

Einige Methoden

zur

Werthbestimmung der Milch.



Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Grades eines

Doctors der Medicin

verfasst und mit Genehmigung

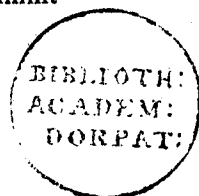
Einer Hochverordneten Medicinischen Facultät der Kaiserl.

Universität zu DORPAT

zur öffentlichen Vertheidigung bestimmt

von

Eduard Taraszkwicz.



Ordentliche Opponenten:

Prof. Dr. R. Boehm. — Prof. Dr. V. Weyrich. — Prof. Dr. G. Dragendorff.

DORPAT 1873.

Gedruckt bei Heinr. Laakmann.

Seinem Vater

in dankbarer Liebe

gewidmet

vom Verfasser.

Gedruckt mit Genehmigung der medicinischen Facultät.

Dorpat, den 2. Mai 1873. Decan Boettcher.
(Nr. 118.)

D42753

Einleitung.

Als ich meinen hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dragendorff um ein Thema zu meiner Inaugural-Dissertation anging, schlug derselbe mir den Versuch vor, die zuerst von Prof. Almén ¹⁾ in Upsala, dann von Liborius ²⁾ und Girgensohn ³⁾ zur quantitativen Bestimmung des Eiweisses benutzte Methode der Tanninfällung auch für die quantitative Bestimmung des Caseins der Milch auszunutzen, und dabei namentlich die Aufstellung eines Titrirverfahrens, mittelst dessen in nicht zu langer Zeit mehrere Milchproben einer Werthbestimmung unterworfen werden könnten, im Auge zu haben.

Wenn sich allmählig herausstellte, dass das angezogene Princip gerade für das Titriren der Milch nicht wohl anwendbar sei, so liess sich doch der Werth desselben zur

1) Neue Jahrbücher für Pharmacie und verwandte Fächer. 1870. Bd. XXXIV. p. 215.

2) Paul Liborius, Inaug.-Diss. Dorpat 1871. Beiträge zur quantitativen Eiweisbestimmung.

3) Leonhard Girgensohn, Inaug.-Diss. Dorpat 1872. Beiträge zur Albuminometrie und zur Kenntniss der Tanninverbindungen der Albuminate.

gewichtsanalytischen Bestimmung sämtlicher in der Milch vorkommender eiweissartiger Bestandtheile darthun; und es gelang weiter ein auf anderer Grundlage beruhendes Verfahren der Titrirung zu finden, welches obigen Ansprüchen genügt, und dessen Verwendbarkeit ich auf Grundlage der nach der Tannin-Methode ausgeführten Controleversuche darthun konnte. Der Besprechung dieser beiden Bestimmungsarten des Caseins, der gewichtsanalytischen mittelst Tannin, der volumetrischen mittelst Kupferacetat, sind die vorliegenden Blätter gewidmet.

Ich ging auf dieses vorgeschlagene Thema um so bereitwilliger ein, als mir dadurch Gelegenheit geboten wurde, auf einem mir bis dahin im Ganzen unbekannt gebliebenen Gebiete mich zu moviren und zu vervollkommen.

Schon seit jeher haben viele Gelehrte der Milch eine rege Aufmerksamkeit zugewandt, um ihre Bestandtheile qualitativ und quantitativ näher kennen zu lernen, zumal sie nicht nur als Hauptnahrungsmittel so ziemlich allen Völkern dient, sondern auch als Beimischung zu den verschiedensten Speisen eine wichtige Rolle spielt. Weil nun der Consum derselben aus dem eben berührten Umstande ein sehr grosser ist, so ist es für die Milchverkäufer sehr verlockend gewesen, die Milch den Consumenten möglichst verfälscht feil zu bieten.

So ist denn das Capitel der Milchverfälschung für die Sanitätspolizei sehr wichtig geworden, und letztere hat zur Bekämpfung derselben vielfach die Fachmänner in Anspruch genommen.

Die Verfälschungen der Milch bestehen zunächst und besonders in einer Verdünnung mit Wasser, dann in einer Beraubung wesentlicher Milchbestandtheile, die als Sahne sich abscheiden, endlich in Beimengung gewisser fester Stoffe, welche dazu bestimmt sind, den geschehenen Wasserzusatz oder die Entfernung der Sahne zu maskiren.

Die festen Stoffe, welche man der Milch zuzumengen pflegt, und unter denen vorzugsweise Kreide, Gyps, Stärkemehl, Kalbshirn und dergleichen zu nennen wären, will ich in dieser Abhandlung nicht, oder nur vorübergehend berühren. Ihr Nachweis ist bekanntlich auf microscopischem Wege nicht allzuschwer ausführbar, und ich kann dem darüber Bekannten nichts Neues hinzufügen.

Einen Wasserzusatz, ein geschehenes oder zu stark ausgeführtes Abrahmen nachzuweisen, war die Aufgabe vieler Gelehrten.

Man hat zu diesem Zwecke sowohl physicalische, als auch chemische Methoden empfohlen und in Anwendung gebracht.

Auch die physicalischen Methoden — Instrumente verschiedenster Art und mannigfachster Construction — will ich übergehen, weil sie bereits in zahlreichen Werken und Zeitschriften näher besprochen, und ihre Vorzüge sowie Unzulänglichkeiten zur Genüge bewiesen sind. Es soll dies neuerdings auch noch in einer kleinen monographischen Arbeit geschehen sein, die leider bisher noch nicht nach Dorpat gekommen, über welche aber ein anerkennendes Referat in der „Prager Vierteljahrsschrift für practische Medicin,“ Bd. 115 vorliegt.

Was die chemischen Methoden betrifft, so hat man die Milch auf ihre Güte durch quantitative Bestimmung entweder der in derselben enthaltenen sämtlichen festen Stoffe, oder nur eines derselben zu prüfen gesucht.

Peligot¹⁾ nimmt eine gewogene Menge Milch, dampft sie unter stetem Umrühren auf einem Wasserbade bis zur vollständigen Trockne ein, wägt nun den trockenen Rückstand, den er einige Zeit im Exsiccator über Schwefelsäure hat abkühlen

1) Kléncke. Verfälschung der Nahrungsmittel und Getränke. Theil II, pag. 512.

lassen, und bestimmt aus dem Gewichtsverlust, den die Milch durch das Eindampfen erlitten hat, den Procentsatz des Wassers. Diesen trockenen Rückstand extrahirt er mit Aetheralcohol, trocknet ihn abermals und wägt. Aus diesem Gewichtsverlust ergibt sich die Menge der Butter; letztere lässt sich auch berechnen aus dem Gewicht des Rückstandes nach Verdampfen des ätherischen Auszuges und Trocknen bei 100° C. Den mit Aether extrahirten Milchrückstand wäscht er in kaltem Wasser aus, und entfernt so den Milchzucker und die löslichen Salze, welche in der Lösung bleiben, trocknet den Rückstand, und die Wägung desselben ergibt die Menge des Caseins. Durch ein abermaliges Eindampfen und Trocknen des Filtrats, durch Entfernen der löslichen Salze mit Alkohol bekommt er das Gewicht des Milchzuckers.

Die Dumas¹⁾-Scherer'sche²⁾ Methode ist der Peligot'schen gleich, weicht nur bei der Bestimmung der Butter, dann der löslichen Salze und des Milchzuckers ab. Dumas-Scherer wenden statt Aetheralcohol reinen Aether, und bei der Bestimmung des Milchzuckers und der löslichen Salze zum Auskochen statt reinen Wassers essigsäurehaltiges an.

Die Methode von Lecanu³⁾ hat das Eigenthümliche, dass man die Milch durch schwachen Alkohol gerinnen lässt, wodurch das Casein und das Fett abgeschieden werden. Letztere sammelt man, wäscht sie mit Aether aus, und bestimmt durch Abdunsten des Aetherauszuges die Buttermenge. Das Filtrat vom Weingeistniederschlage dampft man ein und erhält also als Rückstand den Milch-

1) Compt. rend. XXI. pag. 708.

2) Handwörterbuch der Physiol. Artikel: Milch.

3) Klencke, l. c.

zucker und die löslichen Salze, welche wiederum nach Peligot separirt werden.

Klencke ¹⁾ räth nun noch, damit das Casein möglichst vollständig und rein abgeschieden werde, vor dem Zusatz von Alkohol oder Essigsäure, die Milch mit Kochsalz zu sättigen.

Ein Uebelstand der Methoden Peligot's und Dumas-Scherer's besteht darin, dass das völlige Austrocknen bei grösseren Milchmengen schwer erreicht werden kann. Ihn zu vermeiden, sind mehrere Vorschläge gemacht worden.

Haidlen's ²⁾ Methode, welche an einigen Orten polizeilich als Controlemittel der Milch in Anwendung gezogen ist, besteht darin, dass man einer gewissen Quantität Milch zur Bestimmung des Wassers, der Butter, des Caseins, Milchzuckers und der löslichen Salze eine gewogene Menge gehörig gebrannten und getrockneten Gypses beimischt. Dieses Gemisch wird nun auf dem Wasserbade eingedampft, bei 100 ° im Luftbade völlig getrocknet und dann gewogen. Auf diese Weise lässt sich die Menge der festen Milchbestandtheile und die des Wassers berechnen, nachdem man das Gewicht des Gypses von eben gefundener Gewichtszahl abzieht. Behandelt man jetzt den aus festen Stoffen der Milch und aus Gyps bestehenden Rückstand mit Aetheralkohol, und nimmt wieder dieselbe Procedur des Trocknens und Wägens vor, so erhält man aus der Differenz das Gewicht der Butter, oder man bestimmt dieses durch Abdampfen des ätherischen Extractes mit darauffolgender Wägung. Der Rückstand enthält jetzt Milchzucker und lösliche Salze, die wiederum in früher angegebener Weise separirt und bestimmt werden.

1) l. c. pag. 513.

2) l. c. pag. 513.

Th. Behrmann ¹⁾, cand. chem. hatte sich zur Aufgabe gemacht, die Buttermenge der Milch, welche bei der Untersuchung mit dem Seidlitz'schen „prismatischen Lactoscop“ gewissen Lochnummern entsprach, auf dem gewichtsanalytischen Wege zu bestimmen. Er verfuhr nach der Haidlen'schen Methode, die er aber ein wenig modificirte, indem er zur Bestimmung der Trockensubstanz und Wassermenge, des Buttergehaltes, und dann des Milchzuckers immer neue Portionen Milch (10 Cc.) nahm. Letzteren bestimmte er vermittelst der Fehling'schen Titrirmethode, und das Casein aus der Trockensubstanz nach Abzug von Butter, Milchzucker und Asche.

Wiske ²⁾ verfährt auf ganz ähnliche Weise wie Haidlen, nur dass er statt gebrannten Gypses schwefelsauren Baryt nimmt.

Die Methode von Baumhauer ³⁾ unterscheidet sich gleichfalls von der vorhergehenden dadurch, dass er einen sehr weitläufigen, speciell zu diesem Zwecke construirten Apparat empfiehlt, und statt des Gypses weissen, mit Salzsäure ausgezogenen, reinen und gutgetrockneten Sand, oder farblosen Quarz anwendet.

An die Methode Lecanu's schliesst sich diejenige von E. Millon und A. Comaille ⁴⁾ an. Die genannten Autoren verdünnen die Milch mit $\frac{1}{5}$ Volum Wasser und setzen 5—6 Tropfen Essigsäure von 10⁰ hinzu, worauf nach gründlichem Umrühren ein Niederschlag von Casein und Butter entsteht, welcher abfiltrirt wird. Das Filtrat enthält Albumin, Lactoprotein, Milchzucker und Salze.

1) Th. Behrmann, cand. chem. Ueber galactometrische Methoden mit Bezugnahme auf das Seidlitz'sche „prismatische Lactoscop.“ Dorpat, 6ten Mai 1869.

2) Annalen der Chem. und Pharm. XCVIII. pag. 124.

3) Journal für pract. Chem. Bd. 84, pag. 145.

4) Compt. rend. T. 59 pag. 396.

Diesen Niederschlag waschen sie mit möglichst wenig Wasser, darauf mit Weingeist von 40 $\frac{0}{10}$, zuletzt mit Aetheralkohol und reinem Aether aus, bis einige Tropfen desselben, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, sich verflüchtigen. In diesem letzten Filtrat befindet sich nun die Butter, welche nach dem Verdunstenlassen des Aethers in einem tarirten Glasgefäß gewogen werden kann. Auf dem Filter befindet sich das reine Casein, — ein weisses Pulver —, welches getrocknet, durch Wägung bestimmt wird. Das von dem durch Essigsäure erzeugten Niederschlage herrührende Filtrat theilt man in 3 Theile. Die erste Portion erhitzt man bis zum Kochen; wodurch das Albumin coagulirt wird, und filtrirt es siedend ab. Das Coagulum wird zuerst mit Wasser, darauf mit Alkohol und Aether ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Aus dem Filtrat vom Albuminniederschlage fällt man mit dem Millon'schen Reagens (salpetersaures Quecksilberoxyd) das Lactoprotein; wäscht das Coagulum mit Wasser, dem $\frac{1}{100}$ Salpetersäure zugesetzt ist, darauf mit reinem Wasser und schliesslich mit Alkohol und Aether, trocknet und wägt. Die zweite Portion dient zur Bestimmung des Milchzuckers mittelst Titrirung mit Kupferoxydlösung nach Barresville (Trommer-Fehling); durch Eindampfen der dritten Portion zur Trockne und Glühen erhält man die Salze in toto.

Rich. Pribram¹⁾ schlug, sich stützend auf die Beobachtung von Wittstein²⁾, dass aus der Milch, wenn ihr Kochsalz im Ueberschuss zugesetzt wird, das Casein vollständig gefällt wird, so dass die Molke klar abfiltrirt werden kann, folgendes Verfahren vor: Er wägt 1000 Gran Milch nebst 360 Gran gereinigten Kochsalzes in ein ta-

1) Vierteljahresschr. für pract. Pharm. Bd. 16, pag. 183.

2) Vierteljahresschr. für pract. Pharm. Bd. 9, pag. 31, u. 177.

rirtes Becherglas hinein, bringt es langsam einige Minuten lang zum Kochen, lässt darauf dasselbe erkalten und setzt so viel Wasser hinzu, dass die Gesammtmenge des Becherinhalts 1400 Gran ausmacht. Nachdem er diese tüchtig mit einem Glasstabe durchgerührt hat, filtrirt er die Molke ab, und bestimmt vermittelst der Fehling'schen Lösung den Milchzuckergehalt. Den Rest des Becherinhalts dampft er in einer flachen Porcellanschale auf dem Wasserbade ein, wäscht ihn mit Aether aus, und aus dem in ein tarirtes Becherglas gebrachten Aetherfiltrat berechnet er nach Verdunstenlassen des Aethers durch Wägung die Buttermenge. Den Rückstand bringt er in ein Becherglas, und nachdem er ihn mit Wasser ordentlich ausgekocht hat, trocknet er ihn bei 120° C. und wägt. Der gewogene Rückstand ist Casein.

Die eben besprochenen gewichtsanalytischen Methoden erreichen die Prüfung der Milch durch Bestimmung sämtlicher oder der wesentlicheren in ihr enthaltenen Stoffe. Ihre Ausführung nimmt längere Zeit in Anspruch, was die Benutzung im Interesse der Sanitätspolizei hindert.

Man hat deshalb versucht, durch die Bestimmung nur eines einzigen dieser Bestandtheile auf die Qualität der Milch zu schliessen. In solcher Erwartung entstanden die Arbeiten von Alex. Müller ¹⁾, welcher zu dieser Bestimmung die Butter vorschlug. Sie ist in der letzten Zeit von A. Schukoffsky ²⁾ auch zur Analyse der Frauenmilch selbstständig angewendet worden. Sie lässt einen Raumtheil Milch mit 7 Raumtheilen wasserfreien Aetheralkohol (3 : 1) mengen und tüchtig umschütteln, wodurch einerseits Casein, Milchzucker und Mineralbestandtheile gefällt wer-

1) Journ. f. pract. Chem. Bd. 82, pag. 13, u. Zeitschrift f. analyt. Chem. XI. Jahrg., 3. Heft, pag. 285.

2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft. Bd. V, pag. 75.

den, anderseits Wasser und Butter in Lösung bleiben. Von dieser Lösung nimmt man mit einer Pipette eine abgemessene Menge ab, und dampft sie ein. Darauf behandelt man sie abermals mit Aether, bringt diese Lösung in ein dazu tarirtes Bechergläschen, wo der Rückstand nach völlig erfolgter Verdunstung als Butter gewogen wird.

G. Hoyer mann ¹⁾ prüfte die Milch auf ihre Güte gleichfalls durch Bestimmung der Butter folgendermassen: Nachdem er eine gewogene Menge Milch bis zum Sieden erhitzt und hierauf auf 12 — 15 ° im Wasser abgekühlt hatte, schüttelte er dieselbe so lange, bis die Butter in Klümpchen sich abgeschieden hatte, sammelte die Butterklümpchen auf einen Trichter, der mit feuchter Gaze ausgekleidet war, und brachte sie in ein anderes Glas, wo noch einige Mal dieses Manöver des Schüttelns und Auswaschens mit kaltem Wasser wiederholt wurde. Darauf wurde die Butter gewogen.

Vernois und Becquerel ²⁾ beurtheilten die Qualität der Milch nach dem Zuckergehalt. Sie liessen die Milch gerinnen durch Lab oder Essigsäure, darauf filtrirten sie die Molke ab und bestimmten mittelst des Circularpolarisationsapparats oder einer titrirten Fehling'schen Lösung den Milchzucker.

Andere berechneten zum Zweck der Werthbestimmung den Caseingehalt, so Lade ³⁾, welcher denselben mit salpetersaurer Quecksilberoxydlösung, und E. Monier ⁴⁾, welcher mittelst Chamäleonlösung bestimmte.

1) Archiv für Pharm. 116 pag. 127.

2) Ann. d'hygiene 1857, pag. 278.

3) Polytechn. Centralblatt 1852.

4) Compt. rend. Bd. 46, pag. 256.

Endlich bleibt mir noch übrig zu erwähnen, dass einzelne, z. B. Kléncke¹⁾ und Simler²⁾ auch versucht haben, durch Verdampfen einer gewogenen Menge Milch bis zur Trockne und durch Wägung des Milchrückstandes die Güte der Milch zu prüfen, oder durch genanntes Verfahren andere Methoden zu unterstützen, oder sie zu controliren.

So dampfte Reiset³⁾ die Milch, die auf dem Donné'schen Lactoscope beliebige Grade zeigte, ein und berechnete die Procentmenge der festen Bestandtheile in derselben.

Aehnliche Controleversuche bezüglich der Brauchbarkeit des Vogel'schen Lactosopes stellte Julius Erdmann⁴⁾ an. Er bestimmte mittelst des Vogel'schen Lactosopes die Procentmenge der Butter und controlirte dieselbe, indem er von derselben Milch eine gemessene Menge auf dem Wasserbade eindampfte und aus dem trocknen Rückstande den Procentgehalt der festen Bestandtheile gewichtsanalytisch aufstellte. Aus seinen zu diesem Zwecke angestellten 52 Versuchen mit Normalmilch auf feste Bestandtheile ergibt es sich, dass dieselben einer Schwankung von 11,25—14,80 % unterliegen. Das Mittel aus seinen Versuchen ist 12,44 %, so dass er in runder Zahl 12 % feste Bestandtheile als Norm für die Berechnung des Wassergehaltes annimmt.

Charles Ekin⁵⁾ giebt in einem Aufsätze an, dass Mr. Wanklyn zur Prüfung der Milch auf ihre Güte die Bestimmung der Trockensubstanz und der Asche empfohlen hat.

1) l. c.

2) R. Th. Simler, Dr. Die Prüfung der Milch auf ihre Güte und Fälschung. Aarau, 1869.

3) Kléncke, Verfälschung der Nahrungsmittel u. Getränke. Theil II, pag. 508.

4) Archiv der Pharm. Bd. 132, pag. 220—232.

5) The pharmaceut. journal 1872 Nr. 31.

Um die letztere zu bestimmen, rath er den eingedampften Rückstand erst vorsichtig zu glühen, weil die Chloride sehr flüchtig sind, und dann zu wägen. Nachdem dieses geschehen ist, wird die gewogene Asche einer stärkeren Glühhitze ausgesetzt und dann abermals gewogen.

Diese zur Trockenbestimmung benutzten Methoden sind zum Theil schon bei der Besprechung der von Peligot¹⁾, Haidlen²⁾, Baumhauer³⁾, Behrmann⁴⁾ in Anwendung gebrachten Untersuchungsweisen besprochen worden. Ihre Ausführung nimmt für die Praxis allzuviel Zeit in Anspruch.

Diese Schwierigkeiten der Trockenbestimmung finden sich auch in einer Notiz in „The pharmaceutical journal“⁵⁾ anerkannt, auch ist dort richtig bemerkt, dass diese vorzugsweise auf Rechnung allzugross genommener Quantitäten gebracht werden müssen. Es wird deshalb aufgefordert, nicht mehr als 5 Grm. Milch zu einem Versuch zu nehmen. Ich werde später zeigen, dass auch diese Menge noch verringert werden kann.

Auch ich bekenne mich zu der Ansicht, dass für die gewöhnlichen polizeilichen Untersuchungen der Milch vorläufig eine Berücksichtigung aller Milchbestandtheile unthunlich ist. Soll täglich eine grössere Anzahl von Milchsorten einer Werthbestimmung unterworfen werden, so müssen schnell zu beendigende Versuchsmethoden angewendet werden. Will man sich nicht mit den araeometrischen oder galactoscopischen Versuchen begnügen, so dürfte in der That die Trockenbestimmung, mit der in verdächtigen Milchsorten leicht eine Aschenbestimmung verbunden werden

1) l. c.

2) l. c.

3) l. c.

4) l. c.


5) Nr. 32, 1872.

kann, wenn sie mit der Quantitätsermittlung eines der übrigen Milchbestandtheile Hand in Hand geht, genügen. Von diesen übrigen Milchbestandtheilen möchte ich das Fett nur dann verwerthet sehen, wenn speciell die Frage vorliegt, ob eine Milch durch Abrahmen verändert wurde. Zum Erkennen eines Wasserzusatzes eignen sich besser der Milchzucker und namentlich die eiweissartigen Körper, auf denen vorzugsweise der Werth einer Milch als Nahrungsmittel beruht. Was wieder den ersteren betrifft, so kann er erst nach Beseitigung des Caseins etc. festgestellt werden. Für das Casein hoffe ich zeigen zu können, dass seine Titirung in der, keiner weiteren Vorbereitungen bedürftenden, lediglich mit Wasser verdünnten Milch ausgeführt werden kann. Letzterer Umstand veranlasst mich, der auf Ermittlung des Caseins basirten Milchuntersuchung das Wort zu reden.

Von den eben besprochenen Ansichten ausgehend, beabsichtige ich, im ersten der jetzt folgenden Abschnitte mich über eine Art der Trockenbestimmung der Milch auszusprechen, welche im hiesigen pharmaceutischen Institute zur Anwendung kommt. Ich werde dabei Gelegenheit haben, über die Beschaffenheit der hier in Dorpat verkauften Milch und die Anforderungen, welche man an dieselbe stellen kann, einige Erörterungen anzustellen. Der zweite Abschnitt soll über das Verhalten des Tannins gegen Käsestoff und über die gewichtsanalytische Bestimmung des Caseins handeln. Im dritten Abschnitte werde ich endlich das von mir benutzte Titirverfahren für Casein besprechen.

Zum Schlusse meiner Einleitung möge es mir gestattet sein, allen meinen hochverehrten Lehrern an der hiesigen Hochschule meinen innigsten Dank abzustatten. Zu einer ganz besonderen Pflicht aber wird es mir, dem Herrn Prof. Weyrich, der mir während meiner ganzen Studien-

zeit auf's liebevollste entgegengekommen, und in der letzten Zeit, wo ich das Glück habe, ihn meinen Chef zu nennen, mich vielfach belehrte und liebenswürdig unterwies, meinen innigsten Dank abzustatten. Nicht minderen Dank schulde ich meinem hochgeehrten Lehrer, Herrn Prof. Dragendorff, der mich bei meinen in dieser Abhandlung niedergelegten Untersuchungen unermüdlich mit der gewohnten Liebenswürdigkeit mit Rath und That unterstützt hat, mit der Versicherung, dass die Erinnerung an die von ihm mir vielfach zu Theil gewordene Freundlichkeit mich durch's ganze Leben begleiten wird.



I.

Die schon früher erwähnten Methoden der Trockenbestimmung haben sämmtlich den Nachtheil, entweder zu viel Zeit in Anspruch zu nehmen, oder ungenau zu sein, weil das Austrocknen durch sie nicht gleichmässig erreicht wird.

Eine schnell ausführbare Methode der Trockenbestimmung, welche auch für polizeiliche Zwecke genügend genau ist, wurde zuerst von Prof. Dr. Franz Schulze in Rostock in Anwendung gebracht. Dieselbe besteht nach dem Referat¹⁾ von Herrn Prof. Dr. Dragendorff in Folgendem: Man nimmt eine genau gewogene Menge der zuvor umgeschüttelten Milch im Betrage von annähernd einem Gramm, (vom Rahme 0,5—0,6 Grm.) und dampft sie in möglichst flachen, gut ausgehämmerten dünnwandigen Platinschälchen, nicht, wie es bis jetzt gewöhnlich geschehen war, auf einem Wasserbade, sondern über einer ganz kleinen Spiritusflamme ein. Bei der Procedur des Eindampfens hat man zweierlei zu berücksichtigen: 1) dass dieses unter fortwährendem Blasen und Bewegen der Flamme geschieht, damit der Rückstand als feines Häutchen, ohne durch Luftblasen abgehoben zu sein, sich den Wandungen des Platinschälchens anlegt; und 2) dass diese Procedur mit

1) Pharmaceut. Zeitschrift für Russland, Jahrgang I pg. 276.

dem Eintritt einer schwachen gleichmässig gelblichen Färbung des Häutchens als beendet anzusehen ist. Das schwache Gelbwerden, welches auf beginnende Zersetzung des Caseins hindeutet, verursacht keinen Gewichtsverlust des letzteren. Nach dem Eindampfen und Trocknen über concentrirter Schwefelsäure im Exsiccator macht man sofort eine Wägung der Trockensubstanz.

Die nöthigen Manipulationen erfordern allerdings einige Uebung, welche sich indessen bald erlangen lässt, so dass bei mehreren Versuchen mit derselben Milch Differenzen von höchstens 2 % der Trockensubstanz vorkommen.

Wenn bei den früher genannten Methoden das gleichmässige Austrocknen des Milchrückstandes durch die Beimischung eines festen, indifferenten feingepulverten Körpers erzielt wurde, so wird dieses hier erreicht durch eine gleichmässige Austrocknung an den Wandungen des Platinschälchens, und zwar in viel kürzerer Zeit. Natürlich ist das nur möglich, falls man die oben angegebene Milch- resp. Sahnemenge nicht bedeutend überschreitet.

Die Untersuchungen der Milch auf ihre Güte vermittelt der Bestimmung der Trockensubstanz sind bis jetzt nur auf die Normal- und abgerahmte Milch ausgedehnt worden, während auf den Rahm ich dieselbe nirgends angewendet weiss.

Es wurden nach dieser Methode im Laufe des vorigen Semesters 126 Milch- und Sahneproben, die von der Dörptschen Polizei zur Prüfung eingeliefert waren, untersucht, und zwar 64 Schmandproben, 58 Proben von kalter oder abgerahmter, und 4 von warmer oder Normalmilch. Von diesen waren den Producenten oder deren Knechten abgenommen: von Sahne 30, von abgerahmter 29 und von warmer Milch 1; der Rest stammte aus den hiesigen Milchbuden, also von Wiederverkäufern. Sämmtliche Proben wurden untersucht, nachdem die Polizei durch öffentliche Bekanntmachungen darauf vorbereitet hatte.

In folgender Tabelle habe ich die Resultate der angestellten Untersuchungen zusammengestellt. Die Columnne I bezeichnet den Procentsatz der festen Bestandtheile des Rahmes aus erster Hand; Columnne II handelt von der Sahne der hiesigen Wiederverkäufer; Columnne III und IV enthalten den Procentsatz der abgerahmten, sogenannten kalten Milch, und zwar Columnne III derjenigen aus erster Hand, und Columnne IV derjenigen aus den Milchbuden. In der Columnne V finden sich die Zahlenwerthe der festen Bestandtheile ungerahmter Milch, wie sie von einigen Gütern geliefert worden ist.

Mehrmals waren die Sahne- und Milchproben entweder von einem und demselben Producenten resp. deren Knechten, oder aus einer und derselben Milchbude entnommen, und zwar in verschiedenen Zeitabständen, so in der Columnne I Nr. 3, 4 und 6; 26 und 28; 21, 16 und 12; 24, 11 und 15; 9 und 14; in der Columnne II Nr. 14 und 8; 7 und 21; in der Columnne III Nr. 12, 4, 7 und 19; 3 und 20; 29 und 7; 23, 28 und 26; 9, 24 und 18; 25 und 13; in der Columnne IV Nr. 4 und 13; 17 und 28.

Nr.	I.	II.	III.	IV.	V.
	Procent.	Procent.	Procent.	Procent.	Procent.
1	24,9	21,9	12,6	13,9 (Aufgekocht.)	13,9
2	23,8	20,8	12,6	12,1	13,4
3	23,35	20,7	12,15	11,7	13,26
4	23,2	20,1	12,05	11,4	} gut
5	22,1	19,9	11,8	11,4	
6	21,6	19,8	11,8	11,2	} sehr gut
7	21,1	19,5	11,7	11,2	
8	20,9	19,4	11,6	11,1	} sehr gut
9	20,6	19,4	11,6	11,1	
10	20,3	19,0	11,3	11,1	} gut
11	20,2	18,9	11,20	11,0	
12	20,1	18,7	11,12	10,7	} gut
13	19,8	18,5	11,1	10,7	
14	19,8	18,3	10,88	10,7	} gut
15	19,6	18,1	10,83	10,6	
16	19,5	17,7	10,8	10,6	} gut
17	19,5	17,6	10,8	10,5	
18	19,5	17,6	10,8	10,3	} gut
19	19,27	17,5	10,8	10,2	
20	19,25	17,5	10,7	10,0	} mittel-mässig
21	19,01	17,1	10,55	9,8	
22	18,8	17,0	10,5	9,6	} langes Stehenlassen der Normalmilch
23	18,8	17,0	10,21	9,5	
24	18,4	16,8	10,12	9,3	} Wasserzusatz
25	18,3	16,7	9,86	9,1	
26	18,0	16,7	9,8	8,8	} Wasserzusatz
27	17,8	16,6	9,8	8,7	
28	17,3	16,6	9,13	8,5	} Wasserzusatz
29	17,2	16,3	8,57	8,5	
30	16,6	16,2			
31		15,9			
32		15,7			
33		15,2			
34		15,1			

Bevor ich an die nähere Betrachtung dieser vorliegenden Tabelle gehe, erlaube ich mir anzuführen, dass schon Klencke¹⁾ aus den Analysen nach verschiedenen Autoren den Schluss zieht,

1) L. c.

dass eine Normalmilch zwischen 14 und 13 % fester Bestandtheile haben muss.

Desgleichen findet J. Erdmann¹⁾ in einer guten hiesigen Milch durchschnittlich über 13 %. Mr. Wanklyn²⁾ kommt für London zu ähnlichen Resultaten und giebt an, dass eine Normalmilch, die unter 12 %, und eine abgerahmte Milch, die unter 10 % fester Bestandtheile hat, schon verfälscht ist.

Aus dieser Tabelle ersieht man ein Schwanken der festen Bestandtheile in der Columne I und II zwischen 24,9 und 15,1%; in der Col. III und IV zwischen 12,6 und 8,5; in der Col. V zwischen 13,9 und 12,8 %.

Nach Durchmusterung dieser Tabelle kann man annähernd richtig behaupten, dass ein Rahm, der zwischen 25 und 22 % an festen Bestandtheilen giebt als sehr gut, von über 22—19,5 % als gut, und von 19,5—18 % als mittelmässig bezeichnet werden kann. Schwankt der Gehalt an festen Stoffen zwischen 18 und 17 %, so kann man annehmen, dass dieses durch ein absichtlich unvorsichtiges Abheben des Rahmes bedingt ist, wodurch ein Theil der Milch mitgenommen wird, oder dass der Sahne direct Milch zugesetzt ist; und sinkt sie unter 17 %, so ist sie höchst wahrscheinlich mit Milch verfälscht. Enthält ein Rahm zwischen 16 und 15 % fester Bestandtheile, wie sie in dem Rahme aus den Milchbuden vorkommen, so ist man meistens zu der Annahme berechtigt, dass hier schon eine Verfälschung im höheren Grade vorliegt, und zwar in der Weise vorgenommen, dass ein Theil aus erster Hand käuflichen Rahmes mit einem Theil käuflicher Milch gemischt ist.

Eine Normalmilch ist sehr gut zu nennen, sobald sie zwischen 15 und 14 % fester Bestandtheile hat; gut bei einem Procentsatz von 14—13. Unter 13 % ist sie schon verdächtig.

Was nun die sogenannte kalte Milch anbetrifft, so verdient sie das Attribut sehr gut von über 12—11 %; gut von 11

1) L. c. 2) L. c.

bis 10,5 %; mittelmässig von 10,5—10 %. Betragen die festen Bestandtheile nur 10—9 %, so ist sie schlecht, was durch allzulanges Stehenlassen und unvorsichtiges Abheben der Rahmtheile von der Normalmilch bedingt ist. Bei unter 10 % ist sie absolut schlecht, und ist mit Wasser versetzt.

Ferner ergibt die Tabelle, dass derartige Verfälschungen in grösserem Massstabe in den sog. Milchbuden vorgenommen werden, sowohl hinsichtlich der Verfälschung des Rahmes, als auch der kalten Milch. So kommt unter 34 Proben aus den Milchbuden keine Sahne vor, der das Attribut sehr gut beigelegt werden kann.

Endlich muss ich auf eine interessante Thatsache, die sich aus den Zahlen dieser Tabelle ergibt, hinweisen, nämlich die, dass das Einschreiten der betreffenden örtlichen Behörde auf die Beschaffenheit und Güte der Milch von grossem Belang ist. Ich führe als Beispiel hiezu an den Versuch Columnne III, Nr. 29 und 7, wo der betreffende Milchlieferant eine Milch auf den Markt gebracht hatte, die circa 30 % Wasserzusatz hatte, wofür er von der Polizeibehörde eine Verwarnung erhielt. Als nach längerer Zeit von demselben Verkäufer wiederum eine Milchprobe genommen wurde, ergab sie bei der Untersuchung 11,7% fester Bestandtheile, und musste als gut bezeichnet werden.

Gegen die Methode der Trockenbestimmung lässt sich einwenden, dass die Milchverkäufer durch Zusatz fremder Stoffe, wie Stärkemehl, Mehl, Hirn, Kreide, Gyps etc. eine verdünnte Milch dahin bringen können, dass sie das von normaler zu fordernde Quantum an Verdunstungsrückstand liefert. Aus diesem Grunde muss vor Anstellung des Versuches zunächst eine microscopische Prüfung auf die genannten Verfälschungen vorgenommen werden, und nur wo diese nichts Verdächtiges ergibt, hat man die Trockenbestimmung auszuführen.

Sollte man einen Zusatz unorganischer Stoffe vermuthen, so wägt man, nachdem die Trockensubstanz der Milch festgestellt und der organische Theil derselben durch Einäschern

des Rückstandes fortgeschafft worden, die zurückbleibenden Salze. Bei Untersuchung hiesiger reiner Proben erhält man:

in ungerahmter Milch . . .	0,7226	% Asche
„ abgerahmter Milch . . .	0,6926	„ „
„ Sahne	0,7418	„ „

Man kann also annehmen, dass Flüssigkeiten, welche über diesen Procentsatz Asche liefern, verfälscht sind.

Ein solches Verbrennen des Trockenrückstandes, das in wenigen Minuten erreicht wird, muss man so wie so vornehmen, um die Platinschale reinigen zu können.

Sollte speciell noch vermuthet werden, dass einer Milch, wie das im Sommer sehr häufig geschieht, Soda oder Natriumbicarbonat zugesetzt wurde, so prüfe man die Reaction des Aschenrückstandes gegen Lackmus. Unverfälschte Milch liefert eine fast neutral reagirende Asche. Ein Zusatz oben erwähnter Salze macht sich durch alkalische Reaction des Aschenrückstandes leicht bemerkbar.

II.

Die Vermuthung von Prof. Almén¹⁾ in Upsala, dass das Tannin zur quantitativen Bestimmung von Eiweiss sich eigne, veranlasste Liborius²⁾ Titrirversuche mittelst Tannin vorzunehmen, bei welchen er aus den Controlebestimmungen, die zu diesem Behufe durch Alkohol-fällung und nach der Scherer'schen Methode angestellt wurden, berechnete, wie viel trockenem Albumin demnach ein Cc. einer Tanninlösung entsprach.

Später bewies Girgensohn³⁾, dass aus dem Tannin-niederschlage des Albumins durch kochenden Alkohol sämtliches Tannin entfernt wird, dass reines Eiweiss, und dieses vollständig hinterbleibt.

Liborius⁴⁾ hat auch schon den Wirkungswerth des Tannins gegenüber dem Casein der Milch bei einigen Versuchen berücksichtigt und denselben bei einigen Titrirversuchen mit abgerahmter Milch ziemlich ebensogross als den des Albumins erkannt.

An diese Erfahrung knüpften sich meine ersten Experimente über Caseinbestimmung an.

Als Versuchsflüssigkeiten dienten mir der Rahm, die un-abgerahmte und die warme oder Normalmilch, wie sie hier

1) N. Jahrbuch für Pharm. u. verw. Fächer Bd. XXXIV pg. 215. 1870.

2) l. c.

3) l. c.

4) l. c. pg. 70.

aus erster und zweiter Hand in den Handel kommen, also mehr oder weniger verfälscht; und dann unabgerahmte Milch, die ausschliesslich von einer Kuh herrührte, die circa 3 Wochen vor Anfang meiner Versuche gekalbt hatte. Diese Milch bekam ich bald nach dem Melken aus einem mir befreundeten Hause, und konnte mich daher auf die Echtheit derselben vollkommen verlassen.

Die Titerflüssigkeit, mit der ich operirte, bereitete ich mir nach den Angaben von Girgensohn¹⁾; auch bediente ich mich derselben Tanninsorte. Ich nahm von derselben 20 Grm. genau gewogen, und löste diese in 400 Cc. 85 % Alkohol. Dieser alkoholischen Lösung setzte ich 37,5 Cc. Acid. acet. glac. hinzu, verdünnte sie mit destillirtem Wasser bis auf 1 Litre und filtrirte.

Da nun die Titrirversuche von Liborius und Girgensohn gezeigt haben, dass um eine vollständige Fällung zu erzielen, ein Zusatz von Chlornatriumlösung unbedingt nothwendig ist, so habe ich mir letztere aus käuflichem Tischsalz ganz auf dieselbe Weise, wie meine Vorgänger hergestellt. Die Trockenbestimmung ergab 18,4 % trockenes Chlornatrium.

Bevor ich zur speciellen Betrachtung meiner Versuche übergehe, muss ich erwähnen, dass ich, was den Modus des Titirens anbetrifft, ganz wie Liborius und Girgensohn verfuhr. Die ersten Versuche galten ausschliesslich der Uebung, um dadurch die nöthige Gewandtheit zu erreichen.

Ich nahm hiezu je 3 Proben verschiedener, genau mit der graduirten Pipette gemessener Quantitäten Milch, verdünnte sie mit Wasser nach Zusatz einer gleichfalls gemessenen Menge Chlornatriumlösung, und überzeugte mich sehr bald von der Wahrheit, dass der Verbrauch der Titerflüssigkeit in je 3 dieser Proben von einer und derselben Milch ein gleicher war; und dass Differenzen von 0,1 Cc. bis höchstens 0,2 Cc. vorkamen.

1) l. c. pag. 15.

Dann untersuchte ich, ob bei gleicher Menge Milch, aber ungleicher Menge Wassers ein Unterschied im Verbrauch von Normallösung stattfindet. Die Resultate ergaben, dass Wasserzusatz bei gleicher Menge Milch ihn in nichts modificirt. Aus einer weiteren Reihe von angestellten Untersuchungen, wie sich der Titirversuch beim langsamen oder schnellen Zusatz einer Titirlösung macht, bin ich nicht im Stande zu entscheiden, ob bei langsamem Zusatz derselben davon mehr verbraucht wird, weil ich bei mehreren diesen Punkt betreffenden Versuchen eine gleiche Menge der Titerlösung anwenden musste.

Der sich bildende Niederschlag bestand aus einer Verbindung des Caseins (Albumins) mit Tannin, schloss aber auch sämmtliches in der Milch vorhanden gewesene Fett ein. Es kam nun zunächst darauf an, zu erfahren, welche Menge des Caseins im Niederschlage vorhanden, und dann, ob zwischen Gerbsäure und den eiweissartigen Bestandtheilen ein festes Verhältniss nachzuweisen sei. Zu diesem Zwecke wurden Bestimmungen gemacht, bei denen mit bekannten Mengen einer Milchsorte der Titirversuch ausgeführt, und dann aus gleich grossen Quantitäten derselben Milch der Niederschlag hergestellt und in seine näheren Bestandtheile zerlegt wurde.

Ich operirte gewöhnlich mit einer Versuchsflüssigkeit, die aus 5 — 10 — 20 Cc. Milch (sowohl warmer als auch kalter) oder Rahm bestand. Dieser setzte ich dann 5 Cc. erwähnter Kochsalzlösung und 40 Cc. destillirten Wassers hinzu, mischte sie mit einem Glasstabe ordentlich durch und nahm das Titiren wie Liborius und Girgensohn vor. Stets machte ich von jeder Milchprobe die Bestimmung in 4 Portionen. Nachdem ich in den 2 ersten Portionen die Quantität der nöthigen Titerlösung ermittelt hatte, setzte ich den beiden übrigen Versuchsflüssigkeiten das ganze Quantum der zur Fällung nöthigen Tanninlösung auf einmal zu, mischte den Inhalt des Becherglases mittelst eines Glasstäbchens durch, und brachte ihn auf ein gewogenes Filter, welches aus schwedischem Filtrirpapier be-

stand, und 24 Stunden erst im Trockenschrank, darauf 2—4 Stunden lang bei 110° C. getrocknet, dann tarirt war. Der Rückstand auf dem Filter wurde nun mit kaltem, (weil heisses Wasser, wie Liborius gezeigt hat, ein wenig Tannin löst) destillirtem Wasser solange ausgewaschen, bis sämmtlicher Zucker und lösliche Salze entfernt waren. Dieses wies ich nach durch Verdampfen eines Tropfens vom Filtrat, welches keinen Rückstand, und durch Behandeln des letzteren Filtrats mit salpetersaurem Silberoxyd nach Ansäuern mit Salpetersäure keine Reaction auf Chlornatrium geben durfte. Das Filter mit dem Niederschlage wurde auf einem Uhrgläschen 12—24 Stunden bei 100° C. im Trockenofen, dann 2—4 Stunden im Luftbade bei einer Temperatur von 110° C. erhitzt, in einem Exsiccator über concentr. Schwefelsäure erkaltet und gewogen. Nach Abzug des Filtergewichtes hatte ich also Caseintannat + Butter. Der getrocknete Niederschlag wurde, falls er sich vom Filter ohne letzteres zu schädigen, entfernen liess, oder wenn dieses nicht anging, mit dem Filter fein zerschnitten, in ein tarirtes Kochfläschchen geschüttet, mit rectificirtem Petroleumäther übergossen, gut verkorkt, und unter Umschütteln macerirt. Nach 24 Stunden wurde der Inhalt des Kochfläschchens, wo die Butter schon extrahirt war, bei Erhaltung des ersten Filters auf dasselbe, oder im entgegengesetzten Falle auf ein neues tarirtes gebracht und so lange mit Petroleumäther nachgewaschen, bis ein Tropfen des zuletzt durchgegangenen Filtrats auf blauem, feinem Postpapier keinen fettigen Rückstand zeigte. Von diesem sorgfältig ausgeführten, butterhaltigen Petroleumätherfiltrat wurde der Petroleumäther abdestillirt; darauf auf dem Wasserbade so lange verdunstet, bis kein Geruch nach Petroleumäther sich wahrnehmen liess, im Trockenofen getrocknet und die Buttermenge durch Wägung bestimmt. Nach Abzug letzterer behielt ich also das Caseintannat.

Der mit Petroleumäther bis zur Erschöpfung extrahirte

Rückstand wurde auf einige Zeit, um den Petroleumäther verdunsten zu lassen, in den Trockenofen und dann in ein Kochfläschchen mit 85 procentigem Alkohol gebracht, in welchem durch längeres Kochen (12—24 Stunden) sämmtliches Tannin in Lösung überging. Dieses alkoholische Extract wurde nun auf denselben Filtern filtrirt und so lange mit Alkohol nachgewaschen, bis ein verdunsteter Tropfen des Filtrats keine Reaction auf Eisensalze mehr zeigte, darauf getrocknet und gewogen. Das Gewicht gab die Menge des reinen Caseins. Nach Abzug des letzteren vom Gewicht des Caseintannats ergibt sich die verbrauchte Menge des trocknen Tannins.

Zur Entscheidung der Frage, ob die Fällung des Caseins durch Gerbsäure völlig erreicht werden könne, wurden zu verschiedenen Malen die bei mehreren Versuchen abfiltrirten Flüssigkeiten und Waschwasser aufgehoben und nach Abdunsten auf Stickstoff untersucht. Ich glühte die Rückstände mit Natrium und prüfte mit Eisenoxyduloxyd und Salzsäure, ob sich nicht ein bläulicher Niederschlag bilde. Mehrere Versuche in dieser Weise angestellt, ergaben negative Resultate, oder höchstens Spuren eines Niederschlages von Berlinerblau.

Von dieser Seite stand demnach meiner Mengenbestimmung des Caseins kein Hinderniss im Wege; denn dass mit dem Casein zugleich auch die übrigen Eiweisssubstanzen der Milch (Albumin, Lactoprotein) gefällt werden, kann für die Praxis, da sie gleiche Bedeutung als Nahrungsmittel besitzen, nur als Vortheil der Methode angesehen werden.

Desgleichen konnte ich durch Controleversuche darthun, dass der zur Entfettung benutzte Petroleumäther weder Caseintannat löst, noch Gerbsäure aus demselben extrahirt. Ebenso liess sich auch leicht beweisen, dass das getrocknet gewesene Caseintannat durch kochenden Alkohol von 90 % Tr. völlig von der Gerbsäure befreit werden kann, ohne dass dabei Casein oder Albumin in Lösung gingen. Die betreffenden Experimente wurden wie bei Girgensohn ausgeführt. Endlich

konnte ich mich auch überzeugen, dass der Tanninniederschlag nur Spuren von Aschenbestandtheilen einschloss.

Ich habe im Ganzen gegen 40 Versuche in oben erwähnter Weise angestellt und die Bestandtheile des Tanninniederschlages: Casein, Butter und Tannin quantitativ bestimmt.

Leider sah ich aber, dass beim Verbrauch einer gewissen Menge von Titerlösung die gewonnenen Resultate in Bezug auf das Casein von einer und derselben Milch zwar quantitativ in je 2 Versuchen unter einander bis auf die zweite, ja dritte Decimalstelle stimmten, nicht aber beim Vergleich verschiedener Milchsorten.

Es fand sich sehr häufig, dass ich beim Verbrauch einer und derselben Menge Titerlösung in einem Versuch bedeutend mehr, im andern weniger Casein auf dem gewichtsanalytischen Wege fand, — kurz, dass die gefundene Caseinmenge in keinem constanten Verhältniss zur verbrauchten Tanninlösung stand, wie dieses wohl der Fall war, wenn ich verschiedene Quantitäten von einer und derselben Milch dazu benutzte. Ich habe die Versuche mannigfach modificirt, den Versuch langsamer und schneller ausgeführt, den Zusatz von Chlornatrium erhöht und verringert etc., ohne zu genauen Resultaten gelangen zu können.

Wie ich vermuthete, ist die Essigsäure auf das Ergebniss von entschieden störendem Einfluss. Ich versuchte daher mit einer Titrirflüssigkeit, in der ich sie fortgelassen hatte, zu operiren. Es ergab sich aber aus den Titrirversuchen sehr bald, dass die Essigsäure unbedingt nothwendig sei, da ohne sie die Filtration gar nicht von Statten gehen wollte.

Weil nun die in den von mir angestellten Versuchen gefundenen Zahlenwerthe bei einer misslungenen Methode gar keinen Werth haben, so habe ich sie anzuführen unterlassen, und bei der Behandlung dieses Abschnittes meiner Arbeit nur ganz summarisch verfahren, um wenigstens gezeigt zu haben, dass die Anwendung der Titrirmethode vermittelt Tannins vorläufig zur quantitativen Bestimmung des Caseins resp. der

Güte der Milch sich nicht eigne, ebenso wie Girgensohn sie auf eiweisshaltige Harne anzuwenden widerräth.

Wohl aber lässt sich die Tanninfällung zur summarischen gewichtsanalytischen Bestimmung der eiweissartigen Stoffe in der Milch (Casein, Albumin, Lactoprotein) verwerthen. Ich habe nachgewiesen, dass das Tannin diese Stoffe vollständig niederschlägt, dass aus dem Niederschlage Butter und Tannin ausgezogen werden, und dass die eiweissartigen Stoffe so zur Wägung isolirt werden können. Wie weit die Uebereinstimmung in den in dieser Art vorgenommenen Analysen reicht, geht aus folgenden Zahlen hervor.

	Nr.	Milch-quantum.	Kochsalz-lösung in CC.	Zugsetzte Wasser in CC.	Durch Gewicht gefundenes Casein.	Casein-Procente der Milch.
		CC.			Grammes.	Procent.
Unabgerahmte Morgenmilch aus Dorpat	1	5	5	40	0,1810	3,62
	2	"	"	"	0,1888	3,776
Unabgerahmte Morgenm. aus einer Milchbude.	3	"	"	"	0,1350	2,70
	4	"	"	"	0,1371	2,742
Schmand aus Marrama	5	"	"	"	0,1332	2,664
	6	"	"	"	0,1366	2,732
Milch aus Marrama	7	"	"	"	0,1680	3,36
	8	"	"	"	0,1682	3,364
Milch aus Törwand	9	"	"	"	0,1184	2,368
	10	"	"	"	0,1212	2,424
Normalmilch aus einer Milchbude.	11	"	"	"	0,1610	3,22
	12	"	"	"	0,1595	3,19
Normalmilch aus einer Milchbude	13	"	"	"	0,1370	2,74
	14	"	"	"	0,1368	2,736
Warme Milch aus einem mir bekannten Hause	15	20	"	"	0,6627	3,3135
	16	20	"	"	0,6769	3,3845
	17	"	"	"	0,3302	3,302
	18	10	"	"	0,3371	3,371

Will man in dieser Art das Casein und die gleichbedeutenden Stoffe ermitteln, so rathe ich die Extraction mit Petroleumäther zu umgehen, weil in der getrocknet gewesenen Masse diese schwer vollständig erreicht werden kann. Beim Kochen des getrockneten Niederschlages mit Alkohol wird die Butter mit dem Tannin leicht vollständig in Lösung gebracht.

Das eben angegebene Verhalten des getrockneten Tannin-niederschlages gegen Petroleumäther erschwert die Beantwortung der Frage, ob die Tanninverbindung des Caseins nach festen Verhältnissen zusammengesetzt ist. Indessen glaube ich auf Grundlage der zahlreichen von mir ausgeführten Versuche annehmen zu dürfen, dass dies in der That der Fall ist, und dass der Gehalt des Niederschlages an Tannin nicht wesentlich abweicht von demjenigen des Albumintannates (2 : 3).

III.

Auf den Rath des Herrn Prof. Dr. Dragendorff versuchte ich eine Lösung des essigsauren Kupferoxydes als Titrirflüssigkeit für Casein auszunutzen.

Die Titerlösung, der ich mich bei diesen Experimenten bediente, war so bereitet, dass 20 Grm. krystallisirten essigsauren Kupferoxydes, welches im hiesigen pharmaceutischen Institute dargestellt war, in destillirtem Wasser erst gelöst und dann filtrirt wurden. Die Versuchsflüssigkeit war Normalmilch. Den Gehalt der Lösung an Kupferoxyd bestimmte ich nach 2 Methoden. Ich nahm 10 Cc. dieser Titrirflüssigkeit, und nachdem ich sie heiss mit überschüssiger Kalilauge versetzt und filtrirt hatte, wusch ich den Rückstand auf dem Filter aus, glühte und wog ihn. Die zweite Methode bestand darin, dass ich gleichfalls 10 Cc. dieser Lösung auf dem Wasserbade eindampfte und vorsichtig erhitze, um die Essigsäure zu vertreiben. Der geglühte Rückstand wurde, um etwa durch Kohle reducirtes Kupferoxydul zu oxydiren, mit rauchender Salpetersäure behandelt und durch nochmaliges Glühen auf der Deville'schen Lampe getrocknet. Ich machte nach jeder Methode je 2 Versuche, deren gefundene Zahlenwerthe unter einander bis auf 1—2 Decimilligrammes differirten, woraus ich dann das Mittel zog. Demnach

enthielten 10 Cc. der Titrirflüssigkeit 0,14515 Grm. (1 Cc. = 0,0145) reines Kupferoxyd.

Der Modus des Titrirens war ganz ähnlich dem des mit Tannin. Auch hier hatte ich Proben von Milch in verschiedenster Concentration gewählt. Als Maximum nahm ich für gewöhnlich 20 Cc., als Minimum 1 Cc. Milch.

Zunächst stellte ich Titrirversuche an, um zu sehen: 1) ob bei gleicher Menge Milch, aber ungleichem Wasserzusatz dieser von irgend einem Einfluss sei; 2) ob der Verbrauch der Titrirflüssigkeit in constantem Verhältnisse stehe zu der von einer und derselben genommenen Milchmenge; und 3) ob nicht der in der Milch enthaltene Milchzucker die Bestimmung störe.

Bevor ich zur Beantwortung der oben gestellten Fragen Zahlenbeispiele anführe, muss ich noch erwähnen, dass ein Zusatz von Chlornatriumlösung zur Versuchsflüssigkeit, welcher beim Titriren mit Tannin nöthig ist, hier die Filtration derart stört, dass ich ihn ganz fortließ. Falls ich die genommene Milchmenge mit dem 8fachen Volum destillirten Wassers diluirt hatte, so konnte ich den Kupferniederschlag ohne weiteres abfiltriren.

Desgleichen schalte ich gleich die Bemerkung ein, dass auch der entstehende Niederschlag alles Fett der Milch mechanisch einschliesst.

Aus einer grossen Reihe von Versuchen die ich ad I, II und III anstellte, nehme ich, da sie alle unter einander stimmen, nur einige heraus, welche entscheidend sind, die obigen Fragen zu beantworten.

Ad I und II.

No. 1	Normalmilch.	Aq. dest.	Titerlösung.	} Eine und dieselbe Normalmilch.
2	20 Cc.	40 Cc.	16 Cc.	
3	10 "	80 "	8 "	
	5 "	40 "	4 "	

No.	Normalmilch.	Aq. dest.	Titerlösung.	
4	5 Cc.	40 Cc.	4,7 Cc.	} Eine und dieselbe Normalmilch.
5	4 "	40 "	3,8 "	
6	3 "	40 "	2,8 "	
7	2 "	40 "	1,9 "	
8	1 "	40 "	1 "	
9	5 "	40 "	4,6 "	} Normalmilch.
10	5 "	80 "	4,6 "	
11	10 "	80 "	9,2 "	

Um die dritte Frage zu entscheiden, ob nicht der Milchzucker das Kupferoxyd reduciren, bereitete ich mir eine 10% (10 Grm. : 100 Aq. dest.) Milchzuckerlösung, mit der ich wie mit der Milch Titirversuche vornahm. In ein Bechergläschen mit 40 Cc. Wasser wurden 2—5 Cc. dieser bereiteten Lösung (0,2—1 Grm. Milchzucker enthaltend) abgemessen und dann dieser von der Titirlösung zugesetzt; es stellte sich jedoch auch nach mehrtägigem Stehen keine Reduction des Kupferoxydes ein. Desgleichen setzte ich die nämliche Menge der zu titirenden Milch hinzu, ohne einen Mehrverbrauch der Titirlösung zu beobachten, wie die Versuchsreihe III zeigt.

Ad III.

No.	Versuchsflüssigkeit.	Aq. dest.	Milchzucker.	Titerlösung.
1	10 Cc. } Normalmilch,	40 Cc.	— Cc.	8,1 Cc.
2	10 " } ein und dieselbe.	40 "	2 "	8,1 "
3	6 " } Eine und dieselbe	40 "	— "	5 "
4	12 " } Normalmilch.	40 "	2 "	10 "
5	10 " }	80 "	3 "	8,4 "

Aus diesen angeführten Zahlenbeispielen ist ersichtlich, dass die Wassermenge keinen Einfluss auf den Mehrverbrauch der titirten Lösung ausübt, und dass entsprechend der grösseren Milchmenge ein Plus an Titerlösung nöthig ist; ferner, dass der Milchzucker von gar keinem Belang ist auf diese Methode.

Auf diese Erfahrung gestützt, ging ich zur quantitativen Untersuchung des Kupferniederschlags über.

Ich stellte im Ganzen 22 Versuche an, von denen die 3 ersten von den übrigen sich dadurch unterscheiden, dass ich in ihnen auch die Buttermenge zu bestimmen suchte. Bei der Anstellung der 3 ersten Versuche verfuhr ich ganz ähnlich wie bei der mittelst des Tannins. Nachdem ich die erforderliche Menge der titrirten Lösung ermittelt und sie der Versuchsflüssigkeit auf einmal zugesetzt hatte, filtrirte ich und wusch so lange mit destillirtem Wasser nach, bis ich weder Reactionen auf Chlor-natrium mit salpetersaurem Silberoxyd, noch auf Kupfer mit Schwefelwasserstoff bekam. Darauf wurde das Filter sammt dem Niederschlage in früher erwähneter Weise getrocknet und gewogen. Ich bekam somit das Gewicht des Kupfercaseins + Butter. Diese wurde mit Aether bis zur scheinbaren Erschöpfung extrahirt, und nach Abdestilliren des letzteren jene bestimmt. Der nun zurückgebliebene Rückstand wurde behutsam von dem Filter in einen tarirten Porcellantiegel geschüttelt, das Filter über demselben verbrannt, weil sonst die sich bildende Kohle das Kupferoxyd reduciren könnte, und nun so lange über einer Berzelius'schen Lampe geglüht, bis sämtliches Casein eingeäschert war. Der Inhalt des Tiegels wurde, mit einigen Tropfen rauchender Salpetersäure behandelt, um das Kupferoxyd in salpetersaure Verbindung überzuführen, erst durch gelindes Erhitzen, wobei Dämpfe von Untersalpetersäure entwichen, später auf der Deville'schen Lampe geglüht. Nach dem Erkalten über concentrirter Schwefelsäure im Exsiccator wurde gewogen, woraus dann nach dem Abzuge des reinen Kupferoxydes von der Gewichtszahl der Verbindung von Kupferoxyd mit Casein das Gewicht des letzteren resultirt. Hiezu die Tabelle:

Nr.	Versuchsflüssigkeit. Normalmilch + Wasser.	Verbrauchte Titerlösung in Cc.	Casein in Grm.	Kupferoxyd in Grm.	Butter in Grm.
1.	5 + 40	4,1 Cc.	0,2111	0,0473	0,0450
2.	" "	4,1 "	0,2112	0,0475	0,0454
3.	" "	4,1 "	0,1993	0,0475	0,0577

Die zum Vergleich angestellten Versuche ergaben mittelst der Tanninfällung in 10 Cc. Milch resp. 0,303 und 0,3371 Grm. Casein. Auch an dieser Differenz war wiederum die mangelhafte Extraction der Butter Schuld, welche aus einem schon compact gewordenen Niederschlage nicht vollständig erreicht werden konnte. Ich modificirte bei den nächsten Versuchen daher das Verfahren insofern, als ich nach dem Aussüssen des Niederschlages durch Wasser, ohne vorher zu trocknen, die Extraction ausführte, und zwar anfang mit 85 procentigem Weingeist, dann mit absolutem Alkohol und zuletzt mit Aether bis zur Erschöpfung. Aus dem noch locker gelagerten Niederschlage liess sich die Butter leichter und vollständig entfernen. Der weitere Gang der Bestimmung ist derselbe, wie bei den ersten 3 Versuchen angegeben.

In folgender Tabelle habe ich der Kürze und Einfachheit wegen, und um Wiederholung von selben Zahlenwerthen zu vermeiden, eigentlich 2 Tabellen zusammengezogen.

In der Columne I. ist angegeben die Versuchsnummer; in II die Versuchsflüssigkeit in Cc.; in III die verbrauchte Menge essigsaurer Kupferoxydlösung in Cc.; in IV die durch Gewicht gefundene Menge trocknen reinen Caseins in Grm.; in VI das gebundene, durch Wägung gefundene Kupferoxyd; in VIII die für die verbrauchte Kupferlösung berechnete Kupferoxydmenge; in IX die Differenz zwischen der gefundenen und verbrauchten Menge des Kupferoxydes. Die in den Columnen V, VII und X vorkommenden Zahlen sind später berechnet, und entsprechen den aus den beststimmenden Versuchen gezogenen Mittelwerthen.

Anmerkung zu nebenstehender Tabelle: Zu den Versuchen von 10—13 incl. sind Controleveruche mittelst Tanninlösung mit derselben Milch zugleich angestellt worden

ad 10.	: 0,6627	Casein
ad 11.	: 0,6769	"
ad 12.	: 0,3302	"
ad 13.	: 0,3371	"

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
	Nr. des Versuchs.	Versuchsflüssigkeit + Aq. dest. in CC.	Verbrauchte Titerlösung.	Casein durch Titerrechnung in Grammes.		CuO im gebundenen in Grammes.	Niederschlag durch Titerrechnung in Grammes.	CuO in der Titerlösung in Grammes.	Differenz zwischen gebundenem und verbrauchtem CuO.	
Warme Milch	4	5 + 40	4,1	0,1542	0,1709	0,0379	0,0405	0,0595	0,0216	0,0184
	5	5 + 40	4,1	0,1540	0,1709	0,0377	0,0405	0,0595	0,0218	0,0184
	6	10 + 40	8	0,3378	0,3336	0,0808	0,0792	0,1161	0,0353	0,0360
	7	5 + 40	4,2	0,1581	0,1751	0,0420	0,0416	0,0609	0,0189	0,0189
	8	4 + 40	3,4	0,1271	0,1418	0,0285	0,0336	0,0493	0,0208	0,0153
Normalmilch	9	3 + 40	2,5	0,1094	0,1042	0,0223	0,0247	0,0362	0,0139	0,0112
	10	20 + 40	16	0,6661	0,6672	0,1563	0,1584	0,2322	0,0759	0,0720
	11	20 + 40	16	0,6759	0,6672	0,1556	0,1584	0,2322	0,0766	0,0720
	12	10 + 40	8,2	0,3255	0,3419	0,0812	0,0811	0,1190	0,0378	0,0369
Warme Milch	13	10 + 40	8,2	0,3333	0,3419	0,0782	0,0811	0,1190	0,0408	0,0369
	14	20 + 40	16	0,6675	0,6672	0,1624	0,1584	0,2322	0,0698	0,0720
	15	20 + 40	16	0,6688	0,6672	0,1628	0,1584	0,2322	0,0694	0,0720
	16	10 + 40	8	0,3373	0,3336	0,0814	0,0792	0,1161	0,0347	0,0360
	17	10 + 40	8	0,3349	0,3336	0,0821	0,0792	0,1161	0,0340	0,0360
	18	5 + 40	4	0,1735	0,1668	0,0408	0,0396	0,0580	0,0172	0,0180
	19	5 + 40	4	0,1768	0,1668	0,0402	0,0396	0,0580	0,0178	0,0180
Schlechter Rahm	20	20 + 40	12,3	0,5141	0,5129	0,1214	0,1217	0,1783	0,0565	0,0553
	21	10 + 40	6,1	0,2543	0,2543	0,0605	0,0603	0,0884	0,0279	0,0274
	22	5 + 40	3	0,1183	0,1251	0,0297	0,0297	0,0435	0,0135	0,0135

Indem ich zur Betrachtung dieser Tabelle übergehe, halte ich es für nothwendig zu erwähnen, dass die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit stets mehr oder weniger blau gefärbt war, je nachdem ich grössere oder kleinere Mengen Milch nahm, und dem entsprechend auch mehr oder weniger Titrirolösung verbraucht war. In dem Filtrat selbst war kein gelöstes Casein nachweisbar. Es ging hieraus hervor, dass, um das Casein vollständig zu fällen, ein Ueberschuss von Titrirolösung nöthig ist. Auch ein Vergleich der Gesammtmenge des in der Kupferlösung vorhandenen Oxydes mit der im Präcipitate gefundenen Kupferoxydmenge ergab eine solche Differenz. Er bewies aber auch, dass dieser Ueberschuss, d. h. die in der Lösung bleibende Quantität Oxyd zu der des Niederschlages in einem constanten Verhältnisse steht. Es kommen hier Fehler vor erst in der dritten Decimalstelle, — Resultate also wie man sie von einer Titriermethode nicht besser erwarten kann und darf. Dass der in der Milch vorhandene Milchzucker nicht den Kupferüberschuss bedingt, geht aus den schon früher mitgetheilten Versuchen hervor.

Was nun die Versuche selbst anbetrifft, so können die Versuche von Nr. 4—9 incl. als die ersten auf dem neuangebahnten Wege angestellten zum Theil nur die Bedeutung von Voruntersuchungen beanspruchen. Ich hätte sie vollkommen gestrichen, wenn sie mir nicht zum Beweis gedient hätten, dass man schnell sich in die Methode einarbeitet und bei einiger Uebung nur geringe Fehler begeht.

Die Versuche von 10—19 incl., welche, wie aus der Tabelle zu ersehen ist, recht genau unter einander stimmen, legte ich bei Berechnung der Zahlenwerthe in den Columnen V, VII und X zu Grunde. Die Versuche 20—22, welche unter einander gleichfalls stimmen, wurden mit schlechter, käuflicher Sahne unternommen. Sie beweisen, dass die grössere oder geringere Verdünnung nur sehr geringen Einfluss auf das Resultat ausübt, und dass es gleichgültig ist, ob man Milch oder

Sahne untersucht. Vergleicht man den beim Glühen des Kupfercaseins entstandenen Verlust mit der durch Tanninfällung gefundenen Caseinmenge, so sieht man, dass diese Zahlen übereinstimmen. Es folgt hieraus, dass der Glühverlust nur Casein resp. Albumin und Lactoprotein gewesen sein kann, — dass die Essigsäure des Kupfersalzes nicht mit in den Niederschlag eingeht.

Ich schliesse ferner aus den mitgetheilten Ergebnissen meiner Untersuchung, dass

- 1) 1 Grm. des in meiner Kupferlösung vorhandenen Oxydes sich mit 4,19 Grm. Casein vereinigt;
- 2) dass zur völligen Fällung dieser Verbindung ein Ueberschuss von 0,455 Grm. Kupferoxyd nöthig ist, und dass demnach
- 3) 1 Cc. der bei meinen Versuchen gebrauchten Titirlösung 0,0417 Grm. Casein anzeigt.

Es galt nun festzustellen, ob die verbrauchte Titirlösung ausschliesslich dem Casein zur Fällung gedient habe, oder ob auch andere Stoffe dieselbe in Anspruch genommen. Hievon wären speciell die phosphorsauren Salze, da sie von den Salzen in grösster Menge vorkommen, zu berücksichtigen, namentlich auch, weil diese für den Fall, dass sie in den Caseinniederschlag eingehen sollten, die obenberechnete Zusammensetzung des Niederschlages ungenau erscheinen liessen.

Für den Fall, dass eine Correctur anzubringen sei, musste ich das Quantum der in der hiesigen Milch- und Sahnesorten vorhandenen Phosphorsäure kennen lernen, und den Wirkungswerth dieser gegen eine Kupferlösung feststellen.

Die abgerahmte, die Normalmilch und der Rahm wurden auf ihren Phosphorsäuregehalt folgendermassen untersucht: Ich dampfte von jeder genannten Flüssigkeit je 50 Cc. in einem tarirten Platinschälchen auf dem Wasserbade zur Trockne ein. Der Rückstand wurde über einer kleinen Weingeistflamme erhitzt

und dann auf der Berzelius'schen Lampe vollständig eingeäschert, im Exsiccator über concentrirter Schwefelsäure erkaltet und gewogen. Abgerahmte Milch enthielt in 50 Cc. 0,3463 Grm., Normalmilch 0,3613 und der Rahm 0,3709 Grm. Asche. Die Aschenmenge wurde in verdünnter Salpetersäure gelöst, um die pyrophosphorsäuren in 3 basischphosphorsaure Salze überzuführen, filtrirt und mit salpetersäurehaltigem Wasser nachgewaschen. Die Filtrate wurden mit einer concentrirten Lösung von molybdänsaurem Ammon im Ueberschuss versetzt, Salpetersäure bis zur starksauren Reaction hinzugefügt, und die Flüssigkeit 2 mal 24 Stunden an einem 40° warmen Orte hingestellt. Der ausgeschiedene Niederschlag wurde durch Aufgiessen der Flüssigkeitsmengen auf die Filtra gesammelt ausgewaschen, in Ammoniakwasser gelöst und mit demselben nachgewaschen. Diese Lösungen wurden mit Magnesiamixtur und Ammoniak im Ueberschuss versetzt. Die nach 24 Stunden ausgeschiedenen Niederschläge wurden auf tarirte Filtra gebracht und mit Ammoniakwasser (1 : 3) so lange nachgespült, bis Chlorbaryum keine Reaction auf Schwefelsäure zeigte. Hierauf wurden die Niederschläge getrocknet und geglüht. Der Rückstand gewogen, ergab nach Abzug der Filterasche das Gewicht der pyrophosphorsäuren Magnesia, welche auf Phosphorsäure berechnet für 50 Cc. abgerahmter Milch 0,1246, für die Normalmilch 0,1226, und für den Rahm 0,1088 Grm. wasserfreie Phosphorsäure betrug.

Zu meinen Titrirversuchen wählte ich um zu erforschen, wie viel an Titrirlösung bei der Phosphorsäure der Milch nöthig ist, das neutrale phosphorsaure, saures phosphorsaures Kali, wovon ich vom ersten (K_2HPO_4) 0,374, vom zweiten (K_2HPO_4) 0,309 in 50 Cc. Aq. dest. löste. Ich experimentirte mit 25 Cc. dieser Lösungen + 25 Wasser. Diese genommenen Mengen entsprachen den in der Milch vorhandenen. Der Titrirversuch mit ihnen vorgenommen ergab einen Verbrauch an Titrirlösung: bei neutralem = 9,5 Cc. und bei saurem phosphorsaurem Kali = 10 Cc.

Hieraus folgt nun, dass selbst wenn ein Theil der zugesetzten Kupferlösung durch Phosphorsäure in Anspruch genommen wäre, dies bei Verbrauch von 5 Cc. Milch oder Sahne nur gegen 0,5 Cc. sein könnte.

Indessen liess sich beweisen, dass der Niederschlag des phosphorsauren Kupfers nur in neutraler Lösung entsteht. Geringe Mengen Essigsäure, wie sie bei der Bildung der Casein-Kupferverbindung frei werden, verhindern die Fällung der Phosphate. Im Filtrate vom Caseinniederschlage ist Phosphorsäure nachweisbar.

Auf die vorausgehenden Erfahrungen gestützt, glaube ich nun das Titriren des Caseins mit einer Solution von essigsaurem Kupferoxyd für Werthbestimmung der Milch empfehlen zu können.

In gleicher Weise lässt sich die Kupferfällung auch zur gewichtsanalytischen Untersuchung der Milch verwerthen. Wenn ich Milch mit essigsaurem Kupfer ausfalle, den mit Wasser ausgestüsten Niederschlag mit Alkohol und Aether extrahire, so muss mir der Verdunstungsrückstand des Alkohol und Aether einen Ausdruck für die vorhanden gewesene Buttermenge gewähren. Aus dem zuletzt mit Aether erschöpften Niederschlage berechnet sich nach dem Trocknen und Wägen die Caseinmenge auf Grundlage der Thatsache, dass dieser Niederschlag 80,73 % Casein enthält. Im Filtrate scheidet man, um Milchzucker zu finden, nachdem eine Zeitlang mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt worden, durch Kochen mit Kalilauge Kupferoxyd aus, filtrirt schnell ab, wäscht mit siedendem Wasser aus, löst den Niederschlag in Salpetersäure und titirt mit Cyankalium.

Wenn ich ferner, nachdem mir ein Titrirversuch die Menge des Caseins und des gefällten Kupferoxydes ergeben hat, den Niederschlag wäge, so muss die Differenz zwischen seinem Gewichte und der Summe der beiden erstgenannten Bestandtheile als ungefährer Ausdruck der Buttermenge verwerthet werden können.

Thesen.

1. Die Arterien-Unterbindung bei Elephantiasis Arabum hat keinen Erfolg.
2. Bei der acuten Angina tonsillaris sind Brechmittel indicirt.
3. Die Cataract-Extraction nach Liebreich ist zu verwerfen.
4. Bei Entzündung grosser Gelenke ist die permanente Extension das beste Mittel.
5. Die Anwendung des Fricke'schen Verbandes bei Epididymitis ist entbehrlich.
6. Die Transplantation von Cutisstückchen verbunden mit erhöhter Lagerung des betreffenden Gliedes ist das sicherste Mittel, um Geschwüre der unteren Extremitäten schnell zur Vernarbung zu bringen.

