Ueber die Buttersäurebildung bei der Umwandlung des Milchzuckers in Milchsäure durch Milch;

von

H. Wackenroder.

In meiner ersten Mittheilung über die Darstellung des milchsauren Kalks nach der Vorschrift von Gobley (*dies. Arch. B. 44. p. 257*) habe ich erwähnt, dass der so dargestellte milchsaure Kalk wahrscheinlich buttersauren Kalk beigemischt enthalte. Da ich kein Mittel fand, dieses Salz vollständig von dem milchsauren zu trennen, was doch zur Abscheidung der Milchsäure nothwendig erschien, so wurde versucht, die Milchsäure mit Hilfe von Pflanzenalbumin, übrigens aber auf dieselbe Weise hervorzu- bringen. In der späteren Abhandlung über den milchsauren Kalk (*dies. Arch. Bd. 47. p. 257.*) ist von dem vollständigen Gelingen dieser Versuche gehandelt worden. Aus einem gährenden Gemische von Milchzucker, Kreide und einem Kräutersafte, namentlich dem Georginensaft, erhält man einen von allen flüchtigen Säuren, folglich auch von Buttersäure völlig reinen und ganz weissen milchsauren Kalk. Daher sei, meiner Ansicht nach, die Anwendung des Pflanzenalbumins*) in den Kräutersäften, besonders im Georginensaft der Benutzung der Milch zur Hervorbringung der Milchsäure aus dem Milchzucker vorzuziehen.

*) In der Zusammenstellung unserer Versuche über die Bildung der Milchsäure mittelst der Kräutersäfte und des Eiweisses ist die in den Pflanzensäften enthaltene wirksame Proteinverbindung, der gewöhnlichen Ansicht gemäss, Pflanzenalbumin genannt worden. Diese Benennung stützt sich auf die Aehnlichkeit der reineren Kräutersäfte in ihren Reactionen mit denen des Thieralbumins. Insbesondere ist das Coaguliren beider Albuminarten in der Wärme das gemeinsam Charakteristische. Indessen findet doch der nicht unwichtige Unterschied zwischen beiden statt, dass das Pflanzenalbumin durch Essigsäure gefällt wird, und sich auch niederschlägt, wenn die Kräutersäfte, wahrscheinlich wegen Bildung von Milchsäure freiwillig sauer werden. Die Fällbarkeit durch Essigsäure gehört aber nach der gegenwärtigen

Obgleich schon längst Pelouze und Gélis (*Comp. rend. T. XVI. p. 1262; Annal. der Ch. u. Pharm. Bd. 47. p. 241.*) dargethan haben, dass Rohrzucker durch eine kleine Menge von Casein bei Gegenwart von Kreide in Milchgährung und dann in Buttergährung übergehe, und zuletzt nur buttersauren Kalk liefere, so war es doch auch wünschenswerth, die geringere Menge von Buttersäure bestimmt nachzuweisen, die sich aus dem Milchzucker durch Milch bildet. Auch war nicht unmöglich, dass neben der Buttersäure noch andere flüchtige Säuren, vornehmlich aus den Fetten der Milch sich gleichzeitig bildeten. Die folgenden Versuche wurden durch die Ausdauer des Herrn Assistenten Ludwig zu einem erwünschten Ende geführt, und obgleich unsere Quantitäten der Buttersäure viel kleiner waren, als die, welche Pelouze und Gélis anwendeten, die sich etwa 50 Pfd. buttersauren Kalk bereiteten, so dürften unsere Versuche doch genau genug befunden werden.

Zersetzt man den mit Milch dargestellten milchsauren Kalk mit einer mässigen Menge verdünnter Schwefelsäure in einer Retorte, so erhält man immer ein mehr oder weniger saures Destillat. Am meisten schien die Säure darin zu betragen, wenn das milchhaltige Gemisch bei langem Stehen und ziemlich hoher Temperatur in eine starke Käsefäulniss übergegangen war. Es wurde daher vom 18. Juni bis 14. Juli 1846 ein Gemisch von 720 Grm. abgerahmter Milch, 1440 Grm. Wasser, 180 Grm. Milchzuckerpulver und 444 Grm. gemahlener Kreide der freiwilligen Zersetzung bei der herrschenden hohen Lufttemperatur überlassen. Nach Ablauf jener Zeit roch das Gemisch höchst widerlich nach altem Käse und entwickelte

allgemeinen Meinung dem Legumin und nicht dem Pflanzenalbumin der Erbsen an. Es fragt sich nun, ob man demnach nicht das bisher so genannte Pflanzeneiweiss vielmehr Legumin benennen müsste. Nicht nur der ausgepresste Saft aus Kräutern, sondern auch aus den Maulbeerblättern und wahrscheinlich aus den meisten Baumblättern giebt mit Essigsäure einen Niederschlag seines stickstoffhaltigen Bestandtheiles.

beim Umrühren grosse Gasblasen. Nach dem Erhitzen und Durchseihen durch einen leinenen Spitzbeutel wurde eine gelbliche Flüssigkeit erhalten, die auch nach mehrmaligem Filtriren durch Papier ein opalisirendes Ansehen behielt. Nach gehörigem Abdampfen gab sie 426 Grm. milchsauren Kalk von grauer Farbe und widerlichem Geruch nach faulem Käse. Durch Behandlung mit gereinigter Thierkohle wurde das Kalksalz jedoch weiss und geruchlos.

Die hinterbliebenen Mutterlaugen wurden mit mässig verdünnter Schwefelsäure der Destillation unterworfen. Das Destillat reagirte stark sauer und besass ebenfalls den Geruch nach altem Käse. Es wurde rectificirt, schmeckte dann sauer, erwärmend und ranzig und besass den widerlich ranzigen Geruch alter Butter. Das spec. Gewicht der Flüssigkeit betrug 4,0035.

Ein Theil des Destillats wurde mit Ammoniak fast ganz gesättigt, und gab dann mit Eisenchlorid einen zimtbraunen Niederschlag, der sich bald als eine harzige Masse an den Wänden des Probirglases festsetzte. — Neutrales und basisches essigsaures Bleioxyd bewirkten keine Trübung; nach Zusatz von überschüssigem Ammoniak entstand jedoch allmählig ein dicker, zäher Niederschlag. — Salpetersaures Silberoxyd brachte einen starken, weissen, in Salpetersäure und in Ammoniak leicht löslichen Niederschlag hervor. Wurde das gefällte Silbersalz abgesondert, so gab die rückständige Flüssigkeit beim Verdunsten blumenkohlähnliche Anhäufungen, während sich ein schwarzes Pulver, wahrscheinlich von reducirtem Silber abschied. Das durch Fällung erhaltene und umkrystallisirte Silbersalz war rein von Ammoniak und von Salpetersäure und wurde weiterhin zur Analyse verwendet. Das salpetersäurehaltige Salz wurde nach einiger Zeit schwarz.

In einem andern Theile des Destillats wurde basisches kohlensaures Zinkoxyd aufgelöst. Das entstandene Zinksalz krystallisirte in seidenglänzenden Schuppen.

In einem dritten Theile des Destillats wurde Queck-

silberoxyd aufgelöst. Die farblose Auflösung gab beim Abdampfen fettglänzende weisse Nadeln, unter Entwicklung eines ölig-sauren Geruchs. Aus der Mutterlauge schied sich bei weiterem Abdampfen eine harzige, rothe, in Wasser nur unvollkommen wieder lösliche Masse aus. Das auskrystallisirte Quecksilbersalz wurde mit Schwefelsäure destillirt. Das schwach ölig-sauer riechende Destillat wurde mit Baryt gesättigt, und gab ein leicht lösliches, in seiden-glänzenden Nadeln krystallisirendes Barytsalz, das zur weiteren Analyse verwendet wurde.

Da die Mutterlaugen einen so reichen Gehalt an flüchtiger Säure gezeigt hatten, so konnte auch füglich der durch Thierkohle entfärbte umkrystallisirte milchsaure Kalk davon enthalten. Die Destillation einer guten Quantität dieses Salzes mit mässig starker Schwefelsäure lieferte auch ein saures Destillat, das aber weniger unangenehm roch, als das aus der Mutterlauge. Es wurde mit Kalk neutralisirt und abgedampft. Die fettglänzenden weissen Krystallschuppen, welche hierbei erhalten wurden, betrugen 1,18 Grm. und dienten zu der späteren Analyse. Als ein Theil dieses Salzes mit schwefelsaurem Kupferoxyd erhitzt wurde, so erfolgte, gerade wie beim milchsauren Kalk, die Zersetzung; es schied sich krystallisirter Gyps ab, und die grüne Flüssigkeit enthielt das Kupfersalz der organischen Säure. Die grüne Flüssigkeit mit überschüssigem Kali gekocht, gab nur reines Kupferoxyd, von dem nur Spuren aufgelöst blieben.

Nach dem also ausgemittelten Verhalten der flüchtigen Säure konnte an ihrer Identität mit Buttersäure nicht mehr gezweifelt werden. Indessen wurde noch ihre Sättigungscapacität durch folgende Versuche bestimmt.

Silbersalz. — In einem Platintiegel wurden nach einander 0,122 Grm.; 0,112 Grm.; 0,204 Grm. des getrockneten Salzes geglühet. Das reducirte Silber betrug so viel, dass daraus 58,10 Proc.; 59,45 Proc.; 59,31 Proc. Silberoxyd für das Silbersalz berechnet werden konnten ($\text{Ag} = 135,4609$). Die erstere Bestimmung war desshalb unzuverlässig, weil das Salz nur lufttrocken angewendet worden war.

Die andern beiden Bestimmungen entsprechen aber sehr genau dem Gehalte des buttersauren Silberoxyds an Basis; denn, wenn 1 At. $\overline{\text{Bu}}$ = 98,75 (Pelouze und Gélis) ist, so berechnen sich 59,54 Proc. Silberoxyd für $\text{AgO} + \overline{\text{Bu}}$.

Zur Vergleichung will ich hier anführen die Analyse von Redtenbacher (*Ann der Chem. u. Pharm. Bd. 57. p. 179.*), welche er mit dem Silbersalze aus der Säure des Johannisbrodes anstellte;

		berechnet		gefunden.
8 At. C	—	600,0	— 24,62	— 24,58
14 " H	—	87,5	— 3,59	— 3,64
3 " O	—	300,0	— 12,30	— 12,24
1 " AgO	—	1450,0	— 59,49	— 59,54
1 At. buttersaures Silberoxyd =		2437,5	100,00	100,00

und die von J. Nicklès (*ibid. Bd. 61. p. 345.*), welche mit der Buttersäure vorgenommen wurde, die bei der freiwilligen Zersetzung des weinsauren Kalks entsteht:

		berechnet	gefunden
8 C	—	24,61	— 24,48
14 H	—	3,58	— 3,87
3 O	—	12,35	— 11,89
1 AgO	—	59,46	— 59,76
		100,00	100,00.

Barytsalz. — Es wurden 0,320 Grm. dieses Salzes im Kochsalzbade getrocknet und der dabei entstehende Gewichtsverlust für Wasser angenommen. Hierauf wurde der Baryt aus der wässerigen Auflösung des Salzes durch Schwefelsäure gefällt, und das am Gewicht Fehlende als $\overline{\text{Bu}}$ in Rechnung gebracht. Verglichen mit der procentischen Zusammensetzung des buttersauren Baryts, nach der Formel: $\text{BaO} + \overline{\text{Bu}} + 3 \text{aq}$ berechnet, ergab sich:

		berechnet	gefunden
BaO	—	41,964	— 40,442
$\overline{\text{Bu}}$	—	43,255	— 41,736
Aq	—	14,781	— 17,812
		100,000	100,000.

Die hier statt findende Differenz betrifft nur hygroskopisches Wasser in unserm Salze; denn das Verhältniss

zwischen $\overline{\text{Bu}}$ und BaO ist genau genug das im buttersauren Baryt, wie auch die früheren Analysen dieses Salzes von Bromeis (*Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 42. p. 67.*) und von Chevreul zeigen, nämlich:

	berechnet	gefunden	gefunden von Bromeis	gefunden von Chevreul
BaO	— 49,07	— 49,206	— 49,38	— 49,37
$\overline{\text{Bu}}$	— 50,93	— 50,794	— 50,62	— 50,37
	<u>100,00</u>	<u>100,000</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00.</u>

Kalksalz. — Durch Austrocknen im Kochsalzbade wurde das Wasser, und durch Verbrennen der Kalk bestimmt, die Buttersäure aber aus dem Gewichts-Unterschiede. Die vergleichende Berechnung geschah nach der Formel: $\text{CaO} + \overline{\text{Bu}} + \text{aq}$

	berechnet	gefunden	berechnet	gefunden
CaO	— 24,450	— 25,380	— 26,50	— 27,608
$\overline{\text{Bu}}$	— 67,825	— 66,548	— 73,50	— 72,392
Aq	— 7,725	— 8,072	100,00	100,000.
	<u>100,000</u>	<u>100,000</u>		

Die hier statt findende Differenz war, wie es scheint, begründet in der weniger genauen quantitativen Bestimmung des Kalks und wahrscheinlich auch des Wassers, die bei den meisten ähnlichen Kalksalzen immer schwierig ist.

Die analytischen Untersuchungen bestätigen also vollständig das vermuthete Vorhandensein der Buttersäure in dem aus Milchzucker, Kreide und Milch nach Goble's Vorschrift erzeugten milchsauren Kalk, und zeigen zugleich die Abwesenheit anderer flüchtiger Säuren. Durch eine Elementaranalyse der Salze wäre kaum eine noch grössere Sicherheit erreicht worden, da bei Gleichheit des Sättigungsvermögens dieser flüchtigen Säure mit der Buttersäure auch das übrige Verhalten derselben mit dem der Buttersäure übereinstimmte. Von den oben angeführten Reactionen des buttersauren Ammoniaks dürfen einige als neu ermittelte angesehen werden.

Die Gegenwart von Capronsäure, Caprinsäure und der so nahe stehenden Valeriansäure in jenem milchsauren Kalk

und in dessen Mutterlauge haben wir nicht bemerken können. Die Bildung der Buttersäure hat nichts Auffälliges bei Berücksichtigung des Butyrins in dem Milchl-fette. Die verhältnissmässig grosse Menge der Buttersäure liesse sich allenfalls erklären aus der von Bromeis (a. a. O.) geführten Untersuchung über das Butteröl und die Butterölsäure. Bromeis hegt nämlich die Vermuthung, dass 4 Atome Butterölsäure zur Entstehung von 8 At. Buttersäure, 3 At. Capronsäure und 2 At. Caprinsäure Veranlassung geben könnten. Pelouze und Gélis (auch Bensch, *Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 61.*) haben jedoch dargethan, dass der Zucker durch Casein unter Umständen in Buttersäure übergeht.

Es wird indessen wahrscheinlich, dass die Milchsäure selbst eine Umwandlung in Buttersäure erfahre, gleich wie die Weinsäure in dem freiwillig sich zersetzenden weinsäuren Kalk, wie J. Nicklès neuerdings gezeigt hat (*Ann. der Chem. u. Pharm. Bd. 61. März 1847; Jahrb. für prakt. Pharm. Bd. 14. H. 2. p. 81.*). Die in dem faulenden weinsäuren Kalk entstehende, zuerst von Nöllner bemerkte Säure stellt Nicklès als eine eigenthümliche, als Butteressigsäure $= C^6H^{10}O^3$ auf. In der Verdoppelung dieser Formel hat man 4 At. $\bar{A}$ und 4 At. $\bar{B}u$. In diese beiden Säuren zerfällt die neue Säure auch in der That, wenn ihr Hydrat der Einwirkung des Silberoxyds ausgesetzt wird; man erhält essigsaures und buttersaures Silberoxyd. Die Säure $C^6H^{10}O^3 + aq = C^6H^{12}O^4$ ist gerade die von Gottlieb aufgestellte Metacetonsäure, die bei Einwirkung des Kalihydrats auf Zucker und Amylum ausser Oxalsäure entsteht. Redtenbacher (*Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 57. p. 174.*) hat die noch leichtere Bildung der Metacetonsäure bei der Einwirkung der Hefe auf Glycerin dargethan.

Die Entstehung einer grossen Menge von Buttersäure unter dem Einflusse des faulenden Caseins kann demnach nicht mehr befremden. Praktisch wichtig bleibt aber der Umstand, dass sie sich gar nicht bildet, wenn der Milchzucker bei Gegenwart von kohlen-säurem Kalk unter Ein-

wirkung des faulenden Pflanzenalbumins, oder wenn man lieber will, Pflanzenlegumins in Milchsäure übergeht. Es frägt sich, ob man diese Eigenschaft nicht benutzen könnte zu einem Unterscheidungsmerkmale des sogen. Pflanzenalbumins vom thierischen Eiweiss. — Uebrigens enthält der Georginensaft, wie sich jetzt gezeigt hat, etwas salpetersaures Alkali.

Arsengehalt der Eisenoher der Driburger und Liebensteiner Stahlquellen;

von

Herm. Ludwig,

Assistenten am pharmac.-chem. Institute zu Jena.

a) Eisenoher von Driburg.

Dieser Ocher war im Jahre 1843 vom Herrn Apotheker Retschy in Ilten gesammelt und im Jahre 1846 Herrn Hofrath Wackenroder zur Analyse übersandt worden. Der Ocher hatte eine hellpomeranzengelbe, ins Braune geneigte Farbe. Auf der Kohle vor dem Löthrohre geglüht, hinterliess er einen schwarzen magnetischen, stark alkalisch reagirenden Rückstand; dabei entwickelte sich durchaus kein Arsengeruch. Beim Auflösen in Salzsäure ging etwas Kohlensäure weg; ein Theil des Ochers blieb ungelöst. Kaliumeisencyanid bewirkte in der salzsauren Lösung nur eine braune Färbung; der Ocher war demnach oxydulfrei. Die quantitative Analyse ergab folgende Bestandtheile:

Eisenoxyd.....	57,303
Kalk.....	6,683
Schwefelsäure.....	0,543
Arsenige Säure.....	0,063
Wasser.....	23,333
Organische Substanz.....	0,542
In Salzsäure unlösliche Theile (Thon, Sand).....	5,388
Kohlensäure und Verlust.....	6,145
	<hr/> 100,000