

(Aus dem Milchwirtschaftlichen Institut zu Proskau.)

## **Einige Bemerkungen zu den von Dr. Schmidt-Mülheim jüngst<sup>1)</sup> veröffentlichten Arbeiten.**

Von

**Dr. M. Schmoeger.**

---

Die in diesem Archiv veröffentlichten Arbeiten des Dr. Schmidt, bei denen er „am Schluss nicht verfehlt zu bemerken, dass ihm bei Ausführung dieser Untersuchungen die Hilfsmittel des Milchwirtschaftlichen Institutes zu Proskau zur Verfügung standen,“ hat derselbe während des Dreivierteljahres, während welcher Zeit er bei mir am hiesigen Milchwirtschaftlichen Institut Assistent war, ausgeführt. In den drei letzten Publikationen hat Dr. Schmidt auch meinen Namen erwähnt, jedoch in einem nicht ganz richtigen Zusammenhange; in Nachstehendem möchte ich dies richtig stellen.

In „Ueber stickstoffhaltige Körper in der Kuhmilch“ theilt Dr. Schmidt Analysen mit, welche zeigen sollen, dass im Milchserum, aus dem mittelst Phosphorwolframsäure die Proteinsubstanzen ausgefällt sind, noch wesentliche Mengen von Stickstoff vorhanden sind. Dabei sagt er (p. 381) „Dies Resultat befindet sich im Einklang mit Beobachtungen des Dr. Schmoeger, der bereits vor Anstellung meiner Versuche fand, dass mit essigsaurem Blei behandelte Milch noch einen nennenswerthen Stickstoffgehalt besitzt.“ Wenn ich weiter Nichts gefunden hätte, als dass in einem Milchserum nach dem Behandeln mit Bleilösung noch Stickstoff vorhanden ist, so wäre dies wohl kaum werth besonders hervorgehoben zu werden. Es könnte dies einfach von einem unvollständigen Ausfällen der Eiweissstoffe, oder wie man dies nach Fr.

---

1) Dies Archiv, Bd. XXX, p. 379, 602; Bd. XXXI, p. 1.

Hofmeister, E. Schulze u. a. vor allem annehmen könnte, von einem Nichtmitausfällen des Peptons herrühren. Was ich bereits vor Dr. Schmidt, bevor derselbe überhaupt nach Proskau kam<sup>1)</sup>, gefunden hatte, war, dass in einem mit Bleilösung unter geeigneten Umständen behandelten Milchserum nach Entfernung des Bleis mit Schwefelwasserstoff weder Ferrocyankalium, noch Gerbsäure, noch Phosphorwolframsäure Niederschläge, oder wenigstens irgend wie wägbare Niederschläge hervorbringen, dass aber gleichwohl in diesen also Eiweiss-, resp. peptonfreien Flüssigkeiten noch wesentliche Mengen Stickstoff vorhanden sind und zwar auf ursprüngliche Milch bezogen ebensoviel, wie in einem Milchserum, dessen letzte Proteinmengen mittels Phosphorwolframsäure entfernt wurden.

Gelegentlich der Arbeit über erst- und letztgemolkene Milch, auf die ich weiter unten zu sprechen komme, und zur Bestätigung dieser meiner Versuche veranlasste ich Dr. Schmidt, die in seiner Publikation mitgetheilten Analysen auszuführen.

Ich fand auf die ursprüngliche Milch bezogen 0,014% durch Phosphorsäure nicht ausfällbaren Stickstoff, also wesentlich weniger als Dr. Schmidt, der 0,04—0,05 % fand. Auch bei späteren Analysen, auf die ich gleich noch zu sprechen komme, war das höchste, was gefunden wurde, 0,026%.

In Betreff der von Dr. Schmidt dann weiter ausgeführten und mitgetheilten Untersuchungen über die Form, in der dieser durch Phosphorwolframsäure nicht fällbare Stickstoff vorhanden ist, gebührt ihm allerdings allein die Ehre und die Verantwortung.

Meine oben erwähnten Versuche wurden ausgeführt im Zusammenhang mit einer Untersuchung über die polarimetrische Bestimmung des Milchzuckers in der Milch, mit welcher Arbeit ich schon lange beschäftigt bin, ohne jedoch bis jetzt zu einem definitiven Abschluss gekommen zu sein. Einige damit zusammenhängende, im vorigen Sommer ausgeführte Versuche will ich kurz hier mittheilen, da dieselben einen Beitrag zu der Frage über die

---

1) Meine Versuche sind im ersten Viertel des Jahres 1881 ausgeführt unter Anwendung einer titrirten Schwefelsäure, welche hier mit dem Buchstaben A bezeichnet wurde. Diese Schwefelsäure war im Monat Mai verbraucht. Die Versuche Dr. Schmidt's sind mit der Schwefelsäure B im Juli ausgeführt.

vollständige oder nicht vollständige Ausfällbarkeit der Protein-substanzen, resp. also auch des Peptons in der Milch durch Blei-lösung liefern.

Zur Herstellung einer Molke, die man im Polarisationsapparat untersuchen kann, benutzte ich früher folgende Methode. 50 ccm Milch werden mit 25 ccm Bleizuckerlösung (Spec. Gew. 1,1) versetzt, zum Kochen erhitzt, 5 ccm Alaunlösung (10procentig) hinzugefügt, erkalten gelassen, zu 100 ccm aufgefüllt und filtrirt. Fällt man aus der so erhaltenen Molke das überschüssige Blei mit Schwefelwasserstoff aus, verjagt denselben durch Erwärmen, so lässt sich in der klar filtrirten Flüssigkeit in der Regel nicht die Spur von Protein nachweisen und die quantitative Stickstoffbestimmung ergibt auf die ursprüngliche Milch bezogen dieselbe Stickstoffmenge, wie das Serum derselben Milch, dessen Protein-substanzen durch Phosphorwolframsäure ausgefällt wurden. Und doch ist in diesem Falle die Ausfällung der Proteinsubstanzen durch Bleizucker eine unvollständige gewesen, wie man sich durch die quantitative Bestimmung des Stickstoffgehaltes in der noch nicht mit Schwefelwasserstoff behandelten Flüssigkeit überzeugen kann. Die noch vorhanden gewesenen (geringen Mengen) Eiweiss-substanzen sind erst bei dieser Behandlung von dem Schwefelblei mit niedergezogen worden. Auf diesen Umstand, der übrigens nicht sehr überraschend ist, scheint man bis jetzt bei den Untersuchungen über die Fällbarkeit der Eiweiss-substanzen mittels Blei-lösung nicht geachtet zu haben.

In einer auf folgende Weise mittels Bleiessig hergestellten Molke habe ich bis jetzt noch keine wägbaren Mengen Protein gefunden.

100 ccm Milch werden mit 5,5 ccm 15procentiger Essigsäure coagulirt und filtrirt. Wenn man vor dem Filtriren eine halbe Stunde stehen lässt, geht die Filtration sehr rasch vor sich; das Filtrat ist allerdings (durch Fettkügelchen) trübe, was jedoch weiter nicht stört. 50 ccm des Filtrates werden nun mit 3 ccm Bleiessig (Spec. Gew. 1,2) zum Kochen erhitzt (zwecks polarimetrischer Untersuchung mittels Wägung auf das Volum vor dem Kochen aufgefüllt) und filtrirt. Verbrennt man diese Filtrat mit Natronkalk, so findet man nicht mehr Stickstoff, als in einem Filtrat, welches aus obiger Molke durch Ausfällen mittels Phosphorwolframsäure (50 ccm Molke + 5 ccm käufliche Phosphorwolfram-

säure) erhalten wird. Für den letzteren Fall kann man die Molke auch mittels 5,5 ccm 15procentiger Schwefelsäure herstellen, am Resultat ändert dies Nichts.

Zum Coaguliren von 100 ccm Milch gerade 5,5 ccm Säure zu nehmen, empfiehlt sich, weil das Coagulum etwa dieses Volum einnimmt. Da sich nun beim Coaguliren das Volum von Milch + Essigsäure nicht wesentlich ändert, so kann bei später nöthig werdenden Berechnungen dann 1 ccm Molke gleich 1 ccm Milch gesetzt werden.

Als Beleg für das Gesagte führe ich kurz folgende Analysen an, denen ich noch weitere, mit ähnlichem Resultate ausgeführte Analysen hinzufügen könnte.

Die Versuche sind sämmtlich mit derselben Milch ausgeführt, und die angeführten Procentzahlen beziehen sich auf die ursprüngliche Milch:

I. 50 ccm Milch und 25 ccm Bleizucker werden gekocht, mit 5 ccm Alaun versetzt und zu 100 ccm aufgefüllt (resp. zu 97 ccm, da hier der Niederschlag ein Volum von etwa 3 ccm besitzt).

Gefunden:

0,036 % N.

Mit Schwefelwasserstoff behandelt:

0,018 % N.

II. 100 ccm Milch werden mit 5,5 ccm Essigsäure coagulirt, vom Filtrat werden 50 ccm mit 3 ccm Bleiessig gekocht.

Gefunden:

0,022 % N.

Mit Schwefelwasserstoff behandelt:

0,024 % N.

III. 100 ccm Milch werden mit 5,5 ccm Schwefelsäure coagulirt und vom Filtrat 50 ccm mit 5 ccm Phosphorwolframsäure versetzt.

Gefunden: 0,020 % N.

Eine andere Milch behandelt wie:

sub I.

Gefunden:

0,039 % N.

Mit Schwefelwasserstoff behandelt:

—

Wie sub I behandelt, nur geschieht die Ausfällung in der Kälte.

Gefunden: 0,061 % N.

0,021 % N.

sub II.

Gefunden: 0,025 % N.

—

sub III.

Gefunden: 0,026 % N.

—

Die analytischen Belege führe ich hier nicht an, da die (natürlich doppelt ausgeführten) Versuche später im Zusammenhang mit der Untersuchung über polarimetrische Zuckerbestimmung veröffentlicht werden. Die kleinen Verschiedenheiten in dem Stickstoffgehalt der bleifreien Flüssigkeiten liegen innerhalb der analytischen Fehlergrenzen <sup>1)</sup>).

Davon dass sich in den mit reinem Milchzucker gemischten Reagentien durch Verbrennen mit Natronkalk kein Stickstoff nachweisen liess, überzeugte ich mich noch besonders.

Berechnet man den Proteingehalt der Milch aus dem gefundenen Gesamtstickstoff, so nimmt man nach vorstehenden Analysen also etwa 0,1% Protein zuviel an.

In seiner Veröffentlichung „Beiträge zur Kenntniss der Milchsekretion,“ pag. 602, die von der Zusammensetzung durch gebrochenes Melken erhaltener Milchproben handelt, sagt Dr. Schmidt: Da meine Untersuchungen „freilich nur von einem engeren analytischen Standpunkt aus, auf Anregung des Dirigenten des genannten Institutes, Dr. Schmoeger, angestellt wurden etc.“

Obige Arbeit war von mir geplant, noch ehe Dr. Schmidt seine hiesige Stellung antrat, einzig und allein durch mich und in jeder Beziehung durch mich wurde er veranlasst, diese Arbeit hier vorzunehmen. Ich hatte dabei die Absicht, etwaige regelmässige Unterschiede in der Zusammensetzung der verschiedenen Melkproben nachzuweisen und dadurch eventuell Material zur Beurtheilung der herrschenden Theorien über die Milchabsonderung zu liefern. Es leiteten mich also ganz ähnliche Erwägungen, wie sie F. Hofmann in seiner mir erst seit kurzem bekannten Publikation „Die Neubildung der Milch während des Melkens“ ausspricht. Da diese Arbeit selbstverständlich eine grössere Zahl Milchanalysen, und zwar, da nach den bereits vorliegenden Untersuchungen voraussichtlich keine grossen Unterschiede zu constatiren waren, sehr genau ausgeführte Milchanalysen nöthig machte, so wollte ich damit den gleich näher zu besprechenden, allerdings

---

1) Die durchschnittlich gefundene Gesamtmenge des Stickstoffs liegt jedoch noch vollständig innerhalb der Grenzen, innerhalb deren die chemische Analyse noch scharfe und sichere Resultate liefert. Bei Anwendungen von 10 ccm Milch handelt es sich um etwa 2 mgr Stickstoff, oder 0,5—1,0 ccm des hiesigen titrirten Barytwasser (etwa  $\frac{1}{4}$  normal). Aber bis auf 0,2 ccm Barytwasser lässt sich noch mit grosser Schärfe titriren.

engeren analytischen Zweck verknüpfen. Also wenn Dr. Schmidt überhaupt erwähnen wollte, dass diese Arbeit auf meine Veranlassung ausgeführt ist, so konnte er füglich den „allerdings engeren analytischen Standpunkt“ weglassen.

In einer Publikation in den Berichten der deutsch-chem. Gesellschaft 1880, 1915 theilte ich Beobachtungen mit, aus denen folgt, dass trockener Milchzucker bei 100° kein Krystallwasser verliert (wie man dies auch allgemein annimmt), dass aber beim Eindampfen einer Milchzuckerlösung auf dem Wasserbade der Milchzucker wasserfrei zurückbleibt und zwar in einer Modifikation, deren wässrigen Lösung im polarisirten Licht die von mir „Halbrotation“ genannte Eigenthümlichkeit zeigt. Ich machte darauf aufmerksam, dass es hiernach wahrscheinlich wird, dass auch bei der Trockensubstanzbestimmung in der Milch der Milchzucker wasserfrei zurückbleibt, während man beim Aufzählen und Zusammenaddiren der einzelnen Milchbestandtheile den Milchzucker immer als wasserhaltig aufführt. Zwischen Trockensubstanz das einmal direkt, das anderemal durch Addiren der einzelnen Bestandtheile gefunden müsste sich in Folge dessen eine Differenz von reichlich 0,2% ergeben, vorausgesetzt, dass die Milch 4–5% Milchzucker enthält. Und zwar müsste das Minus auf Seiten der Gesamttrockensubstanzbestimmung sein. In einer weiteren Veröffentlichung, dieselben Berichte 1881, 2121, beschrieb ich dann Versuche, nach denen man annehmen muss, dass beim Eindampfen der Milch mit Sand der Milchzucker allerdings wasserfrei zurückbleibt, aber nicht in der Halbrotaion zeigenden Modifikation, sondern in einer anderen, wie es scheint weder Bi- noch Halbrotation zeigenden Form. Am Schluss dieser Publikation sagte ich: „Meine Erfahrungen in der Milchanalyse kann ich jedoch vor der Hand noch nicht mit diesem Ergebniss in Einklang bringen. Addirt man die gefundenen Procentzahlen für die einzelnen Milchbestandtheile und vergleicht die Summe mit der gefundenen Gesamttrockensubstanz, so ist erstere stets eher etwas kleiner als grösser.“

Hierüber sollten nun die bei der Arbeit über erst- und letztgemolkene Milch auszuführenden Analysen womöglich weitere Aufklärung geben. Zu diesem Zweck sollten die Bestimmungen sowohl der Gesamttrockensubstanz, als der einzelnen Bestandtheile nach möglichst verschiedenen, kritisch zu variirenden Methoden aus-

geführt werden. Dies war also der „engere analytische Standpunkt.“

Zur Verhütung von Missverständnissen muss ich aber nun hier vor allem bemerken, dass ich die gestellten Aufgaben durch die von Dr. Schmidt hier ausgeführten Analysen nicht, oder wenigstens nicht mit der Bestimmtheit gelöst erachte, wie man dies nach der Publication desselben etwa annehmen könnte.

Bei seiner letzten Arbeit endlich „über Trockensubstanzbestimmung in der Milch“, Bd. XXXI, p. 1, führt Dr. Schmidt an, dass dieselbe auf meine Veranlassung gemacht ist.

Ich bemerke hierzu, dass von mir lange vor Dr. Schmidt eine grössere Anzahl vergleichender Trockensubstanzbestimmungen ausgeführt wurden. Und zwar verglich ich folgende Methoden:

I. Methode von Haidlen. 10 gr Milch wurden im Hofmeister'schen Schälchen mit 15 gr geschlämtem und geglühtem Seesand auf dem Wasserbade eingedampft und im Wassertrockenschrank (bei 96—98°) bis zum constanten Gewicht getrocknet. Durch ein nachfolgendes 2stündiges Trocknen im gewöhnlichen Trockenschrank bei 100—105° änderte sich das Gewicht nicht mehr, oder doch nur sehr wenig, vorausgesetzt, dass die Schälchen vor strahlender Wärme geschützt waren.

II. Trocknen im Wasserstoffstrom. Liebig'sche Trockenröhren wurden mit Seesand und soviel Milch (5 gr) beschickt, dass der Sand die Milch noch aufsaugte. Durch die mit Glaskappen versehenen, in kochendem Wasser befindlichen Röhren wurde gereinigter und getrockneter Wasserstoff geleitet. Nach dem Herausnehmen der Röhren aus dem Wasserbade wurden sie mit Kautschukstopfen verschlossen, und an der Luft erkalten gelassen. Vor dem Wiegen wurde der in den Röhren befindliche Wasserstoff durch Hindurchsaugen von trockner Luft verdrängt.

III. Die Milch wurde nach den Vorschriften von Gerber und Radenhausen<sup>1)</sup> eingetrocknet. 10 gr Milch wurden mit einigen Tropfen Essigsäure oder einigen Cubiccentimetern Alkohol versetzt, eingedampft und im Wassertrockenschrank getrocknet. Durch nachträgliches Trocknen bei 100—105° erhielt ich zuweilen noch Verluste bis zu 0,01 gr.

Dass Bestimmungen, die nach der Haidlen'schen Methode ausgeführt sind, unter einander Differenzen bis zu 1 Procent ergeben, wie dies Gerber und Radenhausen (l. c.) behaupten, kann ich durchaus nicht bestätigen. Bei hunderten von Be-

---

1) Forschungen auf dem Gebiete der Viehhaltung, 1880, p. 301.

stimmungen, die ich (unter Anwendung des Wassertrockenschrankes) ausgeführt habe, fand ich auch nicht entfernt jemals solche Differenzen. Die erhaltenen Unterschiede erstreckten sich fast immer nur auf die 2. Decimalstelle.

Der nach der Haidlen'schen Methode gefundene Trockensubstanzgehalt ist nach meiner Erfahrung etwa derselbe wie der nach den Vorschriften von Gerber und Radenhausen gefundene. Diese Methode hat vor jener durchaus Nichts voraus; im Gegentheil es dauert hier länger bis man ein constantes Gewicht erhält und in der Regel wird auch nicht das Bedürfniss vorliegen, gerade Trockensubstanz und Asche in der Milch zu bestimmen, sondern man will am häufigsten den Gehalt der Milch an Trockensubstanz und Fett wissen. Die Fettbestimmung lässt sich aber mit der Trockensubstanzbestimmung nach Haidlen sehr gut vereinigen. — Beim Eindampfen der Milch mit Sand muss man nur darauf achten, dass die Milch auf dem Wasserbade gehörig zur Trockne verdampft ist, bevor man sie in den Trockenschrank, am besten einen Wassertrockenschrank, bringt. Ob die Milch beim Ansetzen der Bestimmung vollständig oder unvollständig vom Sand aufgesaugt wird, ist auf das Resultat kaum von einem nachweisbaren Einfluss. Ein Umrühren findet am besten nicht Statt. In 10 Stunden kann die ganze Trockensubstanzbestimmung bequem ausgeführt werden.

Beim Trocknen im Wasserstoffstrom erhielt ich regelmässig etwas niedrigere Zahlen, als bei den anderen Methoden.

Folgendes Resultat ergaben einige von mir bereits im Sommer 1880 ausgeführten Versuche.

Die Bestimmung der Trockensubstanz wurde ausgeführt:

Durch Trocknen im Wasserstoff- strom.	Nach Haidlen.	Nach Gerber und Raden- hausen	
		mit Essigsäure coagulirt.	mit Alkohol coagulirt.
10,94 ‰	11,11 ‰	11,07 ‰	11,15 ‰
11,64 "	11,77 "	11,84 "	11,71 "
11,16 "	11,29 "	11,49 "	11,31 "
11,00 "	11,06 "	11,10 "	10,99 "
11,39 "	11,49 "	11,48 "	11,49 "
11,96 "	12,02 "	12,08 "	12,04 "
11,67 "	11,74 "	11,85 "	11,78 "
11,48 "	11,61 "	11,58 "	11,66 "
11,21 "	11,32 "	— "	— "
11,88 "	11,91 "	12,06 "	11,90 "



Eine selbstständige Publikation dieser Versuche lag nicht in meiner Absicht, da ich glaubte, dieselben würden bei einer kritischen Besprechung der gesammten Milchanalyse im Anschluss an obige Arbeit über die Zusammensetzung in Intervallen ermolkener Milchproben passend miterwähnt werden, — die von Dr. Schmidt mitgetheilten Analysen wurden gelegentlich dieser Arbeit ausgeführt, — da ja nach dem, was ich oben über Trockensubstanzbestimmung gesagt habe, noch zu untersuchen bleibt, wie weit die einzelnen Methoden, also etwa das Trocknen im Wasserstoffstrom, nicht blos unter sich übereinstimmende, sondern auch an und für sich richtige Zahlen liefern.

Zum Schluss hebe ich noch hervor, dass Dr. Schmidt während seines hiesigen Aufenthaltes der von mir hier dargestellte Sachverhalt natürlich bekannt war und dass ich ihn nach Einsicht seiner mir zugesandten Manuscripte noch ausdrücklich auf die wesentlichsten von mir im Vorstehenden besprochenen Punkte aufmerksam gemacht habe.

---

## Ueber Eiweiss und Pepton.

Von

**O. L o e w.**

---

### 1. Die Bestimmung des Schwefels im Eiweiss.

Die gebräuchlichen Methoden der Schwefelbestimmung bei organischen Körpern lassen, so vortrefflich sie im Allgemeinen sind, doch bei der Anwendung auf Eiweisskörper Manches zu wünschen übrig, weil hier die Schwefelmenge sehr klein ist und schon geringe Fehler erheblich in die Wagschale fallen. So hat Harnack aus dem Umstande, dass er 0,5 % S weniger im Eiweiss fand, als Lieberkühn, eine neue Formel abgeleitet<sup>1)</sup>. Die von

---

1) Zeitschr. f. physiol. Chemie, V, p. 199.