohne destructiv auf deren organische Träger zu wirken, so wie der Umstand, dass die Entwicklung selbst der niedrigsten Thiere unterbleibt, wenn ihnen die von Pflanzen verarbeiteten oder vorbereiteten Mineralsubstanzen nicht zu Gebote stehen, oder wenn diese einen bestimmten, die vitalen Zwecke fördernden Zersetzungsgrad entweder noch nicht erreicht, oder bereits überschritten haben, sprechen zu Gunsten der Rose'schen Auffassung und haben wahrscheinlich auch C. Lehmann diejenigen Hoffnungen eingeflösst, denen er sich im ersten Bande der zweiten Auflage seiner physiologischen Chemie in Betreff der von Rose angebahnten Untersuchungsmethoden hingab.

Dass aus den Zell-Membranen die Aschenbestandtheile ohne Structurzerstörung abtrennbar sind, dafür scheint Fellenberg's Mittheilung zu sprechen, der zufolge es ihm gelang, Filtrirpapier dadurch völlig von Aschenbestandtheilen zu befreien, dass er es zwischen Glasplatten unter Erwärmen erst mit verdünnter Salzsäure, dann vier bis fünf mal mit reinem Wasser, alsdann in einer Platinschale mit verdünnter Flusspathsäure und zuletzt wieder mit Wasser so lange

erschöpfte, bis das Waschwasser weder auf Lackmus noch auf Silbersolution reagirte.

Diesem könnte die Entdeckung Schweizer's entgegen gestellt werden, nach welcher wässeriges Kupferoxyd-Ammoniak Cellulose zu einer klaren, filtrirbaren Flüssigkeit auflöst, aus der sie durch Säuren zwar in structurloser Form, aber nach Schlossberger ohne chemische Umwandlung gefällt wird; ist Letzteres der Fall, so muss die structurlose Masse ihre ursprünglichen Aschenbestandtheile enthalten, denn von diesen werden jedenfalls die chemischen Eigenschaften der Cellulose mitbedingt.

Wie die chemische Untersuchung der Blutbildner überhaupt, besonders so fern sie nicht blosser Ermittlung und quantitative Bestimmung ihrer Elementarbestandtheile zur Aufgabe hatte, am eingehendsten erst durch und seit Mulder behandelt wurde, so war es auch Mulder, der zuerst auf verschiedene in der Kuhmilch vorkommende Käsestoffarten aufmerksam machte. Die vielen Chemiker, die sich seitdem mit Milchuntersuchungen beschäftigt, haben auf diese in einigen Eigenschaften von einander abweichenden Caseinmodifikationen keine Rücksicht genommen, ja selbst Mulder's Elementaranalyse des Käsestoffs bezieht sich nur auf denjenigen, welcher am reichlichsten in der Milch vertreten sich findet.

Ueber die Ursache, welche die Eigenschaft der frischen Milch, sauer zu reagiren, veranlasst, sind die Meinungen von jeher getheilt gewesen; so viel darüber auch verhandelt worden ist, so ist der wahre Grund hiervon dennoch bis jetzt unbekannt geblieben. Donné glaubte die Verschiedenheit der Reaction daraus erklären zu können, dass er annahm, die alkalisch secernirte Milch fange bald an sauer zu werden und Lackmus zu röthen; dies veranlasste Petit und D'Arset, hierüber Untersuchungen in dem Augenblicke des Hervorkommens der Milch aus dem Euter anzustellen; sie fanden die Milch von Kühen, die im Stall gefüttert wurden, stets sauer, dagegen die von Kühen, welche auf die Weide gingen, alkalisch.

Neuere von Elsaesser in Stuttgart und von Rattenmann in Tübingen an Frauenmilch, und von Rueff in Hohenheim an Kuhmilch angestellte Versuche haben ergeben, dass die Frauenmilch zu allen Tageszeiten frisch fast stets alkalisch, nur selten neutral, dagegen frisch gemolkene Kuhmilch fast eben so oft alkalisch als sauer reagirte.

Zu meinen Versuchen diente frisch gemolkene Morgenmilch von einer und derselben Kuh, die mit Heu und Schlempe im Stall gefüttert wurde; unter acht mal wurde die Milch fünf mal alkalisch und drei mal äusserst schwach sauer reagirend gefunden und zwar behielten diejenigen Portionen der Milch, die nicht gleich

verbraucht, sondern während zwei mal 24 Stunden bei \pm 2 bis 4° R. des Abrahmens wegen stehen gelassen wurden, auch nach dieser Zeit die ursprüngliche Reaction.

Mulder giebt an, und ich habe bei Wiederholung des Versuchs theilweis dasselbe gefunden, dass wenn in Milch das grösstmögliche Quantum Kochsalz aufgelöst wird, sich eine klare Flüssigkeit abfiltriren lässt, in welcher zwei Modificationen des Käsestoffes enthalten sind, von denen die eine durch Salzsäure kalt gefällt wird, während die andere sich erst nach dem Erwärmen ausscheidet; nach Mulder lässt sich das auf dem Filter bleibende Casein durch Waschen mit concentrirter Kochsalzlauge bis auf die, die Butterfette einschliessenden Milchkügelchen auswaschen, demnach unterscheidet er drei verschiedene Casein-Modificationen, zwei auflösliche und das Globo-Casein.

Bei der Coagulation der Milch durch Lab oder Säuren, sagt Mulder, haben wir wohl zu unterscheiden, dass das Globo-Casein bereits unlöslich ist, also nicht coagulirt wird; die Coagulation tritt allein bei dem Aufgelösten ein, dieses mag ein einfacher Körper sein oder aus zwei verschiedenen bestehen.

Das Waschen des auf dem Filter bleibenden Caseins mit concentrirter Kochsalzlösung hatte ich, als äusserst zeitraubend und meine Zwecke nicht fördernd, unterlassen, habe aber gefunden, dass das im ersten Filtrate enthaltene Casein durch einfaches Aufkochen ohne Säurezusatz sich vollkommen ausscheiden lässt, dagegen bei gewöhnlicher Temperatur durch Salzsäure nur theilweise ausgeschieden wird. Dieses Casein bildet einen normalen Bestandtheil der Kuhmilch, ist von mir aus dieser auch auf andere Weise ausgeschieden worden und wird von einigen für Albumin gehalten, mit dem es auch manche, doch nicht jede Uebereinstimmung bietet; der Quantität nach beträgt es nur einen geringen Bruchtheil des in der Milch enthaltenen Caseins; besteht es, wie solches Mulder und Schlossberger annehmen, aus zwei verschiedenen Modificationen, so enthält die Kuhmilch nicht drei, sondern vier verschiedene Käsestoffarten, denn wie aus dem später Mitzutheilenden zu ersehen sein wird, lassen sich ausser dieser noch zwei andere Käsestoffarten aus der Milch abtrennen.

Die neuesten Casein- und Albumin-Analysen sind von Lieberkühn ausgeführt; er bereitete aus frischer Milch und Kalilauge ein in Alkohol auflösliches Casein-Alkali, das durch Aether gefällt und alsdann auf Metalloxyde übertragen wurde. Nach Lieberkühn verhalten sich die Verbindungen des Caseins und des Albumins sowohl mit Kali wie mit Kupferoxyd völlig gleich, er lässt es aber unentschieden,

ob Albumin und Casein identisch sind, bis genauere Bestimmungen des Schwefelgehalts des letzteren in seinen verschiedenen Formen vorliegen und der bei der Fällung durch die Magenschleimhaut vorgehende Process aufgeklärt ist; beide Substanzen enthalten nach ihm keinen Phosphor.

Obwohl Lieberkühn von verschiedenen Formen des Caseins spricht, führen die mir zugänglichen Quellen aus seiner Arbeit nur die Kaliverbindung und die aus dieser und schwefelsaurem Kupferoxyd erhaltene Fällung an, nach welchen zu urtheilen, Lieberkühn gar nicht mit Casein, sondern mit aus diesem erhaltenem Protein experimentirt hat.

Bereits längere Zeit vor der Lieberkühnschen Arbeit, ist von Strecker darauf hingewiesen worden, dass die Gewinnung des Proteins, selbst bei Anwendung schwacher Kalilaugen, ohne Ammoniak-Entwickelung, also ohne Zersetzung nicht zu ermöglichen ist. In Betreff der von Mulder gemachten Casein-Unterscheidung bemerkt Strecker, es sei eine längst bekannte Erfahrung, dass beim Sauerwerden der Milch ein Zeitpunkt eintritt, in welchem noch kein Käsestoff sich ausscheidet, dass aber beim Kochen einer solchen schon sauer reagirenden Milch die vollständige Ausscheidung des Caseins erfolgt. Strecker meint, auf dieselbe Weise liesse sich auch das Eisenoxyd scheinbar in verschiedene Stoffe trennen, indem man durch Ammoniak aus seiner Lösung zuerst einen Theil niederschläge und hierauf durch Erhitzen einen andern.

Hierzu muss ich bemerken, dass wenn Milch sowohl mittelst Lab als auch nach freiwilliger Säuerung, durch's Erwärmen bis auf 40° R. zur Bildung zusammenhängender Gerinnsel gebracht ist, die von diesen getrennten klaren Molken, beim Aufkochen von Neuem Gerinnsel bilden, die mit den zuerst entstandenen nicht identisch sind.

Da es sich bei den von mir ausgeführten Versuchen hauptsächlich um die Verbindungsform der in der Milch enthaltenen Mineralbestandtheile handelte, so vermied ich so viel als thunlich solche Reagentien, die zersetzend auf den organischen Theil derselben wirken könnten; aus diesem Grunde wurden Mineralsäuren sowohl wie ätzende fixe Alkalien da, wo es möglich war, gemieden und statt ihrer Essigsäure und Ammoniak nebst essigsäuren Salzen zur Anwendung gebracht, zuerst jedoch versucht, ob sich bei Trennung einzelner Milchbestandtheile nicht auch diese milden Reagentien entbehren lassen. Zu diesem Zwecke wurde eine Portion Milch auf einen Grahamschen Dialysator gebracht und gleichzeitig eine zweite Portion derselben Milch mittelst einer Pepsin-Lösung bei \pm 40° R. coagulirt;

das neutral reagirende Serum schied sowohl beim Aufkochen als auch auf Zusatz von essigsauerm Blei Käsestoff aus. Das nach dem Kochen und der zweiten Käseausscheidung filtrirte Serum gab auf Zusatz von Ammoniakflüssigkeit starke, durch Erdphosphate bedingte Trübung, salpetersaures Silberoxyd zeigte Chloride an, Chlorbaryum blieb ohne Wirkung; es waren mithin schwefelsaure Salze nicht zugegen. In dem süßen Milchserum werden die Erdphosphate durch den Milchzucker in Auflösung erhalten, und da nach Wöhler und Braconnot der Harn der Kälber, so lange sie gesäugt oder mit Milch genährt werden, viel Erdphosphate enthält, so dürfte es nicht unwahrscheinlich sein, dass es gerade diese, nicht in fester Verbindung mit einem organischen Substrate stehenden Erdphosphate sind, die ohne zum Aufbaue des sich entwickelnden Körpers Verwendung zu finden, in den Harn übergehen.

Das bei 40° coagulirte Casein wurde nach dem Zerreiben und Waschen, mit so viel Wasser vermischt, dass das Ganze ziemlich das Volum der zu diesem Casein verbrauchten Milch einnahm; nach Zusatz einer neuen Quantität Pepsin wurde das Gemenge in einem verkorkten Glase in Digestions-Wärme gestellt; eine nach 4 Stunden (während welcher Zeit öfters umgeschüttelt wurde) abgenommene Probe filtrirte opalisirend oder richtiger milchig trübe, reagirte wie ursprünglich die Milch neutral und bildete beim Aufkochen Gerinnsel; die von diesen letzteren abfiltrirte Flüssigkeit war opalisirend, bildete mit kleesaurem Ammoniak eine sich sehr langsam ablagernde Trübung; der hierbei entstandene kleesaure Kalk verkohlte stark beim Verbrennen, enthielt mithin aufgenommenen Käsestoff. — Nach weiteren zwei Stunden wurde wieder eine Probe abgenommen, ihr Verhalten war dem der ersten ähnlich; da noch viel Casein ungelöst vorhanden war, so wurde Ochsen-galle hinzugesetzt, um zu sehen, ob diese die Auflösung desselben ausserhalb des Organismus ebenfalls befördern könne; das Gemisch blieb während der Abendstunden und der Nacht im Digestorium stehen, am Morgen, nach zwölfstündiger Einwirkung der Galle war eine reichlichere Lösung des Caseins nicht wahrnehmbar; über dem noch sehr reichlichen Bodensatze desselben befand sich eine klare, gelbe, sauer reagirende Flüssigkeit, die beim Aufkochen reichliche gelbgefärbte Gerinnsel ausschied; die Flasche mit dem ganzen Rest blieb verkorkt neben dem, keine Resultate gebenden, Dialysator stehen, und während am sechzehnten Tage die auf diesem befindliche Milch sehr übelriechend geworden, war an der mit Galle vermischten nichts dem Aehnliches wahrzunehmen.

Der auffallende Umstand, dass zwei Körper, von denen jeder, sich selbst überlassen, leicht in stinkende Fäulniss übergeht, mit einander vermischt, derselben

widerstehen, erinnerte an die Erfahrungen von Bidder und Schmidt, nach welchen die Faeces von Hunden, bei Ableitung der Galle vom Darmkanal mittelst einer Gallenblasenfistel, bei Fleischkost einen ausserordentlich üblen, fast aashaften Geruch verbreiteten.

Ausser der ebenerwähnten Verschiedenheit, die sich an der mit Galle vermischten und der unvermischten Milch herausstellte, zeigte dieser Versuch auch, dass trotz der Entfernung des Milchzuckers, dessen Uebergang in Milchsäure das Sauerwerden der Milch gewöhnlich bedingt, und trotz der Gegenwart alkalischer Galle, der mit dieser in Berührung gebliebene Käsestoff saure Reaction annehmen konnte; in der durch Aufkochen vom aufgelösten Käsestoff befreiten gelben Flüssigkeit gab kleesaures Ammoniak die Gegenwart eines Kalksalzes zu erkennen, welches sich leichter als das bei der früheren Reaction erhaltene ablagerte.

Von dem Gedanken ausgehend, dass beim Vorhandensein präformirter phosphorsaurer Salze im Käsestoff der Milch, sich diese durch andere würden austauschen lassen, wenn entweder die Phosphorsäure zu der Base des hinzutretenden Salzes, oder dessen Säure zu der im Käsestoff enthaltenen Kalkerde ein grösseres Vereinigungsstreben besitzt, als solches in den bereits bestehenden Verbindungen ausgesprochen ist, wurde durch freiwilliges Säuern der Milch ausgeschiedener Käsestoff nach dem Feinreiben und sorgfältigen Waschen mit Wasser, eines Theils mit essigsauerm Baryt, anderen Theils mit salpetersauerm Bleioxyd zusammengerieben. Obwohl der Käsestoff schon während dieser Operationen äusserlich wahrnehmbare Beeinflussungen erlitt, wurden dennoch beide Gemenge, der vollkommeneren Einwirkung wegen, während 12 Stunden sich selbst überlassen, nach Verlauf welcher ein jedes mit Wasser aufgeschlämmt, auf's Filter gebracht wurde; je ärmer das durchfliessende Waschwasser an aufgelöstem Salze wurde, um so mehr führte es, bei beiden Proben, aufgelöstes Casein mit sich, das in dem einen Falle barythaltig, in dem anderen bleihaltig war. Dieser Caseingehalt des Waschwassers wurde durch verdünnte Schwefelsäure in Verbindung mit den, aus den ihn begleitenden Basen entstehenden schwefelsauren Salzen gefällt; allein es liess sich weder in den, aus der Zersetzung dieser, noch der ersten salzreichen Waschwasser, hervorgegangenen Flüssigkeiten ein erheblicher Kalkgehalt erkennen; sie gaben mit kleesaurem Ammoniak sowohl wie mit Chlorbaryum Trübungen, die mindestens um das zehnfache geringer waren, als diejenigen, die nach dem Auflösen von Gyps in denselben Flüssigkeiten und mit denselben Reagentien erhalten werden konnten; es liess sich mithin aus diesen Ergebnissen ein Austausch des im Käsestoff enthaltenen Kalks

nicht erkennen, andererseits liess sich aber auch das Vorhandensein des letzteren im ersteren nicht übersehen; denn wurde in verdünnter Ammoniakflüssigkeit aufgelöster Käsestoff durch überschüssige Essigsäure gefällt, so entstanden in der sauren Flüssigkeit nach dem Hinzufügen von Kleesäure, je nachdem die ammoniakalische Lösung längere oder kürzere Zeit mit Luft in Berührung gestanden hatte, mehr oder weniger reichliche, sich äusserst langsam absetzende Trübungen, von welchen der Bodensatz nach dem Abwaschen beim Erhitzen in einer Platinadrath - Oese, im ersteren Falle nur vorübergehend dunkel gefärbt wurde, im letzteren Falle jedoch verkohlte, weil hier der kleesaurer Kalk von Casein begleitet war.

Die Verbindung des Caseins mit dem Barytsalze geht bei andauerndem Waschen in Lösung über, was bei der Bleiverbindung nicht erreicht wurde; das auf dem Filter bleibende bleihaltige Casein löst sich sowohl in Essigsäure wie auch in Ammoniakflüssigkeit; in letzterer Auflösung entsteht auf hinzugefügtes Ammoniumsulfhydrat keine Ausscheidung von Schwefelblei, sondern eine braune, klare Auflösung von Schwefelblei-Casein.

Ein Versuch, die in der Kuhmilch enthaltenen Casein-Modificationen nach der von Rochleder in der Pflanzenanalyse angewandten Methode mittelst essigsauren Bleioxydes zu trennen, gelang in so fern, als durch das neutrale Salz diejenige Casein-Modification ausgeschieden wurde, welche der Quantität nach am reichlichsten in der Milch enthalten ist, die, wie bereits früher erwähnt, sowohl in der freiwillig gesäuerten wie in der mit Lab versetzten Milch bei $+ 40^{\circ}$ R. zusammenhängende Gerinnsel bildet; wie hier, schliesst auch das durch das Bleisalz entstehende Coagulum das Globo-Casein mit ein; bei der Coagulation der Milch durch Bleiacetat wird letzteres zersetzt, ein basisches Salz verbindet sich mit dem Casein, während ein saures Salz in Auflösung bleibt; in letzterer ist diejenige Casein-Modification enthalten, die erst beim Aufkochen des Milchserums ausgeschieden wird; hierin dürfte ein Zeichen der Verschiedenheit zwischen diesem Casein und Albumin geboten sein; dieses Casein wird bei schwacher Uebersättigung der freien Säure durch Ammoniak gefällt.

Dass der Streckersche Einwurf: es könne ein mit dem zuerst ausgeschiedenen ganz gleiches Casein sein, das in einer der freien Säure entsprechenden Quantität in Auflösung erhalten wird, hier keine Anwendung finden kann, wird am deutlichsten bei den weiter unten anzuführenden Kupferverbindungen erkennbar, die überhaupt die hier obwaltenden Verhältnisse erst in klareres Licht stellen. Während die aus dem mageren Käse und dem Bleinitrate nach dem Waschen resultirende

Verbindung sowohl in Ammoniakflüssigkeit wie in Essigsäure auflöslich ist, löst sich die durch Bleiacetat erzeugte Casein - Bleiverbindung nur in Essigsäure; die erste Coagulation der Milch durch Bleiacetat wurde, nach dem Waschen mit einer hinreichenden Menge reinen Quarzsandes vermischt, bei gelinder Wärme getrocknet, in einer Reibschale andauernd gerieben (um die die Butterfette einschliessenden Häute zu zerreißen), alsdann in einem Verdrängungsrohre durch Aether von der Butter befreit, und nach Entfernung des Aethers und dem Aufschlännen im Wasser, Schwefelwasserstoffgas bis zur vollständigen Sättigung hineingeleitet. Die abfiltrirte Flüssigkeit reagirte, nach Austreibung des überschüssigen Schwefelwasserstoffs durch's Erhitzen, sauer; sie enthielt Essigsäure und äusserst geringe Spuren aufgelösten Kalks.

Das Schwefelblei war in eine innige Verbindung mit dem Casein getreten, durch welche Vergesellschaftung sein Verhalten sowohl gegen Essigsäure wie gegen Ammoniakflüssigkeit, sich ganz und gar umgestaltet hatte; eine jede dieser Flüssigkeiten löste das Schwefelblei-Casein mit grösster Leichtigkeit.

Die ammoniakalische Lösung lässt sich mit Alkohol in jedem Verhältnisse ohne Trübung mischen, welchem Gemische die dunkelbraune Färbung durch Schütteln mit Waizenmehl entzogen wird; nach dem Absetzen enthält die hellweingelbe alkoholische Flüssigkeit einen aus dem Waizen aufgenommenen Körper, der sich beim Vermischen mit Wasser in weissen Flocken ausscheidet, aus dem dunkelbraun gefärbten Bodensatze nimmt Wasser ausser dem Schwefelblei - Casein den grössten Theil des Klebers und Glutins aus dem Mehle auf; wie es scheint, ist in der erwähnten Flüssigkeit ein Mittel zur Trennung der Bestandtheile des Waizens geboten, für jetzt konnten jedoch diese Verhältnisse nicht weiter verfolgt werden.

Das Schwefelblei-Casein wird durch Salzsäure zersetzt; unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff entsteht Chlorblei - Casein; salpetersaures Silberoxyd bildet Schwefelsilber - Casein, während salpetersaures Bleioxyd in Lösung übergeht; Bleiacetat präcipitirt die durch's Abdampfen von überschüssigem Ammoniak befreite Schwefelblei-Casein-Lösung als Oxysulphuret-Verbindung des Caseins mit Blei, oder richtiger, als eine Verbindung von basischem essigsäuren Blei mit Schwefelblei-Casein; verdünnte Schwefelsäure zersetzt letzteres nur theilweise, — schon in der Kälte entwickelt sich aus einem Theil desselben Schwefelwasserstoff; das Casein dieses Antheils verbindet sich mit dem entstehenden schwefelsäuren Bleioxyd und tritt mit dem unzersetzt gebliebenen Antheile zu einer Doppelverbindung zusammen, die in zähen, hellchocoladefarbenen Gerinnseln an den Wandungen des Glases

haftet und selbst beim Erhitzen von verdünnter Schwefelsäure nicht weiter zersetzt wird.

In ähnlicher Weise wie mit dem essigsauren Bleisalze wurde Milch nach einander auch mit neutralem essigsauren Zinkoxyd, mit neutralem essigsauren Kupferoxyd und des Vergleiches wegen, mit schwefelsaurem Kupferoxyd und mit Eisenchlorid behandelt. Da die meisten der erhaltenen Verbindungen des Caseins mit den basischen Metallsalzen sowohl, wie mit den durch Schwefelwasserstoff erzeugten Schwefelmetallen vieles durch die Gegenwart des Caseins bedingte Gemeinsame zeigten, das nur durch die Eigenthümlichkeiten der in die Verbindung getretenen Metalle Abweichungen erlitt, so werde ich nur bei den Kupferverbindungen, als den wichtigsten der ganzen Reihe, eingehender verweilen.

Mischt man zu frischer Milch so lange eine Auflösung von neutralem essigsauren Kupferoxyd hinzu, bis der Käsestoff sich von dem Serum zu trennen beginnt, bringt man alsdann das Ganze auf ein zuvor durchnässtes Filter und wäscht bei möglichstem Luftabschluss zuerst mit Wasser, dann mit verdünnter Essigsäure (Acetum concentratum der Pharmacopoeen) so lange, bis das Abfliessende durch Blutlaugensalz nicht mehr roth gefärbt wird, so erscheint das auf dem Filter befindliche Coagulum, das anfänglich schön türkisblau gefärbt war, weiss; es ist Kupferoxydul-Casein, welches das Globo-Casein eingeschlossen enthält; da verdünnte Ammoniakflüssigkeit auf letzteres nicht wirkt, ersteres aber auflöst, so liegt hierin ein Trennungsmittel beider.

Das nach Entfernung des Kupferoxydul-Caseins auf dem Filter bleibende Globo-Casein löst sich sowohl in heisser concentrirter Essigsäure, wie auch in erwärmter Kalilauge; erstere Auflösung bietet für die Bestimmung der Kalkerde, letztere für die Bestimmung der Phosphorsäure einen bequemen Weg. —

Bei beschränkten Hilfsmitteln ist es unendlich schwer, die Lösung des Kupferoxydul-Caseins völlig farblos zu erhalten, auch lässt es sich nicht verhüten, dass ein ansehnlicher Theil des letzteren beim Entfernen des Kupferoxydul-Caseins aus dem Coagulo durch die Essigsäure, von dieser mit aufgelöst wird.

Die Entstehung des Kupferoxydul-Caseins neben Kupferoxyd-Casein unter Erscheinungen, die äusserlich denen ganz gleich sind, welche bei Anwendung anderer Metallsalze auftreten, beweist, dass die eine Casein-Modification (und zwar die durch Lab bei $+ 40^{\circ}$ R. coagulirende) ein grosses Vereinigungsstreben zum Sauerstoff hat und in Folge dessen die Fähigkeit besitzt, leicht reducirbaren Metalloxyden Sauerstoff zu entziehen, welche Fähigkeit das andere (erst bei $+ 80^{\circ}$ R. coagulirende)

Casein entweder gar nicht besessen, oder bereits eingebüsst hat; Letzteres halte ich aus dem Grunde für das Wahrscheinlichere, weil ich bei zwei Milchproben gefunden hatte, dass die saphirblaue ammoniakalische Auflösung des Kupferoxyd-Caseins beim Aufkochen unter Gerinnelbildung entfärbt wurde, was wohl zu der Annahme berechtigt, dass hier ein Casein vorlag, welches bei gewöhnlicher Temperatur eine desoxydirende Wirkung auf das Kupferoxyd nicht mehr hatte, diese Wirkung aber bei Unterstützung durch hohe Temperatur noch auszuüben vermochte; bei allen übrigen Milchproben konnte die dunkelblaue Kupferoxyd - Casein - Lösung gekocht werden, ohne dass eine Farbenänderung oder Ausscheidung von Gerinnseln erfolgte.

Ob meine eben entwickelte Auffassung die richtige ist, kann nur durch äusserst sorgfältig ausgeführte Elementaranalysen entschieden werden, und muss ich solches befähigteren und mit besseren Hilfsmitteln ausgerüsteten Kräften überlassen.

Das Kupferoxydul-Casein löst sich sehr leicht in verdünnter Ammoniakflüssigkeit auf, eben so in verdünnter Essigsäure, nur darf in letzterem Falle ein Salz oder eine salzartige Verbindung nicht zugegen sein.

Beide Auflösungen, ganz besonders die ammoniakalische, nehmen mit grosser Begierde Sauerstoff aus der Luft auf; nach Massgabe des aufgenommenen Sauerstoffs wird die ammoniakalische Lösung durch hinzugefügtes Ammoniumsulfhydrat vom hellsten Gelb durch Gelbroth und Braunroth bis Braun gefärbt; die saure Lösung färbt sich in entsprechender Veranlassung durch hinzugefügtes Blutlaugensalz vom hellsten Rosa bis zum dunkelsten Braunroth.

Selbst nach Aufnahme der grössten Menge Sauerstoff, bleibt diese Kupfer-Casein - Verbindung von derjenigen verschieden, die aus dem nichtdesoxydirenden Antheile des Caseins entsteht; in einer jeden dieser Verbindungen spielt das Kupfer eine andere Rolle.

Aus dem Kupferoxyd-Casein lässt sich bei jedesmaligem Auflösen und Präcipitiren ein Theil des Kupferoxydes abtrennen; das Kupferoxydul-Casein giebt nicht eher eine Spur des aufgenommenen Kupfers ab, als bis das Casein zerstört ist.

Die Entstehung des Kupferoxydul - Caseins lässt sich auf zweifache Weise deuten: entweder ist das Kupferoxydul im Momente seines Entstehens an die Stelle des reducirenden Wasserstoffs getreten um denselben zu substituiren, und das wäre dann der erste beobachtete Fall dieser Art, oder es ist bei der Oxydation des Gesamt-Casein-Moleküls auf Kosten des Kupferoxydes im Momente der beiderseitigen Aenderungen eine gepaarte Verbindung entstanden, ähnlich den gepaarten Säuren.

Ich kann über diese Verhältnisse nur Vermuthungen hegen und wünschen, dass begabte Forscher sich veranlasst finden möchten, das von mir Beobachtete zu prüfen und weiter zu führen.

Obwohl bisher mehr der Roseschen Hypothese ergeben, kann ich in den dargelegten Versuchen nichts finden, was zu deren Gunsten sich deuten liesse; das Beobachtete veranlasst mich zu glauben, dass die Mineralbestandtheile organischer Stoffe im oxydirten Zustande mit den organischen Substraten gepaarte Verbindungen darstellen und in dieser Weise deren Eigenschaften mitbestimmen.

