

Zur vorläufigen Abwehr¹⁾.

Von

Dr. Alex. Danilevsky.

(Der Redaktion zugegangen am 9. April 1880.)

In einer eben erschienenen Abhandlung «Zur Frage, ob das Casein ein einheitlicher Stoff ist»²⁾, hat Herr Hammarsten einige Resultate einer von mir gemeinschaftlich mit H. Dr. Radenhausen ausgeführten Arbeit über die Eiweissstoffe der Kuhmilch³⁾ als falsch befunden und zu widerlegen gesucht. Indem ich nun in diesem Aufsätze mehrere Angriffe Hammarsten's, als ihrerseits falsch zurückweise, bin ich weit davon entfernt, die vollständige oder theilweise Richtigkeit einiger anderer gegen mich gerichteten Behauptungen nicht anzuerkennen.

Ich muss aber sofort vorausschicken, dass ich ziemlich bald nach dem Erscheinen unserer Arbeit einige in ihr behandelte Fragen, diesmal allein, weiteren Studien unterworfen habe und in der letzten Zeit zu einigen neuen, mit unseren früheren Ansichten nicht vollständig übereinstimmenden Resultaten gelangt bin, welche ich nach einem gewissen Abschluss der Arbeit zu publiciren die Absicht hatte.

¹⁾ Da ich in diesem Augenblick den Aufenthalt meines geehrten Collaboranten H. Dr. Radenhausen nicht weiss (letztes Jahr war er in Amerika) und diese Entgegnung an Herrn Hammarsten nicht auf längere Zeit verschoben werden kann, so unternehme ich sie allein.

²⁾ Zeitschrift für physiologische Chemie, Bd. VII, S. 237 etc.

³⁾ Forschungen auf dem Gebiete der Viehhaltung etc. 1880, H. 9.

- Hauptsächlich war es das eingehende Studium des Milchnucleins und seiner Analogen aus Muskeln, Gehirn und Hefe, seiner chemischen Beschaffenheit und seiner Zersetzungsprodukte, was mir die Natur des Milcheaseins in einem neuen Lichte erscheinen liess. Im Momente des Erscheinens der Hammarsten'schen Abhandlung war ich gerade bei der Ausführung des Versuches Nuclein und Protalbstoffe, deren (siehe weiter unter) Verbindung Casein liefert, nicht nur aus dem nativen Casein unverändert zu trennen, sondern auch aus ihnen wieder echtes Casein zu bilden. Ich kann aber leider diese Versuche sogleich, in diesem Aufsatz nicht gründlich besprechen und bleibe daher darauf angewiesen, dies bis zur Publikation der ganzen Arbeit zu verschieben. In dieser Publikation wird Hammarsten Thatsachen finden, welche einige seiner Angriffe ganz überflüssig machen. Da aber in der genannten Abhandlung von Hammarsten sich auch noch andere gegen uns gerichtete Angriffe vorfinden, so kann ich meine Erwidierungen und Erklärungen nicht bis zu jener Publikation aufschieben und halte es für unbedingt nothwendig, einige Streitfragen sofort zu besprechen.

Es sind sicher feststehende und leicht zu kontrollirende Thatsachen:

1. Dass verschiedene Eiweisskörper bei Einwirkung von Alkalilauge gewisser Concentration sich in Körper saurer Natur umwandeln, welche ich Protalbstoffe genannt habe; welche aber weit richtiger und zutreffender als Albuminsäuren bezeichnet werden müssten.
2. Dass dieser Umwandlung ausgesetzte Eiweisskörper nur ihre unorganischen Elemente und zwar Ca, Mg und PO_4 verlieren.
3. Dass, im Falle (was übrigens fast immer vorkommt) nicht die sämmtliche Eiweissmenge dieser Verwandlung unterlag, aus der gemeinschaftlichen Lösung durch Säuren eine sehr innige Mischung der entstandenen Albuminsäuren mit dem noch unveränderten Mutterstoff niedergeschlagen wird, welche Mischung gewöhnlich als «Albuminat» in den

Lehrbüchern bezeichnet wird und allen Forschern zufolge sich dem Milcheasein sehr ähnlich verhält. Das Letztere gilt aber nicht für die durch heissen Weingeist aus dieser Mischung extrahirten reinen Protalbstoffe (Albuminsäuren). Darum hat Hammarsten Unrecht, wenn er im Laufe seiner Abhandlung die von mir sogenannten Protalbstoffe, zu meiner Belehrung, mit dem Namen «Albuminat» begleitet und identificirt. Die Protalbstoffe oder die Albuminsäuren sind nur derjenige Theil des als «Albuminat» gültigen Produktes, welchen der letztere seine sauren Eigenschaften verdankt. Ich habe viele Male das Lieberkühn'sche Kalialbuminat dargestellt und untersucht und stets gefunden, dass es eine Mischung von noch unverändertem Albumin mit seinen sauren Derivaten — Protalbstoffen oder Albuminsäuren — darstellt. Eben diese Mischung verhält sich gegen Reagentien dem Milcheasein ähnlich.

4. Dass man mit heissem 50procentigem Weingeist aus spontan oder durch Säurezusatz aus der Milch gefälltem Casein einen dem Protalbstoffe des Hühnereiweisses analogen **sauren** Eiweisskörper ausziehen kann, und
5. Dass man den in heissem Weingeist unlöslichen Antheil des Milcheaseins, gerade so wie das Eieralbumin in solche saure, in heissem Weingeist lösliche Produkte umwandeln kann.

Diese hier nur in grössten Zügen geschilderte Analogie zwischen Casein und Eieralbumin hat mich in früheren Jahren zu der Idee geführt, dass das Milcheasein nichts anderes sein kann, als eine dem «Albuminat» analoge Mischung von analogen Protalbstoffen mit noch unverändertem Mutterstoff. Ich habe mir seine Unterschiede vom Eieralbuminat erstens durch andere Mengenverhältnisse der Componenten und zweitens durch die Natur des Mutterstoffs des Caseins im Organismus erklärt. Als Dr. Radenhäusen und ich den albuminartigen Componenten des Caseins behufs Untersuchung seiner eigenen Eigenschaften darzustellen suchten, stiessen wir auf ungeheure Schwierigkeiten. Wohl liess sich

der saure Antheil mit heissem Weingeist in genügender Reinheit ausziehen, nicht aber der zweite durch diese Methode in brauchbarem Zustand erhalten. Wir sagen auch in unserer Arbeit, S. 6, dass wir ausser dieser auch andere Methoden zur Isolirung des albuminartigen Antheils des Caseins angewendet haben, die keine Coagulation hervorbringen könnten. Wir haben sie nicht beschrieben, denn keine von ihnen gab uns diesen Theil des Caseins völlig von Protalbstoffen frei. Doch hatten wir es in uncoagulirtem Zustande und es konnte zum Studium seiner Haupteigenschaften dienen. Dieses ist auch schon ersichtlich aus unserer Bemerkung auf Seite 7. Hammarsten könnte sich wohl ersparen, in seiner Abhandlung uns zu belehren, dass man Studien über Lösungs- und Fällungsverhältnisse nicht mit durch Hitze coagulirten Eiweisskörpern anstellen darf. Wohl aber kann ein solcher Körper für Aschen- und Schwefelbestimmung dienen, was in unseren Versuchen geschah.

Die wegen der grossen Isolirungsschwierigkeiten nur spärlichen Untersuchungen des albuminartigen Theils des Casein haben uns seine grosse Aehnlichkeit mit Albuminen gezeigt. Ich muss gestehen, dass seine Identität mit Serumalbumin thatsächlich nicht festgestellt wurde. Da aber bei der Frage, welcher Eiweisskörper des Blutes der Mutterstoff für die gefundenen Caseincomponenten sein könnte, der Gedanke nur auf's Serumalbumin fällt, welches vollkommen analog dem Eieralbumin sich zu Alkalilaugen verhält, so habe ich, und zwar ich allein, das Serumalbumin als den einzig möglichen Mutterstoff des Casein bezeichnet. Wenn ich auch jetzt gleich dieselbe Ansicht habe, so war es aber jedenfalls fehlerhaft unser Casealbumin als mit dem Serumalbumin identisch hinzustellen. Hammarsten hat vollkommen Recht mich für diese damals noch unbegründete Anerkennung verantwortlich zu machen.

Es ist noch ein Umstand vorhanden, welcher mich zwingt, Serumalbumin als Mutterstoff des Caseins anzusehen. Es besteht darin, dass Albumine unter dem Einfluss mancher Fermente caseinartige Producte liefern können und dass

Döhnhardt¹⁾ und wir aus der Milchdrüse der Kuh ein Ferment isoliren konnten, welches nicht nur die Umwandlung des möglichst isolirten Caseoalbumins in saure Protalbstoffe bewirkte, sondern, wie meine später ausgeführten Versuche ergaben, auch Eieralbumin in die dem Casein in so vieler Hinsicht ähnliche Mischung von Albumin und Albuminsäuren, also in sogenanntes «Albuminat» verwandelte.

Nur meine allerneuesten Studien über Casein, welche durch die neulich erworbenen besseren Kenntnisse, über die Natur der Nucleins erweckt werden, haben mir klar gezeigt, in was eigentlich meine früheren Ansichten über die Natur des Caseins und über seinen Mutterstoff fehlerhaft waren. Bevor ich zu der Berichtigung meiner früheren Ansichten, so viel als dieses vor dem Abschluss meiner Arbeit möglich ist, komme, will ich noch eines Umstandes Erwähnung thun, in welchem Hammarsten gegen mich Recht hat.

Ich habe in meinen eigenen Studien über die Eiweisskörper²⁾ einen Fehler, auf welchen Hammarsten mit Recht hinweist, begangen, indem ich in den Versuchen, die sauren aus Eieralbumin dargestellten Protalbstoffe (Albuminsäuren) in Gegenwart von Calciumphosphats mit Lab gerinnen zu lassen, keine Controlversuche angestellt habe. Aber die in solchen Versuchen beobachtete unvollständige fetzen- und flockenförmige Gerinnung hat mich schon selbst zu Wiederholungen dieser Versuche geführt und zugleich habe ich die Frage in Betracht gezogen, ob nicht bei Zusammenkunft von Calcium und Phosphorsäure in Gegenwart von Protalbstoffen (Albuminsäuren), noch vor dem Labzusatz Albumine entstehen. In dem positiven Fall könnte Lab keine oder nur sehr beschränkte Wirkung haben.

Es hat sich nun bei der Untersuchung herausgestellt, worüber ich hier in Einzelheiten mich nicht einlassen kann, dass dieses je nach den Bedingungen des Versuches mehr

¹⁾ Hermann's Handbuch der Physiologie, Bd. V. S. 395.

²⁾ Études sur la constitution chimique des substances albuminoïdes. Archives des sciences physiques et naturelles, 1881 et 1882. Separatabdruck, S. 55.

oder weniger vollständig in der That der Fall ist, was eigentlich auch zu erwarten war nach den von mir auf ähnliche Weise¹⁾ bewirkten Umwandlungen der sauren Protalbstoffe in Albumin. In dieser Hinsicht scheint der in heissem Weingeist lösliche Component des Caseins — der Caseoprotalbstoff — keine beständige Ausnahme zu bilden, denn ich habe neben guten Gerinnungen durch Lab mehrere Male unvollständige oder auch gar keine Gerinnungen beobachtet. Doch ist dieses Ausbleiben der Labgerinnung für den Caseoprotalbstoff bei weitem nicht so häufig als für die Protalbkörper aus Eieralbumin. Ich war oben mit der Aufdeckung der Ursache dieses verschiedenen Verhaltens beider Protalbstoffarten beschäftigt, als mir die Abhandlung von Hammarsten zu Gesicht kam. Darf ich hier die noch nicht zum Abschluss gebrachte Arbeit erwähnen, so kann ich nur zur Erklärung des Unterschiedes angeben, dass der in heissem Weingeist lösliche Caseincomponent, selbst nach wiederholter Behandlung mit heissem Weingeist, stets Nuclein enthält. Dieses Verhalten der Caseoprotalbstoffe würde von Radenhausen und mir zu der Zeit unserer gemeinschaftlichen Arbeit vollständig übersehen.

Ich habe mich vor Kurzem vergebens bemüht, ohne zersetzende Einwirkungen anzuwenden, die Caseoprotalbstoffe frei von Nuclein zu erhalten.

Ich bin durch diese Untersuchungen zu der Annahme geführt worden, dass hier eine Verbindung des Nucleins mit Protalbstoffen vorliege.

Es ist aber auch eine unumstössliche Thatsache, dass Casein durch wiederholte Behandlung mit heissem 45—50% Weingeist von dem löslichen Componenten befreit, einen in diesem Lösungsmittel unlöslichen Rückstand, welchen Radenhausen und ich damals für Caseoalbumin angesehen haben, hinterlässt. Aber ich weiss jetzt nach meinen neuesten Erfahrungen, dass auch dieser Rückstand Nuclein enthält, welches ich durch verschiedene indifferente Lösungsmittel nicht vom anderen Componenten dieses Rückstandes zu trennen

¹⁾ Loc. cit., S. 44—54.

vermochte. Dieser andere Component ist Albumin. Auch in Betreff dieses Componenten des Caseins halte ich es für sehr wahrscheinlich, dass er mit Nuclein in chemischer Verbindung besteht. In dieser Hinsicht, wie man leicht einsieht, bin ich sehr geneigt, die Existenz im Casein der von Hammarsten zuerst angedeuteten Verbindung — eines Nucleoalbumins — anzunehmen, differire aber von Hammarsten, indem ich zu gleicher Zeit auch das Vorkommen von einer Verbindung des Nucleins mit Protalbumstoff (mit Albuminsäure) — eines Nucleoprotalbumins — behaupte. Im Allgemeinen komme ich wieder auf meine längst ausgesprochene Ansicht zurück, dass das Casein eine Mischung von zwei Substanzen ist, und halte diese Behauptung heute noch in allgemeinen Zügen ganz fest. Diese Mischung componire ich jetzt etwas anders als früher. Früher habe ich nämlich Milcheasein aus Albumin und Protalbumstoff (oder Albuminsäure) zusammengemischt gedacht, gegenwärtig aber halte ich es für eine Mischung von Nucleoalbumin mit Nucleoprotalbumstoff oder mit Nucleoalbuminsäure. Da Hammarsten den ersten Componenten nicht in Abrede stellen kann, so will ich hier vorläufig einige Thatsachen für die Existenz des Nucleoprotalbumstoffes oder der Nucleoalbuminsäure anführen, mir das Recht vorbehaltend, die genauere Feststellung dieser Thatsache in der mehrmals erwähnten künftigen Publikation darzulegen. Die zugleich anzuführenden Beobachtungen und Versuche, welche ich ohne die von Seiten des Herrn Hammarsten gegebene Veranlassung gewiss nicht in unbearbeitetem Zustand erwähnt hätte, haben nur den Zweck zu beweisen, dass ich unabhängig von Hammarsten die Frage über die Natur des Caseins einer neuen Reihe von experimentellen Prüfungen unterzogen und meine früheren Ansichten theilweise modificirt habe.

Ich habe schon während meiner gemeinschaftlich mit Herrn Radenhausen ausgeführten Arbeit beobachtet, dass die aus Casein erhaltenen Protalbumstoffe auf Lacomuspapier schwächer sauer reagiren, als die aus Eieralbumin dargestellten.

Damals habe ich diesen Unterschied nicht genug beobachtet, später aber hat mich die Constanz dieser Erscheinung gezwungen, nach der Ursache zu suchen. Als ich nach Lubavin's Methode mit dem künstlichen Magensaft Milchnuclein darstellte und es näher studirte, glaubte ich, im Zusammenhang mit anderen Beobachtungen, chemische Gründe zur Erklärung der erwähnten Differenz zwischen Protalbstoffen des Caseins und denen des Eieralbumins aufgefunden zu haben. Nuclein des Milcheaseins sowie auch Nuclein der Hefe, der Muskel und Gehirnschubstanz sind sehr complicirte Eiweisskörper, welche bei gewisser Behandlung in sie zusammensetzende nächste Theile zerfallen. Einer dieser Theile besteht aus Myosin. Myosin besitzt basische Eigenschaften, denn es bindet bei gewöhnlicher Temperatur Säuren, nicht aber Alkalien. Nuclein zeigt sie auch, aber in schwächerem Massstabe als Myosin. Protalbstoffe sind aber Säuren. Im Casein befindet sich eine Verbindung des basischen Nucleins mit einem sauren Protalbstoffe oder mit einer Albuminsäure. Höchstwahrscheinlich ist diese Nucleoalbuminsäure ein saures Salz, in welcher Nuclein nur einen Theil der Acidität der Albuminsäure getilgt hat. Durch gewisse Behandlung lässt sich diese complicirte organische Salzverbindung in Nuclein und Protalbstoff (oder Albuminsäure) zerlegen und in diesem Fall zeigt der letztere Component eine grössere Acidität als im Zustande jener Verbindung mit Nuclein.

In der von Dr. Radenhausen und mir publicirten Arbeit haben wir die Behauptung ausgesprochen, dass die Labwirkung sich nur auf die Kaseoprotalbstoffe erstreckt. Im Allgemeinen diese Behauptung auch jetzt festhaltend, muss ich sie aber nach meinen gegenwärtigen Ansichten so modificiren, dass die Labwirkung sich nur auf die eben besprochene Verbindung, die Nucleoalbuminsäure erstreckt. Diese Wirkung ihrem Wesen nach uns noch unbekannt, hat zur Folge, dass die freien Carboxylgruppen der Nucleoalbuminsäure sich mit Calcium in der Art verbinden, dass das Calciumatom zu gleicher Zeit auch noch mit der Gruppe $\text{—PO}_4\text{Ca}$ in Zusammenhang steht. Ist die Ansicht richtig,

d. h. sind die freien Carboxylgruppen der Nucleoalbuminsäure nach der vollendeten Labwirkung wirklich durch Calcium gesättigt, so müssen sich unter anderen Folgerungen zwei Verhältnisse kundgeben. Erstens muss Labcasein gar keine oder nur Spuren von sauren Eigenschaften im Vergleich mit auf andere Weise dargestelltem Casein zeigen, zweitens muss Labcasein nichts oder nur Spuren von Nucleoalbuminsäure dem heissen 50procentigen Weingeist in Lösung abgeben. Diese beiden Forderungen werden in den betreffenden Versuchen bestätigt gefunden.

1. Man fälle z. B. aus zwei gleichen Portionen abgerahmter Milch das Casein, in einer Portion durch Säurezusatz, in der anderen mit Labferment¹⁾. Man wasche beide Portionen gut aus und prüfe sie mit Lakmus, oder, was viel sicherer ist, sättige sie bei 15° ganz allmählig mit sehr verdünnter Natronlauge und prüfe von Zeit zu Zeit die Flüssigkeit mit Tropaeolin 000 Nr. 1. Die erste, also durch Säure gefällte Portion röthet nach dem sorgfältigsten Auswaschen stark Lakmus und verbraucht viel verdünnte Natronlauge, bis Tropaeolin in ihrer Lösung freies Alkali anzuzeigen anfängt. Das Labcasein dagegen, wenn es vollständig ausgebildet war, röthet kaum Lakmus und bindet nur ganz unbedeutende Mengen, manchmal nur Spuren von Natron.
2. Man stelle noch einmal gleiche Mengen von gut ausgewaschenem Säure- und Labcasein dar. Kocht man ein Paar Minuten das Säurecasein mit 50% Weingeist, filtrirt heiss und lässt das Filtrat gut abkühlen, so erhält man im ersten Abzug bis zu $\frac{1}{6}$ — $\frac{1}{5}$ des Caseins ausgeschieden

¹⁾ Um die Umwandlung des Milcheaseins in Labcasein vollständig herbeizuführen, ist es unumgänglich nothwendig, dass das Labferment bei eben genügender Menge nur ganz allmählich seine Kraft entwickelt, was am besten bei einer Temperatur nicht über 25° und bei amphoterer Reaktion der Milch geschieht. Zeigt die Milch mehr oder weniger starke, rein saure Reaktion, so geht das Steifwerden schneller von Statten, aber dabei wird auch ein mehr oder weniger grosser Theil von Casein durch die Säure als Säurecasein ausgeschieden.

in sauer reagirenden weissen Flocken als Nucleoalbuminsäure. Das Labcasein aber gibt dem heissem Weingeist verhältnissmässig nur Spuren von Nucleoalbuminsäure ab, (abgesehen in beiden Fällen von Fett und Lecithin, welche aus der Ausscheidung durch Aether leicht entfernt werden können) die ganze Masse des Labcaseins wird stark coagulirt. Dieser einfache Versuch spricht zu gleicher Zeit gegen eine von Hammarsten gegen mich gerichtete Voraussetzung, (loc. cit., S. 239 etc.) dass das Kochen des Caseins mit 50% Weingeist denselben zersetzt. Da ich im Casein ungefähr nur $\frac{1}{3}$ seines Gewichts als Nucleoprotalbstoff ansehe, so bleiben die übrigen $\frac{2}{3}$ für Nucleoalbumin, welchen Hammarsten selbst annimmt. Sollte Hammarsten meine Ansicht über die Umwandlung des Nucleoprotalbstoffes durch Lab nicht theilen, so kann er nicht leugnen, dass das Labcasein ungefähr zu seinen zwei Drittel aus Nucleoalbumin besteht. Wird aber, wie Hammarsten behauptet, Nucleoalbumin durch Kochen mit 50% Weingeist zersetzt, so müsste das Labcasein bei dieser Behandlung unbedingt sogenannte Kaseoprotalbstoffe liefern. Das ist aber keineswegs der Fall, wie ich oben beschrieben. Eine Zersetzung im Sinne Hammarsten's findet also keineswegs statt und ist keine fertige Nucleoalbuminsäure (früherer Kaseoprotalbstoff) vorhanden, so bekommt man auch in dem abgekühlten Weingeist keine zu sehen.

Der sub 2. oben angeführte Versuch ist demjenigen analog, wenn ich¹⁾ den aus Eieralbumin dargestellten Protalbin oder richtiger Albuminsäure oder auch die Mischung beider, die als «Albuminat» gilt, durch Lösen in Kalkwasser und Zerlegen in Gegenwart von etwas Alkohol mit Phosphorsäure in Albumin umwandle. Auch hier zeigt das gebildete Produkt erstens keine saure Eigenschaften mehr, zweitens ist es in heissem 50procentigen Weingeist nicht mehr löslich. Um in Hinsicht dieser Umwandlung die Analogie zwischen «Albuminat» und dem durch Säure abgeschiedenen

¹⁾ Loc. cit., S. 45-51.

Casein schlagender zu machen, kann ich hier angeben, dass, wenn man solches reines Casein in Kalkwasser löst, etwas Alkohol zusetzt, mit Phosphorsäure richtig zerlegt und mit Essigsäure ziemlich stark ansäuert, man ein Produkt erhält (manchmal ist es nöthig, die ganze Procedur zu wiederholen) welches dem Labcasein in jeder Hinsicht gleichsteht.

Es ist mir unbekannt, ob Hammarsten seine Ansicht, dass das Casein ein Nucleoalbumin ist, auch auf das Casein der Frauenmilch ausdehnt. Sollte dieses der Fall sein oder nicht, so ist es am Platz anzuführen, dass die letzte Caseinart nur sehr wenig saure Protalbstoffe dem heissen Weingeist abgiebt, d. h. nur äusserst wenig Nucleoalbuminsäure enthält und dem entsprechend, erstens, nur ganz schwach Laemus röthet, zweitens, nur äusserst schwer und unvollständig durch Lab verändert wird, drittens, durch Säuren sehr schwer ausgefällt und dass viertens die Frauenmilch stets eine mehr alkalische Reaction zeigt als die Kuhmilch. Alle diese Eigenthümlichkeiten der Frauenmilch und ihres Caseins hängen von der Armuth des letzteren an sauren Componenten, d. h. an Nucleoalbuminsäure ab. Um die Schilderung dieser Unterschiede beider Milcharten mit einer Thatsache, welche zu der oben ventilirten Frage über die ausschliessliche Wirkung des Labs auf Nucleoalbuminsäure gehört, zu vollenden, will ich anführen, dass das Kalb, welches Kuhmilchcasein verdauen soll, Labferment im Magen enthält, während im menschlichen Kind ein solches Ferment, so viel mir bekannt, trotz des Suchens nicht aufgefunden worden war. Der wahre Sinn dieses organischen Unterschiedes beider Organismen scheint mir von einer von mir gemachten Beobachtung angezeigt zu sein. Die letztere besteht darin, dass die sauren Protalbstoffe bedeutend langsamer von Pepsinchlorwasserstoffsäure angegriffen und peptonisirt werden, als Albumin, ihr Mutterstoff, oder sogar als aus Protalbstoff dargestelltes Albumin. Auf die Besprechung der Gründe für diese Differenz kann ich mich hier nicht einlassen. Labcasein der Kuhmilch wird leichter von künstlichen Magensaft — angegriffen und peptonisirt, als isolirte Nucleoalbuminsäure oder der früher

benannte Caseoprotalbstoff. Die Gegenwart von Labferment muss also in der Weise gedeutet werden, dass es durch Ueberführung der Nucleoalbuminsäure in Nucleoalbumin die Verdaulichkeit des Caseins befördert.

Was die Frage über die einheitliche Natur des Caseins, für welche Hammarsten scheinbar seine Abhandlung geschrieben hat, betrifft, so geht schon aus dem bereits Gesagten hervor, dass ich, trotz der für die positive Beantwortung von Hammarsten beigebrachten analytischen Thatsachen, die einheitliche Natur des Caseins der Kuhmilch durchaus nicht anerkennen kann. Ich werde meine Beweise dafür in meiner späteren Abhandlung über Caseine ausführlich entwickeln und zeigen, dass in diesem Falle die analytischen Angaben von Hammarsten nicht im Stande sind, diese Frage befriedigend aufzulösen.

Ich wiederhole noch ein Mal: die hier bisher niedergelegten Thatsachen und Angaben über die Natur des Caseins sind von mir angeführt worden, nicht dass sie sofort von der Wissenschaft aufgenommen werden sollen, sondern um ein Zeugniss zu geben, dass ich unabhängig von Herrn Hammarsten und vor längerer Zeit Untersuchungen über die Natur der Caseine nochmals unternahm und, wenn ich sie in diesem Augenblick noch nicht vollendet habe, so doch schon auf Grund neu entdeckter Thatsachen, theils meine früheren Ansichten aufgeben, theils aber mir neue gebildet habe. Ausserdem glaube ich einige von Jedermann leicht zu controlirende Thatsachen erwähnt zu haben, welche manche kleinere Angriffe Hammarsten zurückzuweisen im Stande sind.

So viel über die Natur des Caseins. Ich habe meine früheren Fehler aufrichtig erklärt, obwohl es mir, ich muss es gestehen, viel angenehmer gewesen wäre, nicht gezwungen worden zu sein, dieses hier niederzulegen, denn in meinem beabsichtigten Artikel über diesen Gegenstand hätte ich meine früheren Ansichten als fehlerhaft so wie so erklären müssen, Ich möchte mich schon mit dieser Nothwendigkeit versöhnt

fühlen, wenn es möglich wäre, an dieser Stelle meine Antwort auf Hammarsten's Angriffe abzuschliessen. Leider aber finde ich in der Abhandlung von Herrn Hammarsten noch Manches, wass ich durchaus nicht ohne Abwehr lassen darf, denn erstens sind es gegen mich gerichtete Vorwürfe, welche mich in den Augen des auf diesem Gebiet nicht erfahrenen Lesers jedes Zutrauens berauben wollen, zweitens sind sie an und für sich grundfalsch. Es betrifft das nämlich die Angaben Hammarsten's über die Qualität und Quantität des Schwefels im Casein. Besprechen wir zuerst die Quantität des Schwefels Seite 244 und folgende seiner Abhandlung handelt Hammarsten über die Reaction, welche beim Erhitzen der gegebenen Substanz mit Lauge und Bleioxydhydrat entsteht und zum Nachweiss des auf Kosten des Schwefels der Substanz gebildeten Schwefelbleies dienen soll. Radenhausen und ich geben nämlich an, dass der aus Casein durch heissen Weingeist aufgelöste Antheil mit 1—2% Natronlauge erhitzt kein Schwefelmetall liefert, während Casein als Ganzes oder der in heissem Weingeist unlösliche Theil bei diesem Versuch Schwefelblei bildet. Aus der Art der Wiederholung unserer Versuche ist es mir klar, dass die Natur des Schwefels der Eiweisskörper Hammarsten nicht genug bekannt ist. Dasselbe wird weiter unten nochmals ersichtlich werden. Wir haben bei unseren Versuchen 1—2% Natronlauge, das heisst Lauge, welche 1—2% NaHO enthält, gebraucht. Hammarsten wendet aber eine 1—4% Na₂O (l. c. s. 248) enthaltende, d. h. eine zwei bis drei Mal stärkere Lauge an. Nun aber ist Jedem, der genug Erfahrungen über die Natur des Schwefels in den Eiweisskörpern gesammelt hat, bekannt, dass der Schwefelantheil, welcher überhaupt Schwefelmetall beim Erhitzen mit verdünnten Laugen liefern kann (denn ein anderer Schwefelantheil ist gar nicht fähig dieses zu bilden), sich durchaus nicht gleichartig gegen Laugeinwirkung verhält. So ist es bekannt, dass Eieralbumin schon beim Erwärmen mit 0,1% Natronlauge ansehnliche Mengen Schwefelmetall zu bilden vermag, während z. B. Fibrin und Casein mit 0,1% Lauge

nur Spuren oder gar kein Schwefelmetall liefern. Dieselben zwei Körper bilden aber leicht Schwefelmetall mit 1—2% Lauge. Noch ein Beispiel: die niederen Protalbstoffe (Albuminsäuren), welche nicht über 1,05—1,1% Schwefel enthalten, bilden selbst mit 3% Lauge keinen SM, wohl aber mit 5—10% Lauge und bei längerem Erhitzen im Wasserbade. Aus meinen vielen Erfahrungen über den Schwefel der Eiweisskörper, welchen ich seit vielen Jahren zu einem Gegenstand sehr eifriger Untersuchungen gemacht habe, hebe ich noch hervor, dass aller Schwefel der sämtlichen Eiweisskörper, welcher 1,20—1,25% übertrifft, schon durch Erhitzen mit 0,5% und noch schwächerer Lauge als SM nachgewiesen werden kann. Der Schwefel zwischen 1,25% und 1,10—1,05% fördert eine Lauge, welche nicht unter 1—2% stark sein muss. Der Schwefel unter 1,05% bis 0,8 oder 0,7% wird durch Lauge, welche nicht schwächer als 4—5% ist, in Schwefelmetall übergeführt und auch nur bei längerem Erhitzen. Aus dieser Auseinandersetzung ist klar, dass, da das Casein als Ganzes nicht mehr als 1,20% Schwefel enthält, es leicht vorkommen musste, dass Radenhausen und ich beim Gebrauche von 1—2% Lauge mit den Caseoprotalbstoffen (welche weit unter 1,2% S liefern) keinen Schwefelblei, mit dem Caseoalbumin oder mit dem ganzen Casein (in welchem etwa 1,2% S vorhanden ist) wohl wenig aber immer Schwefelblei erhielten, während Hammarsten beim Gebrauche von 1—4% Na_2O , also 2—6% NaHO enthaltender Lauge stets d. h. selbst mit Caseoprotalbstoffen beim Kochen «unzweifelhafte Schwefelreaction (gelbe¹⁾ bis braungelbe Färbung)» gesehen hat. Darnach ist es auch erklärlich, dass ihm auch niemals eine Caseinart in die Hände gekommen, welche eine solche Reaction (gelbe bis braungelbe) nicht zeigte. Wäre Hammarsten dieses verschiedene Verhalten der Schwefelbruchtheile in den Eiweisskörpern bekannt gewesen, so hätte er sich ersparen können, unnöthige Untersuchungen anzustellen, um herauszubringen, ob vielleicht

¹⁾ Ich kann nicht umhin zu bemerken, dass eine «gelbe» Färbung keineswegs sicher für die Bildung von Schwefelblei spricht.

Radenhausen und ich in unsern Versuchen mit dem Casein auch Serumalbumin mitgefällt haben.

Ferner haben Radenhausen und ich behauptet: wenn man den Kaseoprotalbstoff, d. h. jetzt von mir als Nucleoalbuminsäure bezeichneten Antheil des Caseins in Kalkwasser auflöst und in Gegenwart von etwas Alkohol mit Phosphorsäure zerlegt, so verliert der ursprüngliche Körper seine saure Reaktion und Löslichkeit in heissen verdünntem Weingeist und wird in Kaseoalbumin (resp. Nucleoalbumin) verwandelt. Nun ficht Hammarsten diese letztere Angabe an und es erscheint ihm sonderbar, dass eine Verwandlung in Kaseoalbumin geschehen soll, wenn dabei kein Schwefel hinzukommt, da doch nach unseren eigenen Angaben natives Kaseoalbumin mehr Schwefel als die Kaseoprotalbstoffe enthält. Um diese von uns angegebene Verwandlung abzuschaffen und die Unlöslichkeit des Produktes in heissem Weingeist zu erklären, supponirt Hammarsten einen besonderen, für diese Löslichkeit hinderlichen Einfluss der Gegenwart von etwas Calciumphosphat. Der Grund des Missverständnisses unserer Angaben liegt wiederum darin, dass Hammarsten die Natur und Bedeutung des Schwefels in den Eiweisskörpern nicht genug bekannt ist.

In dem ersten Theil meiner Studien über die Constitution der Eiweisskörper¹⁾ habe ich bei Gelegenheit der Umwandlung des Protalbins (Albuminsäure) in Albumin und der Umwandlungen der niederen Protalbstoffe (näher zu Pepton stehende Modifikationen der Albuminsäure) in Protalbin gezeigt, dass derjenige Theil des Schwefels des ursprünglichen Eieralbumins, welcher verhältnissmässig leicht, schon durch sehr verdünnte Lauge eliminirt (resp. in Schwefelblei verwandelt) wird, für die Existenz der höheren Protalbstoffe und des Albumins jetzt nicht wesentlich nothwendig ist. Der Grundprozess des Entstehens des Protalbins (der Albuminsäure) aus Albumin besteht in der Abspaltung von rein unorganischen Elementen — von Calcium, Magnesium

¹⁾ Loc. cit., S. 48—52.

und Phosphorsäure. Die Abspaltung von einem Theil des sämmtlichen Schwefels ist ein wegen der Laugenwirkung unvermeidlicher Nebenprocess. Je mehr ein Albuminkörper Schwefel enthält, desto mehr wird bei seiner Umwandlung in Protalbin (Albuminsäure) Schwefel abgespalten. So z. B. verliert in diesem Fall Eieralbumin bis 0,6%, Serumalbumin bis 0,3%, Nucleoalbumin aber, das nicht über 1,3% S enthält, verliert 0,1 bis 0,15% Schwefel. Aber alle Albuminarten, einfache wie complicirte (Nucleoalbumin), verlieren bei dieser Umwandlung ihr sämmtliches Calcium, Magnesium und Phosphorsäure. Nur diese letztere Elimination setzt im Molekül eine gewisse Menge von Carboxylgruppen in Freiheit, welche die neu erschienene, ziemlich starke Acidität des Umwandlungsproduktes bedingen. Die Abspaltung des Schwefels ist ganz und gar ein Nebenprozess, und der abgespaltene Schwefel ist auch für die Existenz des Proteinmoleküls nicht nöthig, denn das entstandene Protalbin (Albuminsäure) kann ohne Schwefelzusatz aber unbedingt mit Aufnahme von Calcium und Phosphorsäure in Albumin zurückgeführt werden. Bei der Umwandlung des Protalbins (der dem Albumin am nächsten stehender Albuminsäure) in die niederen Protalbstoffe (in die weiter vom Albumin stehenden Modifikationen der Albuminsäure) unter dem Einfluss der Lauge, hat es keine Erdsalze zu verlieren, und darum vergrößern sich kaum die sauren Eigenschaften, wohl aber verliert es einen Theil seines Schwefels. Bei der Rückbildung der niederen Protalbstoffe in Protalbin wird kein Schwefel eingeführt, aber die Umwandlung ist nichtsdestoweniger ganz sicher, was durch Lösungsverhältnisse, durch die Veränderungen der Farbenreaktionen und durch das Verhalten des Produktes zu Albumin bewiesen wird¹⁾. Ein Theil des Schwefels ist also auch bei diesen Umwandlungen in der Richtung zu Albumin nicht wesentlich nothwendig. Da die niederen Protalbstoffe constant im Mittel 1,08 bis 1,1% S enthalten und mit derselben Schwefelmenge durch die intermediären Stufen in Albumin übergeführt werden können, so behaupte ich, dass in dem

¹⁾ Loc. cit., S. 44—54.

Eieralbumin bis zu 0,9 % seines Schwefels (d. h. etwas weniger als die Hälfte seines Schwefels), welcher eben sehr leicht durch verdünnte Laugen eliminirt werden kann, für seine Existenz nicht wesentlich nothwendig ist. Die analogen Schwefelbruchtheile aller Eiweisskörper verhalten sich ganz gleich.

Daraus wird begreiflich, dass Radenhausen und ich Recht hatten, von der Umwandlung der Kaseoprotalbstoffe in Kaseoalbumin zu sprechen, ohne uns um die Schwefelmenge des ursprünglichen Körpers und seines Umwandlungsproduktes zu bekümmern und dass Hammarsten in diesem Fall noch einmal gegen uns vollkommen Unrecht hat.

Endlich komme ich zu dem Punkte über die quantitative Schwefelbestimmung, in welchem Hammarsten (loc. cit., S. 255—262) Radenhausen und mich am stärksten zu treffen dachte, und wo er, wie mir scheint, namentlich selbst am meisten verschuldet hat. Wie auch die quantitative Bestimmung eines Elements wie Schwefel einfach und sicher zu sein scheint, so erblickt man in der Geschichte der Entwicklung unserer Kenntnisse über die Eiweisskörper in Bezug auf ihren Schwefel grosse Unregelmässigkeiten. Die Ursache davon besteht darin, dass man von den ersten Zeiten dieser Geschichte bis auf heute noch, oft zu wenig Aufmerksamkeit den Thatsachen schenkte, welche uns über die Natur des Schwefels und seiner Stellung im Molekül belehren. So viel mir bekannt, war Fleitmann¹⁾ der erste, der vor vielen Jahren bewies, dass der Schwefel sich in zweierlei Zuständen in den Eiweisskörpern vorfindet, erstens in einem solchen, wo er Schwefelmetall bilden kann, zweitens in einem anderen, indem er dieses (wenn nicht geradezu starke Reduktionsbedingungen zugegen sind) nicht vermag. Fleitmann hat diesen Unterschied nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ studirt, indem er in verschiedenen Eiweisskörpern diese Bruchtheile ihres Schwefels zu bestimmen suchte. Ich habe diese quan-

¹⁾ Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 66, S. 381.

titativen Versuche von Fleitmann vor mehreren Jahren für einen besonderen Zweck wiederholt und weiter ausgedehnt. Wie damals, so auch in letzterer Zeit habe ich innerwährend Gelegenheit gehabt, mich zu überzeugen, dass Fleitmann vollständig Recht hatte, wenn er angab, dass der Schwefel sämtlicher Eiweisskörper wegen seiner Stellung im Molekül sich verschiedenartig gegen Reagentien verhält. Nämlich er zerfällt zuerst in zwei Theile, von welchen einer mit Laugen mehr oder weniger leicht Schwefelmetall bildet, während der andere sogar mit sehr starken Laugen erhitzt, dieses nicht thut. Dieses verschiedene Verhalten, auf dessen Einzelheiten ich hier nicht eingehen darf, kann nur durch die Annahme, dass der erste Schwefelantheil nicht, der zweite aber direkt mit Sauerstoff verbunden im Molekül sich vorfindet, erklärt werden. Wie wenig aber dieses höchst wichtige Resultat Fleitmann's Beachtung gefunden hat, zeigt zur Genüge der Umstand, dass Lieberkühn und nach ihm alle Forscher bis auf die neueste Zeit sich für die Eiweisskörper mit einer Formel, welche auf Grund eines einzigen Schwefelatoms construirt ist, begnügen. Dieses wäre doch unmöglich gewesen, hätte man den Thatsachen Fleitmann's die verdiente Aufmerksamkeit geschenkt, denn zwei verschiedene Stellungen zwingen zu der Annahme von wenigstens zwei Schwefelatomen im Molekül. Ich habe nicht die Absicht, diese letzte Frage hier zu behandeln, habe aber gerade für diese Frage eine grosse Zahl von Schwefelbestimmungen im Ganzen und in seinen oben angedeuteten Bruchtheilen in verschiedenen Eiweisskörpern gemacht und kann darnach angeben, dass derjenige Bruchtheil des Schwefels, welcher nicht fähig ist, mit Laugen Schwefelmetall zu bilden, in allen rechten Eiweisskörpern (Albumine, Casein, Fibrin, Myosin, Paraglobulin und auch Peptone) zwischen 0,70 und 0,80% variirt. Demnach bleibt z. B. für Eieralbumin, welches im Ganzen gegen 2,0% S enthält, von 1,30—1,90% Schwefel, der als nicht direkt mit Sauerstoff verbunden im Molekül anzusehen ist und Schwefelmetall liefern kann. Im Casein, wenn man in ihm 1,05—1,15% Schwefel annimmt, was ich

auf Grund weiter anzuführenden Thatsachen für das richtigste halte, muss sich also von 0,35—0,25% unoxydierter Schwefel vorfinden.

Ich versäume niemals, die mir in die Hände kommenden Eiweisskörper, welcher Art sie auch sein könnten, auf die Fähigkeit Schwefelmetall (mit den oben angeführten Cautelör) zu bilden, zu untersuchen, und ich muss als etwas ganz Feststehendes angeben, dass ich keinen einzigen Eiweisskörper bis jetzt getroffen habe, mit welchem ich mittelst 5—10—15% Lauge, wenn nur auch Spuren von Schwefelblei erhalten konnte, wenn er etwa 0,8—0,7% oder weniger Schwefel im Ganzen enthielt. Gibt aber Casein mit 1—2% Lauge Schwefelmetall, was auch in der That der Fall ist, so muss es sicherlich mehr als 0,70—0,80% Schwefel enthalten.

Schon aus diesem Grund erscheinen mir die von Hammarsten im Mittel (Seite 259 l. c.) 0,716% Schwefel ergebenen Bestimmungen sehr zweifelhaft. Obwohl Hammarsten (Seite 255 l. c.) sagt, diese Bestimmungen «waren», wie er glaubt, «ganz tadellos ausgeführt worden», so kann ich doch nicht umhin, Gründe anzugeben, welche die so enormen Differenzen zwischen unseren Angaben erklären könnten.

Wenn auch sämtliche Aschen- und Schwefelbestimmungen von Dr. Radenhausen allein für unsere gemeinschaftliche Arbeit ausgeführt worden sind, schenke ich seinen Analysen nach dem Durchlesen der von Hammarsten gegen uns gerichteten Abhandlung dasselbe Zutrauen wie während unserer Arbeit. Ich will jetzt in Folgendem die Gründe dafür entwickeln.

Da wir damals keine Schwefelbestimmungen im Casein als Ganzen angegeben haben, so nehme ich mit Hammarsten (loc. cit., S. 255) an, auf Grund der von uns angegebenen Schwefelmengen in den Caseincomponenten: «das gewöhnliche Casein muss also etwa 1,18% S enthalten.»

Als Hammarsten die enormen Differenzen zwischen unseren und seinen Schwefelbestimmungen erblickte, wandte

er sich der Litteratur zu und fand nun, dass Lehmann im Jahre 1853 sagte: «Neueren Untersuchungen nach enthält gereinigtes Casein 0,85% Schwefel.» Da aber diese Zahl noch immer grösser als seine ist, so sucht er auf Seite 356 und 257 loc. cit. den Unterschied dadurch zu erklären, dass durch Schmelzen des Caseins mit Alkali und Salpeter «grosse Mengen von Alkalisalzen» . . . «in Lösung erhalten werden», welche «die Bestimmungen des ausgefällten Baryumsulfates, erschwert» und «dessen Menge dadurch» . . . «leicht etwas zu hoch ausfällt.» So viel ich verstanden habe, stellt Hammarsten für die sämtlichen von Lehmann gedachten Analysen das Auswaschen des Bariumsulfates in Verdacht. Ich glaube, dass eine solche Hypothese nicht genügend ist, um ohne Weiteres die Nichtübereinstimmung seiner Resultate mit denen der anderen Forscher zu seinen Gunsten zu erklären.

Noch weniger ist seine Hypothese zutreffend, wenn man die Angaben neuerer Forscher in Betracht zieht. Ich wende mich auch zu der Litteratur unserer Frage, nehme z. B. Gmelin-Kraut's Handbuch der Chemie; Organische Chemie, Bd. IV, Abth. III vom Jahre 1870 und finde (Art. Casein, S. 2254) folgende Zahlen:

Rühling	0,850% bis	1,017% S.
Verdeil	0,843 « «	1,017 « S.
Walther	0,933 « «	1,017 « S.
Völkel	1,110 « «	1,017 « S.
Schwarzenbach	0,900 « «	1,100 « S.

Dazu füge ich noch zwei Bestimmungen, welche ich vor etwa 10—12 Jahren zu oben erwähntem Zweck ausgeführt habe.

1. 0,8911 gr. Substanz bei 110° getrocknet, ergaben 1,077% S.
2. 1,0230 « « « 1,100 « S.

Als ungefähres Mittel aus allen diesen Zahlen lässt sich 0,992% S im Casein ziehen.

Um logisch zu verfahren, musste doch Hammarsten behaupten, dass diese neuesten Forscher viel schlechter als die älteren ihr Bariumsulfat gewaschen haben.

Man sieht daraus, dass die von Hammarsten selbst aus unserer Arbeit für das Casein abgeleitete Zahl — 1,18% S, weniger von dem eben calculirten Mittel differirt, als seine eigenen Bestimmungen (im Mittel — 0,716% S, l. c., S. 259).

Es gibt aber einen sehr wichtigen Grund anzunehmen, dass die oben aus den Analysen verschiedener Forscher gezogene Mittelzahl (0,992% S) kleiner ist, als es die Wahrheit fordert.

Ich habe alle meine eigenen Bestimmungen des sämtlichen Schwefels in den Eiweissstoffen durch Verbrennen mit einer Mischung von Soda und Salpeter gemacht. Die abgewogene Substanz wurde mit einem plattgemachten Ende eines 1 bis 1,5 mm. dicken Platindrahtes, mit einer Art flachen Löffelchen, in die Salzschnmelze in kleinen Mengen eingetragen. Um das Verbrennen zu mässigen, wird die Substanz zuvor mit ihrem gleichen Volumen der trockenen Salzmischung vermischt. In diesem Umstand und in dem Eintragen zu sehr kleinen Mengen liegt ein grosser Vortheil, denn nur in solchen Fällen bleibt sämtlicher Schwefel wirklich in der Schmelze. Geht die Verbrennung ziemlich stürmisch von Statten, was immer geschieht, wenn die eingetragene Pulvermenge so gross ist, dass sie in Form eines Häufchens, nicht aber in gleichmässiger Vertheilung über die Oberfläche der Schmelze verbrennt, so entweicht mit der grossen Gasentwicklung ein mehr oder weniger grosser Schwefeltheil in Form von Schwefelsäureanhydrid. Ich habe vor einigen Jahren diesen Umstand speciell studirt und gefunden, dass eine und dieselbe Substanz bei verschiedenartig geführten Verbrennungen nicht dieselbe Schwefelmenge ergab, z. B.:

1. Eieralbumin, in äusserst kleinen Mengen eingetragen, ergab 1,93%^o und 1,98%^o S.
Dieselbe Substanz in grösseren Mengen eingetragen, ergab 1,27%^o und 1,98%^o S.
Dieselbe Substanz in noch grösseren Mengen eingetragen, ergab 1,16%^o und 1,98%^o S.
2. Fibrin in ganz kleinen Mengen eingetragen, ergab 1,24%^o und 1,98%^o S.
Dasselbe Präparat in grösseren Mengen eingetragen, ergab 1,00%^o und 1,08%^o S.

Dieses verhältnissmässig leichte Entweichen einer gewissen Quantität Schwefel, was nur in Form von SO_2 geschehen konnte, muss auf Kosten des im Molekül unoxydirt vorhandenen Schwefels gerechnet werden. Dieses Verhalten des unoxydirten Schwefels hat mich im vorigen Jahr auf den Gedanken gebracht, bei dieser Verbrennungsart solche Bedingungen aufzufinden, in welchen der sämmtliche unoxydirte Schwefel in Form von SO_2 verjagt werden könnte, um auf diese Weise den oxydirten Schwefel der Eiweisskörper direct zu bestimmen. In der That lässt sich dieses dadurch erreichen, dass man für die Salzmischung doppelt so viel Salpeter als Soda gebraucht, die Substanz nicht mit Salzmischung zusammenmischt, die Verbrennung aber vorsichtig, d. h. in kleinen Mengen ausführt. Ich will hier darüber nur angeben, dass nach dieser Methode verschiedene Eiweisskörper, unter welchen z. B. Eieralbumin doch etwa 2,0% Schwefel anzeigt, nur von 0,74 bis 0,88% Schwefel geliefert haben, d. h. eine Menge, welche gut mit der von mir auf einem ganz anderen Weg gefundenen Menge des oxydirt im Molekül der Eiweisskörper vorfindlichen Schwefels zustimmt. Ich habe nämlich nach einer etwas modificirten Fleitmann'schen Methode nur denjenigen Schwefel bestimmt, welcher beim Kochen mit starker Kalilauge Schwefelmetall liefern kann. Zieht man diese Menge von der sämmtlichen Schwefelmenge ab, so erhält man die oxydirte Schwefelquantität. Auf eine solche Weise habe ich im Mittel gefunden:

Im Eieralbumin 0,84% oxydirten Schwefel	} NB. Ich halte diese Zahlen für etwas zu hoch.
Im Fibrin . . . 0,85 « «	
Im Casein . . . 0,83 « «	

Die hier aufgeführten Thatsachen haben nur den Zweck zu zeigen, wie leicht ein gewisser Theil des Schwefels in Gasform verloren gehen kann, entweder durch zu stürmische Verbrennung in regelrechter Salzmischung¹⁾ oder bei dem

¹⁾ Man muss ja nicht vergessen, dass die Verbrennung des eingetragenen Pulvers nur auf der Oberfläche der Schmelze von Statten geht und die zuerst gebildete SO_2 gleiche Gelegenheit findet, entweder mit dem Gasströme in die Luft emporgerissen oder in die Schmelze hineingezogen zu werden.

vorsichtigen Verbrennen aber in einer Schmelze, welche wenig für die gebildeten Schwefelsäuren disponible Basen enthält. Die letzte Condition wird aber noch drohender bei der Zerstörung der Eiweisskörper in reiner Salpetersäure in offenen Gefässen, wie dieses Hammarsten bei seinen Bestimmungen gethan hat. Auf Grund des oben Angeführten bin ich der Meinung, dass Hammarsten in seinen Versuchen nur den oxydirten Schwefel des Caseins erhalten, den unoxydirten aber stets verloren hat. Ich glaube ferner, dass die von mir angeführten Gründe auch die niedrigeren Zahlen einiger der oben erwähnten Forscher erklären können.

Ich behaupte noch einmal auf das Bestimmteste: dass wenn ein Eiweisskörper, mit 2—5—10 % Natronlauge in Gegenwart von Bleioxydhydrat einige Zeit erhitzt, Schwefelblei bildet, so enthält der Körper im Ganzen unbedingt mehr als 0,7 bis 0,8% Schwefel. Aus denselben Gründen sehe ich die Zahlen von 0,85 bis 1,0% S für Casein als zu niedrig und nehme im Casein mehr als 1,0% S an. Wenn auch die von Hammarsten aus unseren Angaben ungefähr berechneten 1,18% S im Casein sich künftig als hoch herausstellen sollte, so bin ich fest überzeugt, dass diese Zahl der Wahrheit doch bedeutend näher stehen wird, als die eigenen Zahlen von Hammarsten.

In dieser vorläufigen Erwiderung habe ich gesucht, die Mehrzahl und zwar die Hauptangriffe Hammarsten's gegen Radenhausen und mich theils abzuweisen, theils aber habe ich ihre Richtigkeit zugestanden. Wie oben erwähnt, werden die am Anfang dieses Artikels behandelten Fragen über die Natur der Milcheaseine nach dem Abschluss der schon seit längerer Zeit eifrig geführten Untersuchungen ausführlich von mir abgehandelt werden und ich werde alsdann nochmals Gelegenheit haben, mit den nöthigen Beweisführungen ausgerüstet, die Einwendungen von Hammarsten zu besprechen

Genf, im März 1883.