Man ersieht aus dieser Arbeit, daß mit Hülfe von Liebig's Ansicht über die Art und Weise, wie die Harnsäure im Harn aufgelöst enthalten ist, nicht nur die Entstehung aller verschiedenen harnsäurehaltigen Sedimente leicht erklärt werden kann, sondern auch, daß sie sich sämmtlich künstlich nachmachen lassen. Ich glaube daher, daß sie einigermaßen dazu beitragen wird, diese Ansicht allgemein zu machen.

Ueber die flüchtigen Säuren im Käse; von *P. Iljenko* und *N. Laskowski*.

Unter den chemischen Vorgängen, zu denen die näheren Bestandtheile thierischer Körper bei ihrer wechselseitigen Berührung an der Luft und bei einer mäßigen Temperatur Anlaß geben, sind die Veränderungen, welche mit den Bestandtheilen der Milch unter denjenigen Umständen mit der Zeit vor sich gehen, unter welchen diese Bestandtheile in den Käsearten neben einander bestehen, gewiß eben so interessant, als noch nicht hinlänglich erforscht. Es dürfte daher keine Thatsache unwillkommen seyn, die in irgend einer Art beitragen könnte zur näheren Kenntniß dieser Veränderungen, welche, abgesehen vom rein chemischen Interesse und davon, daß sie ein in diätetischer und selbst toxikologischer Hinsicht merkwürdiges Nahrungsmittel betreffen, schon wegen einer gewissen Natürlichkeit der sie bedingenden Momente wichtige Erklärungen und Analogien für physiologische Erscheinungen gestatten.

Diesen Betrachtungen zufolge erlauben wir uns die Veröffentlichung nachstehender Untersuchung, die in dem Laboratorium zu Gießen, auf Veranlassung und unter den leitenden An-

weisungen des Hrn. Prof. Liebig veranstaltet wurde, und zu deren experimenteller Ausführung er die Güte hatte uns aufzumuntern.

Dieser kleinen Arbeit über die flüchtigen Säuren des Käses fügen wir die Resultate von ein paar vorläufigen Versuchen bei, die wir während derselben Zeit mit einigen nichtflüchtigen Käsebestandtheilen zu machen Gelegenheit hatten.

Flüchtige Säuren im Käse.

Zur Gewinnung derselben wurde auf folgende Weise verfahren :

50 Pfund hess. stark riechender *Limburger* Käse wurden, in Stücke geschnitten, in einer Destillirblase mit einer hinreichenden Menge destillirten Wassers übergossen und das Gemenge der Destillation unterworfen. Das Anbrennen des Käses wurde durch Hinzufügung neuer Quantitäten Wasser und Umrühren des Blaseninhalts vermieden. Die stark ammoniakalischen, etwas trüben Destillate wurden in Flaschen aufbewahrt, deren Mündungen vor Luftwechsel geschützt waren. Mit der Destillation, die mehrere Tage währte, wurde so lange fortgefahren, als die übergelassene Flüssigkeit noch den eigenthümlichen Geruch des Käses zeigte. — Die so erhaltenen Destillate wurden mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und von neuem der Destillation unterworfen. Die übergelassene Flüssigkeit reagirte mäßig sauer *).

*) Sie enthielt auf ihrer Oberfläche einen fetten, leicht schmelzbaren Körper. In der Glasröhre, durch welche die Vorlage mit dem Kühlapparate verbunden war, erschien dieser Körper in Gestalt einer weissen, wie Kampfer glänzenden Gallerte, die sehr voluminös war, in der Vorlage aber schnell zusammenbackte und dann in Form von kleinen Klümpchen erschien, die anfangs fast farblos waren, sich aber an der Luft bald intensiv rötheten und eine körnig-wachsartige Beschaffenheit zeigten. In diesem Zustande besafs die Substanz eine

Jetzt wurden die Destillate mit Barytwasser, von dem schon eine geringe Menge hinreichte, neutralisirt. Wegen einer möglichen zersetzenden Einwirkung des Baryts wurde der Barytsalzlösung noch eine kleine Portion des sauren Destillats beige-fügt, und die Lösung dann in einer offenen Schaaale erst über schwachem Kohlenfeuer und dann im Wasserbade abgedampft. Während des Abdampfens im Wasserbade liefs man die Lösung in verschiedenen Concentrationsperioden erkalten, wobei sich jedesmal feine Krystalle ausschieden, deren Quantität aber zu geringe war, um eine Analyse zu gestatten. Nach Ausscheidung alles Krystallisirbaren wurde die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und, nach Entfernung des schwefelsauren Baryts, destillirt. Die übergelassene Flüssigkeit, auf deren Oberfläche wasserhelle Tropfen einer öartigen Säure schwammen, roch deutlich nach *Baldriansäure*. Das saure Destillat wurde nun noch einmal mit Barytwasser gesättigt und mit Unterbrechungen, während welcher man noch Spuren von Krystallen (bittersaurer Baryt) erhielt, bis zur Trockne abgedampft. Das so erhaltene Barytsalz krystallisirte durchaus nicht, sondern trocknete zu einer gummiartigen Masse ein. Die Menge des bei 100° C. getrockneten Barytsalzes betrug einige Gramme. Ein Theil desselben wurde zur Darstellung des Silbersalzes verwandt; ein anderer mit Phosphorsäure destillirt, wobei man eine wasserhelle Säure erhielt, die auf Wasser öartig schwamm, in

stärker saure Reaction als die Flüssigkeit, auf welcher sie schwamm. Mit Kali behandelt, nahm sie an Volum ab, ohne sich ganz zu lösen, wurde neutral, hörte auf nach Käse zu riechen und behielt blofs einen schwachen, aber äufsert unangenehmen, faecesähnlichen Geruch. Die Substanz hatte hiernach einen Theil der flüchtigen Säuren aufgenommen. Nach Sättigung des Destillats mit Barytwasser, wurde sie in Aether aufgenommen, den sie schön intensiv kirschroth färbte. Es gelang nicht, sie zum Krystallisiren zu bringen. Wir haben sie nicht weiter untersucht.

größeren Mengen sich aber klar löste und unverkennbar nach Baldriansäure roch.

Die Analyse zeigte Folgendes :

0,6065 Grm. Silbersalz hinterließen beim Glühen 0,3140 Grm. Silber.

Dieses entspricht in 100 Theilen des Salzes : 55,56 Theilen Silberoxyd, und giebt für die Säure das Atomgewicht : 1160,58.

Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd gaben :

I. 0,6455 Grm. Silbersalz, 0,6680 Kohlensäure und 0,25375 Wasser.

II. 0,7295 Grm. Silbersalz, 0,7765 Kohlensäure und 0,2950 Wasser.

Hieraus ergibt sich folgende procentische Zusammensetzung :

	I.		II.		Mittel.
Kohlenstoff	28,443	—	29,266	—	28,854
Wasserstoff	4,337	—	4,482	—	4,409
Silberoxyd	55,560	—	55,560	—	55,560
Sauerstoff	11,660	—	10,692	—	11,177
	100,000	—	100,000	—	100,000.

Diese Procente geben das Aequivalentenverhältnifs :

und für die wasserfrei gedachte Säure mithin :

Dieses sind aber die Formeln des *baldriansauren* Silberoxydes und der wasserfreien *Baldriansäure*, wie folgender Vergleich der gefundenen und berechneten Zahlen zeigt :

	Theorie.		Mitt. d. Vers.	
10 Aeq. Kohlenstoff	758,500	— 28,921	—	28,854
9 „ Wasserstoff	112,320	— 4,283	—	4,409
1 „ Silberoxyd	1451,607	— 55,357	—	55,560
3 „ Sauerstoff	300,000	— 11,439	—	11,177
1 „ baldrs. Silberoxyd	2622,427	— 100,000	—	100,000.

Gefundenes Atomgewicht 2612,187.

	Theorie.			Mitt. d. Vers.
10 Aeq. Kohlenstoff	758,50	—	64,78	— 64,63
9 „ Wasserstoff	112,32	—	9,59	— 9,87
3 „ Sauerstoff	300,00	—	25,63	— 25,50
1 „ wasserfr. Baldrians.	1170,82	—	100,00	— 100,00.

Die aus dem Barytsalze durch Destillation mit Phosphorsäure erhaltene Säure hatte in Bezug auf physikalische Eigenschaften und in ihrem Verhalten gegen Basen, namentlich gegen Zinkoxyd, alle Eigenschaften der Baldriansäure.

Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd gaben :

0,54425 Grm. der Säure, 0,98225 Kohlensäure und 0,47300 Wasser.

Die nach diesen Zahlen berechneten Procente gaben die Formel :

Die analysirte Substanz war demnach das *Trihydrat der Baldriansäure*.

Folgende Zahlen drücken die berechneten und gefundenen Procente aus :

	Theorie			Versuch
10 Aeq. Kohlenstoff	758,50	—	50,289	— 49,609
12 „ Wasserstoff	149,76	—	9,930	— 9,765
6 „ Sauerstoff	600,00	—	39,781	— 40,626
1 „ Baldrians.-Trihydrat	1508,26	—	100,000	— 100,000.

Der nach der ersten Destillation in der Blase zurückgebliebene Käse wurde mit Kali verseift, die Seife durch Schwefelsäure zersetzt, mit destillirtem Wasser übergossen und, unter Beobachtung der früheren Vorsichtsmafsregeln, einer zweiten Destillation unterworfen. Die Destillate, die bedeutend saurer waren, als die bei der ersten Destillation erhaltenen, wurden auf dieselbe Weise behandelt; nur geschah das Abdampfen in einer

Retorte, um alle Bildung von kohlensaurem Baryt *) zu vermeiden, was auch vollständig gelang **).

Die Barytsalzlösung wurde so lange abgedampft, bis aus der syrupartigen Mutterlauge sich keine Salzmassen mehr ablagerten. Diese Salzmassen wurden abgeseiht und aufgehoben, die Mutterlauge aber durch eine Lösung von schwefelsaurem Natron zersetzt, wobei sich aus der beträchtlichen Menge des gebildeten schwefelsauren Baryts ergab, daß diese Mutterlauge die concentrirte Auflösung eines Barytsalzes war. Nach Entfernung des schwefelsauren Baryts wurde das in wässriger Lösung erhaltene Natronsalz so lange im Wasserbade abgedampft, bis es sich zerreiben liefs. In diesem Zustande gewogen, betrug es 145,3 Grm. (4 Unzen und 7 Drachmen). Wir bereiteten aus diesem Natronsalz und heifsem Wasser eine concentrirte Lösung, zersetzten dieselbe durch eine ebenfalls heifse concentrirte Lösung von Weinsäure, und erhielten auf diese Weise eine ölarartige Säure, die, wie uns Versuche überzeugten, eine etwas buttersäurehaltige Baldriansäure war.

Die eben erwähnten, von der Mutterlauge getrennten Salzmassen wurden mit 7 Theilen Wasser bis zum Sieden erhitzt und die Flüssigkeit heifs vom Ungelösten abfiltrirt. Es hatte sich hierbei der bei weitem gröfsere Theil der Salzmasse aufgelöst. Beim Erkalten zeigten sich in der Lösung nadelförmige Krystalle,

*) Beim Abdampfen aus offener Schaafe (s. oben) hatte sich eine nicht unbedeutende Menge dieses Salzes gebildet.

**) Während dieses Abdampfens war mit der Retorte eine Vorlage verbunden, und in dieser verdichtete sich ein eigenthümlich schweifsartig riechendes, klares Wasser, welches weder sauer, noch alkalisch reagirte. — Bei unseren Versuchen, den riechenden Körper zu isoliren, konnten wir blofs durch Schütteln grofser Mengen des Destillats mit vielem Aether und Verdampfen des letzteren unbedeutende Spuren einer schmierigen, gelblichen Substanz erhalten, die den erwähnten Geruch besafs.

die in ziemlich voluminösen Büscheln zusammenhängen. Durch Umkrystallisiren gereinigt, wurden sie analysirt, wobei sich Folgendes ergab :

0,521 Grm. des Barytsalzes gaben beim Glühen 0,27725 Grm. kohlen-sauren Baryt; diese Verhältnisse geben für 100 Theile des Salzes 41,33 Baryt und für die Säure das Atomgewicht 1359,7.

Mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben :

0,47825 Grm. des Barytsalzes, 0,691 Kohlensäure und 0,265 Wasser.

Diesen Resultaten entspricht die Formel des *capronsäuren Baryts* : $C_{12} H_{11} O_3, BaO$, wie man aus der Vergleichung der gefundenen und berechneten Procente ersieht :

	Theorie.			Versuch.
12 Aeq. Kohlenstoff	910,20	—	39,50	— 40,04
11 „ Wasserstoff	137,28	—	5,95	— 6,15
1 „ Baryt	956,88	—	41,53	— 41,33
3 „ Sauerstoff	300,00	—	13,02	— 12,48
1 „ capronsaurer Baryt	2304,00	—	100,00	— 100,00.

Gefundenes Atomgewicht : 2316,58.

Das nach Ausscheidung des capronsäuren Baryts in der Lösung enthaltene Barytsalz wollte nicht recht krystallisiren *). Wir zersetzten es daher durch Phosphorsäure und erhielten durch Destillation die concentrirte Säure wasserhell und farblos. Schon wegen der Gewinnungsart mußten wir eine Beimengung von Baldriansäure voraussetzen, und darauf wies auch der Geruch hin; denn obgleich dieser der der Buttersäure war, so konnte man doch beim Reiben der Säure zwischen den Fingern einen Beigeruch von Baldriansäure wahrnehmen. Die Quantität der letztern war aber jedenfalls gering, denn die Säure löste sich in

*) Ein späterer Versuch überzeugte uns, daß dieses von der unreinen Beschaffenheit der Lösung, welche gelblich gefärbt war, abhing.

allen Verhältnissen in Wasser. Die Säure wurde nun in zwei Theile getheilt, die eine Hälfte mit Natron gesättigt, mit der andern, aus freier Säure bestehenden Hälfte vermischt und das Ganze der Destillation unterworfen. Es wurde die Hälfte abdestillirt und aus der in der Vorlage erhaltenen Säure das Silbersalz dargestellt.

0,2715 Grm. dieses Silbersalzes hinterliessen beim Glühen 0,1500 Silber.

Dieses giebt für 100 Theile des Salzes 59,34 Theile Silberoxyd und das Atomgewicht des Salzes 2446,407.

Mit Kupferoxyd verbrannt, gaben :

0,3355 Grm. desselben Silbersalzes, 0,3095 Kohlensäure und 0,1165 Wasser.

Das diesen Werthen entsprechende Aequivalentenverhältniss ist :

d. h. die Formel des *buttersauren Silberoxydes*.

Folgendes sind die gefundenen Procente, verglichen mit denen, welche die Theorie verlangt :

	Theorie			Versuch
8 Aeq. Kohlenstoff	606,800	— 24,81	—	25,27
7 " Wasserstoff	87,360	— 3,57	—	3,74
1 " Silberoxyd	1451,607	— 59,35	—	59,34
3 " Sauerstoff	306,000	— 12,27	—	11,65
1 " butters.Silberoxyd	2445,767	— 100,00	—	100,00.

Gefundenes Atomgewicht 2446,407.

Das nach der Behandlung der ursprünglichen Barytsalzmasse mit 7 Theilen kochenden Wassers ungelöst Zurückgebliebene zeigte sich als aus zwei verschiedenen Salzen bestehend, die, wie zu erwarten war, als *caprin-* und *caprylsaurer Baryt* erkannt wurden. Das Trennen beider Salze von einander ge-

schah auf die von Hrn. Lerch *) beschriebene, auf der verschiedenen Löslichkeit dieser Salze beruhende Weise.

Wir führen hier die Resultate der Analyse beider Salze an:

Die Analyse des schwerer löslichen Barytsalzes zeigte Folgendes :

- I. 0,642 Grm. Barytsalz hinterliessen beim Glühen 0,265 Grm. kohlensauen Baryt.
- II. 0,780 Grm. desselben Salzes hinterliessen 0,314 Grm. kohlensauen Baryt.

Dieses giebt für 100 Theile des untersuchten Salzes :

	I.		II.		Mittel
Baryt	32,06	—	31,29	—	31,68.

und das Atomgewicht des Salzes :

	I.		II.		Mittel
	2986,50	—	3062,19	—	3024,34.

Mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt gaben :

- I. 0,2660 Grm. des Barytsalzes 0,4830 Kohlensäure und 0,1888 Wasser.
- II. 0,1895 Grm. Barytsalz 0,3445 Kohlensäure und 0,1335 Wasser.

In Aequivalenten entsprechen diese Zahlen der Formel des *caprinsauren Baryts* :

wie aus folgender Zusammenstellung erhellt :

	Theorie		I.	II.	Mittel
20 Aeq. Kohlenstoff	1517,00	50,38	49,97	50,13	50,05
19 „ Wasserstoff	237,12	7,87	7,85	7,81	7,83
1 „ Baryt	956,88	31,78	31,68	31,68	31,68
3 „ Sauerstoff	300,00	9,97	10,50	10,38	10,44
1 „ caprins.Baryt	3011,00	100,00	100,00	100,00	100,00.
Gefundenes Atomgewicht	3024,34				

*) Siehe Ann. der Chem. und Pharm. Bd. XLIX, S. 212 un 315.

Bei der Analyse des löslicheren Salzes fanden wir Nachstehendes :

0,6145 Grm. des Barytsalzes hinterließen beim Glühen

0,2845 kohlensauen Baryt.

Hiernach enthalten 100 Theile des Salzes 35,93 Baryt, und das Atomgewicht des Salzes ist 2662,61.

Mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben

0,244 Grm. des Barytsalzes 0,400 Grm. Kohlensäure und

0,153 Wasser.

Diese Resultate geben die Formel des *caprylsauren Baryts* :

und folgende Procente, denen wir die nach dieser Formel berechneten beifügen :

	Theorie			Versuch
16 Aeq. Kohlenstoff	1213,60	—	45,66	— 45,21
15 " Wasserstoff	187,20	—	7,04	— 7,16
1 " Baryt	956,88	—	36,01	— 35,93
3 " Sauerstoff	300,00	—	11,29	— 11,67
1 " capryls. Baryt	2657,68	—	100,00	— 100,00.
Gefundenes Atomgewicht 2662,61.				

Nichtflüchtige Käsebestandtheile.

Der Limburger Käse, den wir zu nachstehenden Versuchen anwandten, war aus derselben Quelle bezogen und genau von denselben Eigenschaften, als derjenige, welcher uns die flüchtigen Säuren geliefert hatte.

Ausziehung mit Alkohol.

5 Pfund hess. dieses Käses, von dem man die Rinde so weit entfernt hatte, als sie von Außen herrührende mechanische Beimengungen zeigte, wurden zerkleinert und so lange mit kochendheißem Weingeist von 0,825 spec. Gew. behandelt, bis

dieser nichts mehr aufnahm. Der heifs filtrirte weingeistige Auszug setzte beim Erkalten einen körnigen, weissen Niederschlag ab, der einen Stich in's Gelbliche zeigte. Dieser Niederschlag liefs sich durch Schütteln mit der darüberstehenden weingeistigen Flüssigkeit oder durch Kneten mit einem kaltem Körper zu einer gelblichen Buttermasse vereinigen, die in ihren äufseren Eigenschaften der gewöhnlichen Butter vollkommen ähnlich war. *)

Die von dieser Butter kalt abfiltrirte weingeistige Lösung wurde destillirt, der butterige Rückstand der übrigen, durch's Erkalten erhaltenen Buttermasse beigefügt, das Ganze in vielem heifsem Aether gelöst und noch warm filtrirt. Die gelbe Lösung setzte, erkaltet, nach einiger Zeit Flocken von weissen Fettkrystallen ab. Diese wurden abfiltrirt, auf dem Filtrum ein paar Mal in kaltem Aether ausgewaschen, und dann von neuem in vielem kochenden Aether gelöst. Die beim Erkalten (immer erst nach mehreren Stunden) abgeschiedenen Krystalle waren nicht im Mindesten gelb; man liefs sie aber noch zweimal aus vielem Aether krystallisiren, und man erhielt nun an den Wänden des Glases schneeweiße, in hanfkorngröfsen Flocken gruppirte Fettkrystalle von ganz ausgezeichnete Schönheit. Auf einem Filtrum gesammelt und unter der Luftpumpe getrocknet hatten sie ein silberglänzendes Ansehen und erschienen unter dem Mikroskop aus büschelförmig vereinigten Nadeln bestehend.

Diese Krystalle schmelzen bei 53° C. zu einem klaren, farb-

*) Schmolz man sie in diesem Zustande, so bildete sie kein klares Oel, sondern war durch eine weisse, pulverige Beimischung getrübt. Dieses Pulver wurde auf einem feinen Filtrum gesammelt, und mit siedendem Weingeist geschüttelt; allein es blieb ungelöst. Mit Natronkalk erhitzt, gab es Ammoniak. Es verhielt sich im Uebrigen ganz wie das unten zu erwähnende Kascin, und war offenbar bei der ersten Filtration mechanisch durch's Filtrum mit fortgerissen worden oder im Weingeist gelöst. (Ob es *Aposepedin* enthielt?)

losen Oel, welches bei 41° C. zu einem schwach durchscheinenden Fett von glatter Oberfläche erstarrt. — Für sich erhitzt liefern sie *Akrolein*.

Die Elementaranalyse zeigte Folgendes :

- I. 0,3025 Grm. der fetten Substanz, mit *Kupferoxyd* verbrannt gaben 0,8440 Grm. Kohlensäure und 0,3660 Grm. Wasser.
- II. 0,5160 Grm. derselben, doch zu einer andern Zeit bereiteten Substanz, mit *chromsaurem Bleioxyd* verbrannt, gaben 0,4280 Grm. Kohlensäure und 0,5660 Grm. Wasser.

Diese Resultate geben nachstehende Procente :

	I.	—	II.	—	Mittel.
Kohlenstoff	76,727	—	76,096	—	76,412
Wasserstoff	12,324	—	12,170	—	12,247
Sauerstoff	10,949	—	11,734	—	11,341.

Ein Theil der fetten Substanz wurde mit Kali verseift, und die Seife durch Weinsäure zersetzt. Die abgeschiedene fette Säure schmolz bei 60° — 61° C. und erstarrte bei 57° — 58° C. zu einer wachähnlichen Masse mit glatter Oberfläche.

Ein Theil der Säure wurde mit Kali gesättigt, und die Verbindung durch neutrales essigsaures Bleioxyd zersetzt. Das gebildete Bleioxydsalz schien sowohl an kalten, als siedenden Aether nur äußerst wenig abzugeben. *)

Mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben

0,261 Grm. der fetten Säure 0,718 Grm. Kohlensäure und 0,296 Wasser.

Schon die oben beschriebenen Eigenschaften der Säure stimmen mit denen der *Margarinsäure* überein, und die Resultate der hier angeführten Elementaranalyse führen dahin, daß die

*) Wir müssen bedauern, daß wir das Atomgewicht der Säure nicht bestimmen konnten, indem uns der hierzu bestimmte Theil der Substanz verunglückte.

untersuchte Säure *Margarinsäurehydrat* war. Diese Resultate geben zwischen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff das Aequivalentenverhältniß :

$$67,76 : 68,32 : 8,$$

was wohl ohne Zwang der Formel

entspricht.

Folgende Zahlen drücken die berechnete und gefundene procentische Zusammensetzung aus :

	Theorie		Versuch.
68 Aeq. Kohlenstoff	5157,80	75,778	75,643
68 „ Wasserstoff	848,64	12,468	12,583
8 „ Sauerstoff	800,00	11,754	11,774
1 „ Margarinsäurehydrat	6806,44	100,000	100,000.

Kehren wir nun zur Betrachtung des durch Krystallisation aus Aether erhaltenen, neutralen Fettes zurück.

Aus den bisher angeführten Versuchen scheint einerseits hervorzugehen, daß dieses Fett Glyceryloxyd (Bildung von Acrolein bei der trocknen Destillation) und Margarinsäure enthielt, andererseits aber auch, daß es weder Stearin (Schmelzpunkt des Fettes und der Säure), noch Olein (Verhalten des Bleisalzes der Säure zu Aether) enthielt, und mithin sehr wahrscheinlich reines, oder wenigstens höchst reines *Margarin* war.

Die oben angeführten gefundenen Procente zeigen die für einen Körper von hohem Atomgewicht bedeutende Differenz von 0,00631 Kohlenstoff und 0,00154 Wasserstoff.

Das Mittel beider Procente entspricht genau der Formel :

Nimmt man hiervon die Elemente von 1 Aeq. wasserfrei gedachter Margarinsäure und von 1 Aeq. Glyceryloxyd ($\text{Lipyl-oxyd} = \text{C}_3 \text{H}_2 \text{O}$), so bleibt 1 Aeq. Wasser zurück.

Das in Rede stehende Margarin wäre hiernach ein Margarin-
rinsalz mit zweierlei Basis (Glyceryloxyd und Wasser) und seine
rationelle Formel :

Nachstehende Zahlen zeigen die nach dieser Formel be-
rechneten Procente, verglichen mit denen, die das Mittel unserer
Analysen giebt :

	Theorie		Mittel der Versuche.
71 Aeq. Kohlenstoff	5385,35	76,43	76,412
69 „ Wasserstoff	861,12	12,22	12,247
8 „ Sauerstoff	800,00	11,35	11,341
1 „ saures margarins. Glyceryloxyd	7046,47	100,00	100,000.

Die ursprüngliche ätherische Lösung der Käsebutter, aus
welcher das Margarin durch Krystallisation gewonnen worden
war, hinterliefs nach dem Abdestilliren des Aethers ein gelbge-
färbtes Oel, welches in der Kälte Margarin absetzte, und wohl
größtentheils unreines Olein war. Wir haben es nicht weiter
untersucht.

Ausziehung mit Aether.

Der durch Alkohol erschöpfte Käse, welcher nun eine pul-
verige Form angenommen hatte, wurde wiederholentlich mit
siedendem Alkohol behandelt. Doch schon der erste ätherische
Auszug hinterliefs bei dem Abdestilliren des Aethers blofs einen
ganz unbedeutenden Anflug von Fett.

Ausziehung mit Wasser.

Nach der vollständigen, bald erzielten Erschöpfung des

Käsepulvers mit Aether, wurde dasselbe mit destillirtem Wasser gekocht. Es trat sogleich eine bedeutende Volumverminderung des Käsepulvers ein. Der heifs auf's Filtrum gebrachte wässrige Auszug ging äufserst schwierig durch, war vollkommen klar und blieb es beim Erkalten.

Setzte man diesem Auszuge verdünnte Schwefelsäure oder Alkohol hinzu, so erhielt man in beiden Fällen einen schneeweissen käsigen Niederschlag; doch mit dem Unterschiede, dafs der durch Schwefelsäure erhaltene erst nach einigem Auswaschen anfang sich in heifsem Wasser zu lösen, während der durch Zusatz von Alkohol entstandene Niederschlag sich selbst in lauwarmen Wasser löste. Man kann diesen Niederschlag wiederholentlich in Wasser lösen und durch Alkohol herstellen, ohne dafs seine Löslichkeit modificirt wird. *)

Dieser durch Alkohol erzeugte Niederschlag zieht sich beim Stehenlassen zu einer halbdurchsichtigen, elastischen Masse zusammen, wobei ein Theil Flüssigkeit gleichsam ausgepreßt wird, und bildet nach dem Austrocknen eine braungelbe, schwer pulverisirbare Masse, die beim Verbrennen eine ansehnliche Menge anorganischen Rückstandes hinterläfst.

Das nach der ersten Behandlung mit siedendem Wasser ungelöst gebliebene Käsepulver wurde nun wiederholentlich mit Wasser ausgekocht. Die Dekokte wurden hierbei jedesmal immer ärmer und ärmer an aufgelöster Käsematerie; diese letztere, durch Alkohol präcipitirt und dann geglüht, schien aber

*) Setzt man einer etwas concentrirten Auflösung dieses Käsestoffs in Wasser ungefähr ein gleiches Volum Aether hinzu, und dann etwas Alkohol, so erhält man durch Schütteln dieses Kasein im Zustande der feinsten Zertheilung. Das ganze Gemenge stellt eine durchscheinende gelatinöse Masse dar, die einem Niederschlage von Thonerdehydrat ähnlich ist.

immer dieselbe verhältnißmäßige Menge anorganischer Stoffe zu hinterlassen.

Anders verhielt es sich mit dem ungelöst bleibenden Kaspulver; denn in demselben Maasse als es an das Wasser lösliche Materie abgegeben hatte, hinterliefs es auch beim Glühen weniger anorganische Stoffe, und als das Wasser, während der letzten Decoctionen, nur äufserst wenig mehr aufnahm, hinterliefs auch das Kaspulver blos unbedeutende Spuren anorganischer Rückstände.

Ueber den Antheil der einzelnen anorganischen Bestandtheile an der Löslichmachung des Käsestoffes haben wir keine Versuche angestellt; in den wässerigen Käsedecocten, aus denen der Käsestoff durch Säuren niedergeschlagen worden war, fanden wir :

Kalk.	Phosphorsäure.
Magnesia (wenig).	Chlor.
Natron.	Schwefelsäure.
Kali.	
Eisen (Spuren).	

Um die in der wässrigen Lösung enthaltene Käsematerie rein von anorganischen Stoffen zu erhalten, wurde der durch Schwefelsäure hervorgebrachte Niederschlag so lange wiederholtlich in kohlensaurem Natron gelöst und durch Schwefelsäure präcipitirt, bis der ausgewaschene Niederschlag beim Verbrennen im Platintiegel nichts mehr hinterliefs.

Das so bereitete Kasein war sowohl in kaltem, als kochendem Wasser unlöslich, und zeigte auch in seinen übrigen Eigenschaften, in seinem Verhalten gegen Alkalien und Säuren, eine vollkommene Identität mit dem Kasein der frischen Milch.

Getrocknet, auf's Feinste pulverisirt und dann wieder bei 100° C. so lange getrocknet, bis es keine Gewichtsverminderung mehr erlitt, wurde es der Elementaranalyse unterworfen.

- I. 0,4940 Grm. dieses Kaseins gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,9805 Grm. Kohlensäure und 0,3200 Grm. Wasser.
- II. Der Stickstoff wurde nach der sogenannten *qualitativen* Methode auf die Art bestimmt, daß, nachdem durch Verbrennung eines Drittels der Substanz die atmosphärische Luft aus der Verbrennungsröhre vertrieben worden war, die Verbrennung zu Ende geleitet, und sämtliches Gas in graduirten Röhren aufgefangen wurde. Die hierbei erhaltenen 458,6 Kubikcentimeter Gas hinterließen, nach Absorption der Kohlensäure, 51,4 Kubikcentimeter Stickstoffgas.

Den Ergebnissen dieser Analysen entsprechen folgende Procente.

	I.	II.
Kohlenstoff	54,575	—
Wasserstoff	7,186	—
Stickstoff	—	16,079.

Diese Werthe stehen am nächsten denen, die Mulder *) für das frische Kasein fand. Wir stellen hier beide zusammen, und fügen ihnen, als theoretischen Anhaltspunkt, die nach der von Mulder aufgestellten Zusammensetzung des Kaseins = 10 Aeq. Protein + 1 Aeq. Schwefel [= 10 (C₄₀ H₃₁ N₅ O₁₂) S] berechneten Procente bei.

	Theorie		Mulder. Frisches Kasein	Unser Versuch. Kasein d. faulen Limburger-Käses
400 Aeq. Kohlenstoff	30340,000	54,902	54,763	54,575
310 „ Wasserstoff	3868,800	7,001	7,182	7,186
50 „ Stickstoff	8851,800	16,018	15,867	16,079
120 „ Sauerstoff	12000,000	21,715	21,824	22,160
1 „ Schwefel	201,165	0,364	0,364	
1 „ Kasein	55261,765	100,000	100,000	100,000.

*) Berzelius, Lehrb. d. Chem. 3te Aufl., Bd. IX. S. 682.

Nachstehendes Verzeichnifs begreift die im Obigen als Bestandtheile des faulen Limburger Käses berührten Verbindungen :

Buttersäure	$C_8 H_7 O_3, HO.$
Baldriansäure	$C_{10} H_9 O_3, HO.$
Capronsäure	$C_{12} H_{11} O_3, HO.$
Caprylsäure	$C_{16} H_{15} O_3, HO.$
Caprinsäure	$C_{20} H_{19} O_3, HO.$
Margarinsäure	$C_{68} H_{66} O_6, 2 HO.$
Margarin	$C_{68} H_{66} O_6, C_3 H_2 O, HO.$
Unverändertes Kasein.	

Was die relative Menge der flüchtigen Säuren in dem von uns gewählten Käse betrifft, so war die der Caprin-, Capryl- und Capronsäure am geringsten; dann folgt die Buttersäure, deren Quantität schon weit bedeutender war, und am reichhaltigsten zeigte sich der Käse an Baldriansäure.

Auch Balard*) erhielt, durch Destillation der Rinden des Roqueforter Käses mit verdünnter Schwefelsäure eine Säure, die er zwar nicht analysirte, die aber alle Eigenschaften der Baldriansäure besafs, und es hat, hält man die von Chevreul in dem Fischthran und den Beeren von *Viburnum Opulus* entdeckte Phocensäure identisch mit der Baldriansäure, die sogenannte spontane Erzeugung dieser Säure schon manche Beispiele aufzuweisen.

Selbst in sehr stark riechenden Käsemassen scheint sich das Kasein unter Umständen zum gröfsten Theil unverändert zu erhalten. Dieses gilt wenigstens von dem im Wasser löslichen, mit anorganischen Stoffen verbundenen Käsestoff, welcher in dem von uns benutzten Käse gegen $\frac{2}{3}$ des entbutterten Käsepulvers ausmachte.

*) Annal. d. Chim. et de Phys. 3. série, T. XII, 1844, p. 317.