Die getrocknete Substanz muss vollkommen weiss sein oder höchstens ganz leicht ins Gelbe spielen; sind einige Körner dunkel geblieben, so zeigt es, dass das Gerinnsel Milchzucker oder Fett oder beides enthält.

Das gefundene Gewicht, mit zwei multiplicirt, gibt die Menge des in 100 Theilen Milch enthaltenen durch Lab gerinnbaren Käsestoffes, nebst den unlöslichen Phosphaten des Gerinnsels. Letztere kann man durch einfaches Einäschern bestimmen und so als Differenz das Gewicht der organischen Substanz ermitteln. Doch ist eine solche Scheidung in der Mehrzahl der practischen Fälle überflüssig.

In folgender Tabelle sind einige nach dem angegebenen Verfahren an Milchproben von zehn Kühen erhaltene Resultate verzeichnet:

100 Gramm Milch enthalten:

Unabgerahmte Milch	Abgerahmte Milch
1. 3,900	5. 3,510
2. 3,327	6. 3,078
3. 3,080	7. 2,674
4. 2,270	8. 2,894
	9. 3,004
	10. 3,156.

Ueber die Bestimmung des Stickstoffs in der Milch und ihren Producten.

Von

Dr. Giovanni Musso.

Die Frage über die Bestimmung des Stickstoffs in den Eiweisskörpern oder anderen stickstoffhaltigen Substanzen ist seit geraumer Zeit Gegenstand kritischer Experimente.

J. Nowack*) machte nach Dumas' Methode eine grosse Anzahl von Stickstoffbestimmungen im Fleische von Rindvieh, Pferden, Hunden und Menschen, und erzielte bei Weitem höhere Resultate als P. Petersen**) und H. Huppert***) in denselben Stoffen bei Anwendung der

*) Sitzungsberichte der kaiserlichen Academie der Wissenschaften in Wien. October 1871; diese Zeitschrift **11**, 324.

**) Zeitschrift für Biologie, 1871, Seite 166.

***) Ebenda S. 354.

Methode von Will und Varrentrapp. Petersen behauptet dagegen, bei Anwendung beider Verfahren keine wesentlichen Unterschiede gefunden zu haben.

J. Seegen und J. Nowack*) meinen, dass die vergleichenden Bestimmungen von Petersen die Resultate ihrer Untersuchungen, aus welchen die Unbrauchbarkeit der Will-Varrentrapp'schen Methode für die Bestimmung des Stickstoffs im Fleische hervorgehe, durchaus nicht in Frage stellten. Sie weisen auf die Thatsache hin, dass, wenn der Stickstoff des Leucins, des Guanidins und (wie die Autoren behaupten) der Cynurensäure nach letztgenanntem Verfahren ermittelt wird, beständig ein beträchtliches Deficit resultirt. Sie schreiben diese Thatsache der unvollkommenen Zersetzung dieser Körper beim Glühen mit Natronkalk zu, und nicht (wie es M. Märcker thut) der Bildung von anilartigen Producten, welche sich — bei Benutzung des Titirverfahrens — der Bestimmung entziehen. Die grössere Menge Stickstoff, welche man erhält, wenn man das Ammoniak mit Platinchlorid fällt, rühre von einer Reduction des Platinsalzes während der Verdampfung her. Sie führten vergleichende Bestimmungen mit Eiweiss, Casein, Fibrin, Legumin, Kleber, Fleisch aus, und erhielten im Allgemeinen das Resultat, dass der Stickstoffgehalt in den Eiweisskörpern bei der Verbrennung mit Natronkalk immer zu gering ausfällt; er vergrössert sich durch Vermischung der Substanz mit Zucker, ohne doch jemals die Höhe zu erreichen, welche durch Verbrennung mit Kupferoxyd erlangt wird. Mit Albumin und Casein (nicht vollständig chemisch rein) erhielten sie folgende Resultate:

Albumin: Stickstoff in Procenten: a) mit Natronkalk: 11,87—11,68—11,83; durch Vermischung des Albumins mit Zucker: 12,83—12,96—13,80; b) mit Kupferoxyd: 15,25—15,18—15,23.

Casein: Stickstoff in Procenten: a) mit Natronkalk: 11,34—12,03—13,06 (entfettet); b) mit Kupferoxyd: 13,03—12,95—14,50 (entfettet).

H. Ritthausen**) bemerkt, dass er bei Anwendung der Natronkalkmethode mehrere Male zu niedrige Resultate fand, welche ihn schon an der Genauigkeit des Verfahrens zweifeln liessen, aber er überzeugte sich bald, dass die Schuld jenes Misserfolges immer den Arbeiter traf. Die beim Leucin erhaltenen, den wirklichen Werth nicht erreichenden

*) Pflüger's Archiv für die gesammte Physiologie 7, 284; diese Zeitschrift 12, 316.

**) Journal für prakt. Chemie (N. F.), 8, 10; diese Zeitschrift 13, 240.

Zahlen seien durch die Flüchtigkeit der ersten Spaltungsproducte jener Substanz zu erklären. Er bestimmte immer das Ammoniak als Ammoniumplatinchlorid, und sagt auch, dass der Einwand, das Platindoppelsalz enthalte reducirte Platinverbindungen, unbegründet sei — was man leicht durch vergleichende Wägungen des Doppelsalzes und des metallischen Platins erkennen könne.

M. Märcker*) führte auch zahlreiche vergleichende Bestimmungen mit Pferdefleisch, Kleber und Albumin aus, und erhielt, nach beiden Methoden, Differenzen, die 0,33 % nicht überschritten. Er vermuthet, dass sich durch Anwendung zu langer Röhren und zu langsame Leitung der Verbrennung ein Theil des Ammoniaks wieder zersetzt habe, er bleibt dabei, dass sich bei der Verbrennung mit Natronkalk Anilin bilde: da nun der Titer einer Säure durch Aufnahme von Anilin sich nicht verändert, so begreift man — die Bildung jenes in Rede stehenden Körpers zugegeben, dass das volumetrische Verfahren zu niedrige Resultate geben muss. Die Hoffnung endlich, den Stickstoff der Eiweisskörper durch Verbrennung mit Zucker und Fällung des Ammoniaks mit Platinchlorid zu bestimmen, erfüllte sich nicht. In den stickstoffarmen Substanzen fand er eine befriedigende, fast absolute Uebereinstimmung zwischen beiden Methoden und daraus folgert er, dass der Grund der von Seegen und Nowack constatirten grossen Differenzen nicht in der Methode, sondern in der Art ihrer Ausführung liege.

E. Salkowski**) bemerkt, dass sich wahrscheinlich bei der Verbrennung mit Natronkalk Basen aus der Pyridinreihe bilden, welche eine deutlich alkalische Reaction haben; für diese würde also die Bemerkung von Seegen und Nowack doch zutreffend sein.

Bei einigen vergleichenden Bestimmungen, welche U. Kreusler***) mit Kleber, Rindfleisch und den Rückständen der Fleischextractfabrikation machte, ergaben sich für beide Methoden genügend übereinstimmende Zahlen. Der Autor sucht die Resultate von Seegen und Nowack dadurch zu erklären, dass er annimmt, dieselben hätten unreinen, Stickstoff enthaltenden Natronkalk angewendet.

In einer ihrer letzten Mittheilungen über die Bestimmung des Stick-

*) Die landwirthsch. Versuchs-Stationen, 1873, S. 104.

**) Jahresbericht für Anatomie und Physiologie für das Jahr 1873, S. 114.

***) Diese Zeitschrift 12, 354.

stoffs in den Eiweisskörpern heben Seegen und Nowack*) die Widersprüche hervor, in welche die Herren Märcker und Kreusler verfielen, als sie den Werth der Methode von Will und Varrentrapp einer Beurtheilung unterzogen, und verwerfen die Einwände, welche ihnen von den genannten Chemikern gemacht werden. Sie behaupten, dass bei wissenschaftlichen Untersuchungen über den Stoffwechsel im thierischen Organismus der Stickstoff nothwendig nach der Methode von Dumas bestimmt werden müsse.

Bei Ermittlung des Stickstoffs im Chitin, welches nach Peligot's Methode gereinigt war, erhielt O. Bütschli**) durch Verbrennung mit Natronkalk 6,26—6,31—6,40 % Stickstoff, durch Verbrennung mit Kupferoxyd 7,37—7,40 %.

M. Nencki und P. Lacheval***) bemerken, dass bei der Kuhmilch (im Gegensatze zu dem Verhalten der Frauenmilch) die Bestimmung der Eiweissstoffe durch Fällung der kochenden, mit Essigsäure versetzten Milch Resultate gibt, welche mit denen der Stickstoffbestimmung nach Dumas übereinstimmen.

In seinen Untersuchungen über den Stickstoffgehalt der Frauen- und Kuhmilch behauptet L. Liebermann†), dass die bis jetzt angewendeten Methoden (von Hoppe-Seyler und Brunner) zur Fällung der Eiweisskörper nicht die gesammten Milcheiweissstoffe geben, sondern dass sich dabei ein beträchtlicher Theil der Fällung entziehe. Die gesammten Eiweissstoffe bekomme man aber nach der alten Methode von Haidlen und ferner durch die Fällung mit essigsaurer Tanninlösung. Er belegt mit zahlreichen analytischen Daten, dass die Bestimmung des Stickstoffs nach der Methode von Will und Varrentrapp weit geringere Resultate gibt, als nach der von Dumas.

Endlich meint A. Völcker††), dass man bei der Bestimmung des Stickstoffs nach Will-Varrentrapp zu geringe Resultate erziele: 1) wenn die Substanz nicht fein pulverisirt und nicht innig genug mit Natronkalk vermischt wird ††); 2) wenn die Substanz nicht genügend

*) Pflüger's Archiv, 9, 227; diese Zeitschrift 13, 460.

**) Jahresbericht f. Anat. u. Physiol. für 1874. Berlin 1875, S. 182.

***) Ber. d. deutsch. chem. Ges. z. Berlin 8, 1046.

†) Chemisches Centralblatt, 1875, S. 489; diese Zeitschr. 15, 113.

††) Chemical News, 32, 277.

†††) Wenn es unumgänglich nöthig ist, die Substanz mit dem Natronkalk innig zu mischen — wie doch von Allen empfohlen wird — welches soll dann

Wasserstoff enthält, um sämmtlichen Stickstoff in Ammoniak zu verwandeln, und nicht mit Zucker vermischt wird; 3) wenn man das Rohr zu stark erwärmt, in Folge dessen eine Dissociation und Entbindung von Stickstoff im Elementarzustande eintrete.

Aus diesem Chaos widersprechender Resultate und Behauptungen geht wohl eines klar hervor; dass man die Bequemlichkeit und Leichtigkeit, mit welcher sich die Will und Varrentrapp'sche Methode ausführen lässt, oft gar zu theuer bezahlen muss.

Wenn wir auch von der grossen Wichtigkeit, welche die genaue Bestimmung des Stickstoffs für Untersuchungen über die Constitution der Eiweisskörper u. s. w. haben muss, absehen, so begreift man doch, wie ebenfalls in den verschiedenen Zweigen des landwirthschaftlichen Gewerbes in vielen Fällen, wo es sich um Aufstellung von Fundamentalsätzen handelt, jene Gründlichkeit, mit welcher man vorgeht, ohne Nutzen ist, sobald schwankende analytische Bestimmungen zu Grunde liegen.

Mit Rücksicht hierauf habe ich eine Reihe von vergleichenden Stickstoffbestimmungen mit Milch, Molken, Käse und den alkoholischen und wässrigen Auszügen des letzteren ausgeführt. Die Arbeiten gingen folgendermaassen vor sich:

In kleinen Porzellanschalen verdunstete ich 40 Grm. abgerahmter oder reiner Milch (von dem Ertrage von über 30 Kühen), oder 150 Grm. Molken, (welche gleich nach der Entfernung des Käses aus dem Kessel genommen waren) bis zur Syrupdicke. Durch Zusatz von geglühtem und pulverisirtem Kaolin machte ich das Ganze zu einer festen Masse, zerkleinerte dieselbe mittelst eines Platinspatels, trocknete vollständig bei 115 bis 120° C., pulverisirte die Trockensubstanz so fein wie möglich, brachte das noch heisse Pulver in Glasröhrchen von bekanntem Gewichte, die eben aus dem Trockenofen genommen waren, verschloss dieselben hermetisch mit einem Korkstöpsel und verwahrte sie unter einem gewöhnlichen Exsiccator. Den zerriebenen Käse that ich gleichfalls in Porzellanschälchen über eine dünne Schicht geglühten Kaolin (dazu bestimmt, während des Trocknens das Fett aufzusaugen), trocknete ihn und brachte ihn in fest verschlossene und genau gewogene Röhrchen. Da ich das Gewicht der frischen Substanz und das des trockenen Rückstandes kannte, so berechnete ich nach einfachem Verhältniss den aliquoten Theil der

der Nutzen der Modification sein, welche kürzlich von Thibault (*Gazzetta chimica italiana*, 1876, S. 220) für die Methode von Will-Varrentrapp vorgeschlagen wurde?

Substanz (feucht oder trocken), welcher bei den einzelnen Bestimmungen zur Verwendung kam.

Um eine genaue Bestimmung auszuführen genügen 10 Grm. Milch, 40 bis 50 Grm. Molken und 6 bis 8 Decigram. Käse: diese Zahlen dienten mir jederzeit als Norm, wenn ich die zur Analyse nöthige Menge aus dem Röhrchen schöpfte. Ich brauchte keinen Zucker mit dem Käse zu mischen, um den Gang der Verbrennung zu regeln; er enthielt schon eine genügende Fettmenge. Die Röhren für die Verbrennung mit Natronkalk hatten eine Länge von ungefähr 45 Centimeter für den Käse, 50 bis 55 für die Milch, 70 für die Molken; diejenigen zur Verbrennung mit Kupferoxyd maassen beständig 85 bis 90 Centimeter. Sie wurden mit Watte gereinigt. Die Röhren mit Natronkalk wurden in gewöhnlicher Weise beschickt: hinten ein Pfropfen von geglühtem Asbest, 2 bis 3 Centimeter groben Natronkalk, dann ebensoviel feinen, darauf die in einem warmen Mörser bereitete Mischung von Substanz und Natronkalk, eine 6 bis 8 Centimeter lange Schicht feinen Natronkalks, ein wenig von diesem in grossen Stücken und zuletzt der Asbestpfropfen.

Die Mischung der Substanz mit Kupferoxyd wurde auch im Mörser gemacht, und dann in eine Röhre gebracht, welche hinten eine etwa 12 Centimeter lange Schicht von reinem und trockenem doppeltkohlensauren Natron enthielt, sowie einige Centimeter reines Kupferoxyd: sie nahm eine Länge von 35 bis 45 Centimeter ein. Der Mörser wurde mit etwas Oxyd nachgespült, eine etwa 10 Centimeter lange Schicht reines Oxyd vorgelegt und das Ende der Röhre mit metallischem Kupfer ausgefüllt. Um dieses letztere zu erhalten, nahm ich neuen Kupferdraht, setzte denselben kurze Zeit der Oxydationsflamme eines Bunsen'schen Brenners aus, drehte ihn spiralförmig und brachte ihn in eine Röhre, durch welche ein Strom trockenen Wasserstoffs bis zur völligen Reduction geleitet wurde. Ich überzeugte mich von dem völligen Schluss der Röhren, indem ich eine Weingeistlampe in bekannter Weise einer Kugel des Will'schen Apparates nahe brachte; und indem ich beobachtete, ob nach Austreibung der Luft aus der Kupferoxydröhre und nach dem Aufhören der Kohlensäureentwicklung das Quecksilber in der Wanne zu einer ansehnlichen Höhe im Ausmündungsrohre stieg und sich auf unbestimmte Zeit in dieser Höhe hielt. Ich sah lieber, dass sich ein wenig Wasserdampf in Berührung mit dem Pfropfen im vorderen Theile der Röhre niederschlug, als dass sich Producte der trockenen Destillation, wenn auch in

geringer Menge, entwickelten*). Wenn es mir begegnete, dass sich, nachdem ich die Glocke über das Quecksilber gestülpt hatte, nach einiger Zeit im oberen Theile derselben ein Ueberzug oder eine Ansammlung von ganz kleinen Luftbläschen bildete, so trug ich Sorge, die Glocke umzukehren und die Bläschen vollständig aus derselben zu entfernen, ehe ich anfang, die Röhre zu erwärmen.

Es ist bekannt, dass die Luft nicht gänzlich aus der Röhre entfernt wird, wenn man auch über 10 Minuten lang Kohlensäure entwickelt: diejenige Luft, welche sich in den Zwischenräumen zwischen den einzelnen Körnern des Kupferoxyds befindet, wird vielleicht vollständig ausgetrieben werden können; nicht aber die, welche in die Poren der Körner eingedrungen ist, und darum ist es anzurathen, dass man sich noch etwas warmen Oxyds bedient und die Thätigkeit der Kohlensäure durch eine Luftpumpe unterstützt. Ausserdem ist in Folge der überraschenden Untersuchungen Faraday's**) (die von Reiset zum Theil wiederholt, aber falsch gedeutet sind) bekannt, dass auch bei der Verbrennung stickstofffreier Körper in Gegenwart von Alkalien eine Entwicklung von Ammoniak stattfindet. Diese Fehlerquellen mussten in Berücksichtigung gezogen werden.

Zu dem Ende führte ich vier vorläufige Bestimmungen mit Milchsucker aus, welcher durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt war: zwei nach Dumas' Methode, eine nach der ursprünglichen von Will-Varrentrapp und eine nach Will-Varrentrapp-Peligot's Verfahren. Folgendes sind die gewonnenen Resultate:

Stickstoff in Grammen	
Methode Dumas	0,00371
« « 	0,00341
Mittel	0,00356
Methode Will-Varrentrapp	0,0025
« Will-Varrentrapp-Peligot	0,0026.

Das Gas wurde mit der nöthigen Vorsicht in kleinen graduirten Glasglocken gemessen und das gefundene Volumen nach bekannter Rechnung auf den wasserfreien Zustand, einen Druck von 760^{mm} und 0° C. reducirt. Die so berichtigten Volumina wurden mit 1,25456 multiplicirt; von den einzelnen Resultaten brachte ich 0,00356 Grm. in Abzug und

*) Neuerdings hat D. Dupré (Bulletin de la Société chimique de Paris, [N. S.] 25, 224) einige Modificationen zu Dumas' Methode gebracht.

**) Quarterly Journal of Science, 19, 116; siehe auch: „Die Chemie in ihrer Anw. auf Agric. und Physiol. Neunte Aufl. 1876, S. 56 und ff.

berechnete die so corrigirten und vergleichbaren Zahlen auf 100 Grm. Trockensubstanz der verschiedenen angewandten Stoffe. Von der Menge des Stickstoffs, welche sich in den Natronkalkröhren entwickelte und in titrirter Schwefelsäure oder Salzsäure aufgefangen wurde, zog ich die entsprechende Quantität Stickstoff ab, welche ich bei Verbrennen von reinem Milchzucker erhalten hatte. Die von mir gebrauchte Schwefelsäure enthielt 40,00067 Grm. Schwefelsäureanhydrid auf das Liter. (Durchschnitt von zwei Bestimmungen, welche mit 20 CC. der Flüssigkeit vorgenommen waren und nur um 25 Decimilligramm im Gewicht der bezüglichen Baryumsulfate abwichen.)

Die Sättigung der Schwefelsäure am Schluss der Verbrennung wurde durch eine Natronlange bewerkstelligt, von der 29,8 CC. 10 CC. normaler Schwefelsäure sättigten. Das in verdünnter Salzsäure aufgefangene Ammoniak wurde als Ammoniumplatinchlorid gefällt, das Doppelsalz mit einer Mischung von Alkohol und Aether im Verhältniss von 4:1 gewaschen, und bei einer Temperatur von ungefähr 130° C. getrocknet. Ich bemerke, dass, wenn ich einen Krystall von Eisensulfat in die Glocke brachte, in welcher das Gas gemessen wurde, und einige Stunden darin liess, bei keiner Bestimmung eine merkliche Verringerung des zuerst festgestellten Volumens eintrat. Die erhaltenen Resultate sind in folgender Tabelle aufgezeichnet:

Fide. Nr.	Bezeichnung der Substanz	100 Grm. Trockensubstanz gaben Stickstoff		Diffe- renz
		bei Verbren- nung mit Kupferoxyd	bei Verbren- nung mit Natronkalk	
1	Frische Molken	2,016	1,729*	0,287
2	dto.	1,838	1,239*	0,599
3	dto.	1,855	1,365	0,490
4	Abgerahmte Milch	6,130	5,620	0,510
5	dto.	6,200	5,500	0,700
6	dto.	7,270	5,900	1,370
7	dto.	6,450	5,340	1,110
8	dto.	6,270	5,250	1,020
9	Reifer Käse (Stracchiro)	3,714	3,226	0,488
10	Parmesankäse (Ausschuss)	7,200	6,160	1,040
11	dto. (erste Güte)	8,300	8,066*	0,234
12	dto.	8,249	7,632	0,617
13	dto.	6,871	6,062	0,809
14	dto.	6,885	6,105*	0,780
15	Alkoholischer Auszug des Käses Nr. 14 .	11,716	10,912*	0,804
16	Wässriger Auszug des Käses Nr. 14 .	13,408	12,560	0,848

* Das bei einigen Zahlen befindliche Sternchen bedeutet, dass dieselben aus dem Niederschlag von Ammoniumplatinchlorid berechnet sind.

Die in der Tabelle zusammengestellten Resultate, die ich aus Bestimmungen gewann, welche mit der grösstmöglichen Sorgfalt ausgeführt waren, zeigen, dass man bei Ermittlung des Stickstoffs in der Milch und ihren Producten durch Verbrennung mit Natronkalk stets zu niedrige Zahlen erhält, welche von den wahren Werthen weit abliegen. Die Ursache des in Frage stehenden Deficits kann hier nicht die Anwendung zu grosser Hitze und daraus folgende stürmische Gasentwicklung sein, weil jedesmal 2 oder 3 Gasbläschen in der ovalen Mitte des Will'schen Apparates für einige Augenblicke hängen blieben, ehe sie die flüssige Schicht der letzten Kugel durchbrachen; zwischen der Entzündung der ersten Flamme und der Beendigung der Verbrennung lagen kaum weniger als drei Stunden; bei den stickstoffarmen Substanzen (Molken) währte die Verbrennung sogar bis 6 Stunden.

Mag nun dieses Deficit dadurch entstehen, dass sich Ammoniak der Absorption entzieht, oder dass sich Stickstoff im Elementarzustande entwickelt, oder dass sich flüchtige organische Substanzen bilden, welche weniger Säure sättigen, als eine Menge Ammoniak, welche ebensoviel Stickstoff enthält wie jene, oder mag es gleichzeitig zweien oder dreien dieser Ursachen zuzuschreiben sein, so bleibt es doch ein Problem, welches spätere Untersuchungen zu lösen haben werden. Es darf hier vielleicht eine Beobachtung P. Schützenberger's*) erwähnt werden, welche er im Laufe der kürzlich von ihm publicirten, schönen und lehrreichen Untersuchungen über die Eiweisskörper machte. Er beobachtete, dass, wenn man 1 Th. Proteinsubstanz, 3 Th. krystallisirtes Barythydrat und 3 bis 4 Th. Wasser in geschlossenen Gefässen 24 Stunden lang und bei einer Temperatur von mehr als 150° C. erhitzt, die ammoniakalische Barytlösung dann destillirt, und die Producte der Destillation in verdünnter Salzsäure sammelt, zugleich mit dem Wasser und dem Ammoniak ein flüchtiger Körper von fauligem Geruch sich entwickelt, welcher an denjenigen verwesender thierischer Substanzen erinnert, und dass die ursprünglich klare Salzsäure sich nach und nach trübt und rothbraune Flocken absetzt. Die Zersetzungsproducte der Eiweissstoffe, die man durch Anwendung von Glühhitze und Verbindung mit Alkalien erhält, sind gewiss nicht mit denen zu vergleichen, die Herr Schützenberger bei seinen Versuchen bemerkte; — aber wenn es festgestellt ist, dass das Deficit an Stickstoff, welches man beim Leucin erhält, von der vor-

*) Bulletin de la Société chimique de Paris. Nouv. Sér. XXIV.

zeitigen Bildung flüchtiger Producte herrührt, und wenn andererseits Lencin und Leucein 24 bis 26 % des Eiweissmoleküls ausmachen (Schützenberger), so ist es nicht unmöglich, dass alle Eiweisskörper und ihre ihnen am nächsten stehenden Derivate bei der Verbrennung in Gegenwart schmelzender Alkalien eine geringere Quantität Stickstoff in Form von Ammoniak entwickeln, als ihrem wirklichen Stickstoffgehalte entspricht.

Alexander Müller *) — Verfasser mehrerer werthvoller die Chemie der Milch und ihrer Producte betreffenden Untersuchungen — und m. A. glauben, dass man bei den Analysen der Käse befriedigende Resultate erhält, wenn man den Stickstoff durch Verbrennung mit Natronkalk bestimmt und dann eine restitutio in integrum durch Multiplication des erhaltenen Stickstoffs mit 6,25 ausführt: das Product repräsentirt die Menge des Proteins in der verbrannten Substanz. **) Diese Behauptung stimmt nicht gänzlich mit meinen analytischen Resultaten überein, und erfordert deshalb eine besondere Untersuchung.

Als A. Müller die Proteinmenge mit dem Wasser, der Asche und dem Aetherextract zusammenrechnete, kam er bis auf 97 bis 98 %; die an 100 fehlenden 2 bis 3 % würden nach ihm in dem analysirten reifen Käse die Menge der Milchsäure u. s. w. ausmachen, die also auf diese Weise durch Differenz ermittelt wird. Aber die Milchsäure ist in Aether löslich und wird deshalb schon mit dem Fett berechnet; daher wird man begreifen, wie das ebengenannte Deficit nicht den Betrag des isomeren Derivats des Milchzuckers ausdrückt, sondern einer Ursache zugeschrieben werden muss, über deren Natur kein Zweifel bestehen kann.

Und nun weiter. Die Veränderungen, denen die Eiweisskörper der Milch während des Processes der Käsebereitung unterworfen sind, und diejenigen, welche in den Käsen während der Zeit der Reife vor sich gehen, sind mit einem dichten Schleier bedeckt, welchen man bis jetzt nur wenig lüften konnte. Es ist zu vermuthen, dass, wenn man Schritt für Schritt ähnliche Verwandlungen verfolgt (indem man nämlich die Bildung und Natur der «Eiweissreste» studirt), die Constitution der

*) Milchzeitung, 1873. Nro. 31, S. 365.

**) A. Müller sagt am angeführten Orte: „Wenn Protein auch für die Zusammensetzung des reifen Käses als Rubrik gebraucht worden ist, so verbirgt sich darunter eine restitutio in integrum, welche auf dem Stickstoffgehalt des mehr oder weniger veränderten ursprünglichen Proteins und seiner Zersetzungsproducte fusst.“

Eiweisskörper aufgeklärt werden wird. Die in Rede stehenden Veränderungen haben vielleicht einige Analogie mit denen, die im thierischen Organismus vor sich gehen, im normalen Zustande, mehr noch aber dann, wenn der Zutritt von Sauerstoff zu den Geweben karg bemessen ist (bei theilweiser Absperrung der arteriellen Blutzufuhr, bei Phosphorvergiftung u. s. w.); hierbei spaltet sich das «todte Eiweissmolekül» (Fränkel, 1875), durch die Thätigkeit von Fermenten (Schultzen und Nencki, 1873) in Amidosäuren und stickstofffreie Körper: jene gehen in Harnstoff u. s. w., und diese (Fette) werden oxydirt; wenn es an Sauerstoff fehlt, so sammelt sich das Fett im Körper an. Wir haben keine gegründete Ursache, zu bestreiten, dass beim Zerfall der Eiweisskörper in ihre Bestandtheile, eine bestimmte Anzahl von Wassermolekülen fixirt wird: schon die Kenntniss, welche wir von dem Zersetzen jenes Zerfalls haben, führen nah dahin, dieses anzunehmen: und die neuesten Forschungen Schützenberger's*) beweisen, dass die Zahl der Wassermoleküle, welche von einem sich spaltenden Eiweisskörper aufgenommen wird, von der Zahl der Stickstoffatome im Molekül abhängt; auf jedes Stickstoffatom wird ein Wassermolekül fixirt.

Wenn die Verhältnisse in Wirklichkeit so liegen, so ist zu verstehen, dass man durch Multiplication des Stickstoffs mit 6,25 und Addition des so erhaltenen Proteins zu der Asche und dem Fett (Aetherextract) welches zum Theil von Eiweiss herrührt, auf 100 Th. Käse eine Summe erhalten muss, die 100 übersteigt. Darum, wenn dieses nicht geschieht, vielmehr, nachdem man schon die Milchsäure mit dem Fett bestimmt hat, noch genügender Spielraum bleibt, um sie ein zweites Mal unter der Rubrik von Extractivstoffen zu berechnen, so besteht die beste Art, diese Thatsache zu erklären, in der Annahme, dass die Menge des analytisch festgestellten Stickstoffs die Wahrheit nicht erreiche. Diese Ansicht scheint noch durch die Thatsache eine Stütze zu erhalten, dass die reifen Käse (Parmesankäse u. s. w.) Verbindungen nach der Reihe $C_n H_{2n+1} N O_2$ enthalten. Von einer dieser Verbindungen (Leucin) wenigstens ist bereits festgestellt, dass man bei ihrer Verbrennung mit Natronkalk — wie schon wiederholt erwähnt ist — zu niedrige Resultate erhält.

Die Behauptung A. Müller's ist also weit entfernt davon, mit den oben mitgetheilten analytischen Resultaten in Widerspruch zu stehen, sie kann vielmehr nur zur Bestätigung derselben dienen.

*) Bulletin de la Société chimique de Paris. Nouv. Sér. 25, 147.

Es würde wünschenswerth sein, dass auch noch Andere vergleichende Stickstoff-Bestimmungen nach den beiden üblichsten Methoden ausführten, um endlich einmal zu entscheiden, ob nur bei einigen Substanzen die Verbrennung mit Natronkalk unbrauchbare Resultate gibt, und welches in diesem Falle jene Substanzen sind; oder ob das Deficit eine Regel ist, so dass es rathsam wäre, die Methode gehörig zu modificiren, oder gänzlich aufzugeben.

Ueber Bunsen's Methode, Antimon von Arsen zu trennen.

Von

L. F. Nilson.

Bei der Analyse eines schwedischen Tetraedrits, der nur eine sehr geringe Menge Arsen enthielt, wünschte ich diesen Arsengehalt quantitativ zu bestimmen und behandelte zu diesem Zwecke das mit Schwefelwasserstoff gefällte Gemisch der Sulfide nach Bunsen's Vorschriften, wie sie von Fresenius in Anleit. zur quant. chem. Analyse 6. Aufl., I. 636 wiedergegeben sind. Wie bekannt, ist dieses Verfahren auf die Unlöslichkeit des Antimontrisulfids und die Löslichkeit der entsprechenden Arsenverbindung in Kaliumbisulfit gegründet.

Da indessen die dabei erhaltene Lösung durch Einleiten von Schwefelwasserstoff eine überraschend grosse Fällung gab, und zufolge ihrer rothgelben Farbe nicht daran zu zweifeln war, dass auch Antimon in die Lösung gegangen war, und da dieselbe auch nach erneuter Behandlung mit Kaliumbisulfit eine bedeutende Antimonmenge enthielt, so wurde ich veranlasst, das Verfahren einer genaueren Prüfung zu unterwerfen und habe deshalb einige Versuche ausgeführt, bei denen Hr. Torbern Fegraeus mir in einigen Fällen behülflich war.

Das zum Zwecke erforderliche Antimontrisulfid stellte ich leicht auf folgende Weise dar. Käuflicher, fein gepulverter Spiessglanz wurde durch anhaltendes Erhitzen mit starker Salzsäure zerlegt und, nachdem die ungelösten Reste sich abgesetzt hatten, die klare Lösung abgezogen. Bei der Destillation lieferte dieselbe erst Wasser und Salzsäure und dann farblose Krystalle von Antimontrichlorid, frei von den im Spiessglanze vorkommenden fremden Stoffen, welche entweder in dem von Salzsäure ungelösten Reste zurückblieben oder, falls sie gelöst wurden, nur den Retortenrückstand bildeten. Eine verdünnte, warme Lösung dieses Chlorids