

Ueber den Nucleongehalt der Kuh-, Frauen- und Ziegenmilch.

Von

and. med. **Karl Wittmaack.**

(Aus dem chemischen Laboratorium des physiologischen Instituts der Universität Leipzig.)
(Der Redaction zugegangen am 6. Januar 1897.)

Vor Kurzem hat Siegfried¹⁾ nachgewiesen, dass die Kuhmilch ein Nucleon enthält, welches dem Nucleon der Muskeln, der Phosphorfleischsäure, sehr ähnlich ist. Die Eisenverbindung desselben stimmt in elementarer Zusammensetzung und Verhalten mit dem Carniferrin, der Eisenverbindung der Phosphorfleischsäure, vollkommen überein und liefert, wie letztere, bei der Spaltung mit Barythydrat, Bernsteinsäure und kohlehydratartige Körper, hingegen Orylsäure²⁾ und Gährungsmilchsäure, während die Phosphorfleischsäure statt dessen Fleischsäure und Paramilchsäure gibt.

Es galt nun die Frage zu beantworten: Ist der Gehalt der Kuhmilch an Nucleon ein constanter und wie gross ist er in den anderen Milcharten, vor Allem in der Frauenmilch?

Eine quantitative Bestimmung des Nucleon in der Kuhmilch, die als Resultat 0,058% Nucleon ergab, ist schon von Siegfried veröffentlicht worden³⁾.

I. Methode.

Zur quantitativen Bestimmung des Nucleon in der Milch benutzte ich, wie Siegfried, eine der von Balke und Ide für Organextracte angegebenen ähnliche Methode⁴⁾. Die im

1) Diese Zeitschrift, Bd. XXI, S. 373.

2) » » Bd. XXII, S. 253.

3) » » Bd. XXI, S. 375.

4) » » Bd. XXI, S. 380.

Maasscylinder gemessene Milch wurde auf das 5fache verdünnt. Durch Ansäuern mit Essigsäure und Einleiten von Kohlensäure wurde das Casein, und im Filtrat durch Aufkochen das Albumin und Globulin gefällt. Hierauf wurden durch Chlorcalcium unter Neutralisiren mit Ammoniak oder Natronlauge die Phosphate gefällt und das Filtrat mit Eisenchloridlösung im Ueberschuss versetzt. Beim Kochen und Abstumpfen der sauren Reaction durch Ammoniak fällt die Eisenverbindung des Nucleons aus. Der Niederschlag wurde durch Decantiren mit Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaction, dann mit Alkohol und Aether gewaschen, bei 105° getrocknet und gewogen. Aus dem nach Kjeldahl bestimmten Stickstoffgehalt desselben wurde das Nucleon durch Multiplikation mit 6,1237 berechnet.

Bei der Prüfung der Zulässigkeit der angeführten Methode für die Bestimmung des Nucleons in der Milch war zu entscheiden :

1. ob auch in der Milch, wie in den Organextracten, sämtliches Nucleon gefällt wird,
2. ob sämtlicher Stickstoff der Eisenniederschläge dem Nucleon zukommt, also keine anderen stickstoffhaltigen Substanzen mit ausfallen.

Ad 1. Der Beweis für die quantitative Fällung des Nucleons wurde dadurch erbracht, dass das Filtrat vom Eisenniederschlag nochmals mit Eisenchlorid unter weiterem Neutralisiren mit Ammoniak gekocht wurde. Der hierdurch entstandene Niederschlag erwies sich als stickstofffrei.

Ad 2. Dass sämtlicher Stickstoff des Eisenniederschlages dem Nucleon zuzuschreiben ist, muss dann als erwiesen angesehen werden, wenn der Phosphorgehalt des Niederschlages zum Stickstoffgehalt in demselben Verhältniss steht, wie im reinen Carniferrin, das bekanntlich durch einen hohen Phosphorgehalt gekennzeichnet ist.

Es wurde daher von einer Anzahl der Eisenniederschläge durch Schmelzen mit Aetznatron und Salpeter, Fällern mit

Molybdänlösung und Wägen als pyrophosphorsaure Magnesia¹⁾ der Phosphorgehalt bestimmt und, wie aus den weiter unten angeführten Zahlen ersichtlich ist, zu der berechneten Grösse gefunden.

Es ist demnach die Brauchbarkeit dieser Methode auch für die Bestimmung des Nucleons in der Milch unzweifelhaft.

II. Quantitative Bestimmung des Nucleons in der Kuhmilch.

Die nach der oben beschriebenen Methode mit Kuhmilch ausgeführten Bestimmungen ergaben für den Gehalt der Kuhmilch (Mischmilch) an Nucleon folgende Werthe:

Tabelle I.

Angew. Milch.	Eisen-niederschlag.	% N.	% Nucleon.	Bemerkungen.
I. 500 chem. Milch	0,9350	4,41	0,051	
II. 500 » »	2,2595	2,01	0,055	Dieselbe Milch.
III. 500 » »	2,1030	2,18	0,056	
IV. 1000 » »	3,9713	2,67	0,064	
V. 1000 » »	4,8925	1,75	0,052	
VI. 1000 » »	1,6410	4,80	0,048	
Im Mittel 0,0566 ²⁾				

Der Phosphorgehalt verhielt sich folgendermaassen:

Nummern aus Tab. I.	% N.	% P gefunden.	% P berechnet.
IV.	2,67	1,03	1,00
V.	1,75	0,62	0,66
VI.	4,80	1,61	1,80

Bei einem Vergleich der gefundenen Procente Stickstoff mit den von Balke bei seinen quantitativen Bestimmungen des Nucleons in Organextracten erhaltenen³⁾ könnte der niedrige Werth derselben auffallen. Er erklärt sich aber wohl

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. XXI, S. 362.

²⁾ Hiermit stimmt die vor Kurzem in Virch. Arch., Bd. 146, S. 65 von Blumenthal veröffentlichte Bestimmung des Nucleons zu 0,05% überein.

³⁾ Diese Zeitschrift, Bd. XXI, S. 380.

daraus, dass auch der Gehalt an Nucleon ein viel geringerer ist und in Folge dessen zur Ausfällung eine stärkere Neutralisation erforderlich ist. Dass es auch schon in 1 Liter Milch gelingen kann, bei sehr vorsichtiger Neutralisation hochprocentige Niederschläge zu erhalten, beweist die letzte Bestimmung. Sie wurde so angestellt, dass während des Kochens so lange vorsichtig Ammoniak zugesetzt wurde, bis gerade ein Niederschlag entstand. Hieraus erklärt sich der etwas geringe Werth für Nucleon, während es anderseits dadurch gelang, ziemlich reines Carniferrin zu erhalten, wie folgende Analysen ergeben:

	° C.	° H.	° N.	° P.
VI.	21,51	2,94	4,80	1,61
Carniferrin ¹⁾	22,28	3,03	5,19	1,84

Daher wurde auch diese Bestimmung bei der Berechnung des Mittelwerthes nicht mit berücksichtigt.

Es wurden schliesslich auch noch von einigen Eisenniederschlägen Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmungen gemacht, die folgendes Ergebniss hatten:

	° C. gefunden.	° C. berechnet.	° H. gefunden.	° H. berechnet.
IV.	15,26	11,41	2,71	1,54
V.	11,65	7,49	1,54	1,02

Es fällt demnach beim stärkeren Neutralisiren mit dem Carniferrin noch eine in geringem Maasse kohlenstoff- und wasserstoffhaltige Substanz aus, vielleicht dieselbe, die auch in der Kälte bei neutraler oder schwach alkalischer Reaction mit dem sich bildenden Eisenoxydhydrat ausfällt, denn dieser Niederschlag enthält noch circa 4% Kohlenstoff und 1,2% Wasserstoff. Einige Versuche, durch vorheriges Ausfällen dieses Niederschlages reineres Carniferrin zu erhalten, fielen negativ aus, da die hiernach erhaltenen Eisenniederschläge nur noch Spuren von Stickstoff und Phosphor enthielten, woraus man schliessen muss, dass mindestens zum Theil das

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. XXI, S. 374.

Nucleon schon in der Kälte mitgefällt wird, zum anderen Theil vielleicht nur mechanisch mitgerissen wird. Dafür, dass das Carniferrin thatsächlich theilweise auch in der Kälte fällbar ist, spricht folgender Versuch: Wenn man eine grössere Menge des in der Kälte gefällten Niederschlages in möglichst wenig concentrirter Salzsäure löst und dann durch Alkohol und Aether fällt, so erhält man ein Product, deren Zusammensetzung der des Carniferrins sehr ähnlich ist. Es enthält nämlich 4,04% N, 22,38% C, 3,09% H und 1,95% P und löst sich auch wie das Carniferrin sehr leicht in Ammoniak und Natronlauge.

So gelingt es auch bei schwach saurer Reaction schon bei 35 bis 40° einen Niederschlag zu erhalten, der sich als nucleonhaltig erweist, während sich bekanntlich bei stärker saurer Reaction die Eisenverbindung des Nucleons nicht unter 60°, gewöhnlich erst beim Kochen bildet. Dies zeigen folgende zwei Versuche, bei welchen die Eisenfällung bei 40° vorgenommen wurde:

	Eisen-niederschlag.	% N.	% Nucleon.	% P gefunden.	% P berechnet.
500 chem. Milch . .	1,3095	2,91	0,021	—	—
500 » » . .	1,9510	2,09	0,026	0,56	0,73

III. Quantitative Bestimmung des Nucleons in der Frauenmilch.

Da es bei der Frauenmilch sehr viel schwieriger ist, das Casein und das Eiweiss nach Hoppe-Seyler durch Ansäuern und Aufkochen vollständig auszufällen, so zog ich zunächst die anderen Methoden der Eiweissfällung in Erwägung. Die Fällung durch Alkohol und die durch Gerbsäure nach Munk¹⁾ konnte nicht in Betracht kommen, da es wahrscheinlich war, dass durch beide Reagenzien das Nucleon mitgefällt werden würde und auch die Fällung mit Eisenchlorid und Ammoniak in der Kälte erwies sich als ebensowenig verwendbar wie in der Kuhmilch. Es blieb also

¹⁾ Virch. Arch., Bd. 134. S. 501.

nur noch ein Versuch mit der Kupferfällung nach Ritt-
hausen¹⁾ mit der Modification nach Munk²⁾. Er wurde
mit Kuhmilch angestellt, lieferte aber auch ein negatives Re-
sultat. Die nach der Kupferfällung erhaltenen Eisennieder-
schläge enthielten nur noch geringe Spuren Stickstoff, circa
3% Kohlenstoff und 1,4% Wasserstoff. Es wurde daher auch
bei der Bestimmung des Nucleons der Frauenmilch im Prinzip
dieselbe Methode beibehalten, wie bei der der Kuhmilch. Die
Coagulirung des Caseins in der auf das 10fache verdünnten
Milch wurde durch verdünnte Salzsäure und Erwärmen bis
auf 50° nach Pfeiffer³⁾ bewirkt, im Filtrat wie in der Kuh-
milch durch Aufkochen das Eiweiss gefällt. Hierbei ereignete
es sich einige Male, dass die Ausfällung des Eiweisses keine
vollständige war und dass daher der Stickstoff im Verhältniss
zum Phosphor zu hoch gefunden wurde.

Es musste daher in diesen Bestimmungen der Phosphor
der Berechnung zu Grunde gelegt werden, indem zunächst
der Stickstoff aus dem Phosphor und dann erst aus dem so
berechneten Stickstoff das Nucleon gefunden wurde. Die
Uebereinstimmung dieser Bestimmungen mit den nach dem
Stickstoffgehalt berechneten beweist die Zulässigkeit dieser
Berechnung, wenn sich auch für sämtliche Bestimmungen
die Berechnung aus dem Phosphor nicht empfiehlt, weil bei
dem viel geringeren Phosphorgehalt des Carniferrins kleine
Fehler in der Phosphorbestimmung im Verlaufe der Rechnung
zu ziemlich beträchtlichen Differenzen führen können, und
weil andererseits zu einer Phosphorbestimmung viel mehr Sub-
stanz als zu einer Stickstoffbestimmung erforderlich ist. Um
aber diesem Uebelstande zu entgehen, wurde durch Zusatz
des gleichen Volumens gesättigter Kochsalzlösung beim Auf-
kochen eine vollständige Coagulation des Eiweisses erreicht.

Hervorzuheben ist noch, dass ich durch Chlorcalcium
und Ammoniak nicht wie in der Kuhmilch einen starken

¹⁾ Journal für prakt. Chemie, Bd. XV, S. 329.

²⁾ Virch. Arch., Bd. 134, S. 514.

³⁾ Jahrb. f. Kinderheilkunde, XX, 4 und Berlin. klin. Wochenschrift
1882, Nr. 44.

Phosphorniederschlag erhielt, sondern nur eine Trübung der Flüssigkeit, was sich wohl daraus erklärt, dass ziemlich sämtlicher nach Ausfällung des Caseins noch vorhandener Phosphor als Nucleonphosphor vorhanden ist.

Die Ergebnisse waren folgende:

Tabelle II.

chem. angew. Milch.	Eisen-niederschlag.	° N.	° P.	° Nucleon.	Bemerkungen.
I. 275 . .	1,1137	5,17	—	0,128	Nach d. N ber.
II. 100 . .	1,1333	—	0,68	0,126	Nach d. P ber.
III. 347 . .	2,9645	—	0,72	0,101	» » »
IV. 310 . .	5,3854	—	0,41 0,45	0,122	» » »
V. 300 . .	2,2029	2,90	—	0,130	Nach d. N ber.
VI. 242 . .	2,1987	2,16	—	0,120	» » »
VII. 215 . .	1,1947	3,98	—	0,132	» » »
VIII. 256 . .	1,4029	3,90	—	0,130	» » »
				Im Mittel 0,124¹⁾	

In den nach dem Stickstoff berechneten Bestimmungen verhielt sich der Phosphorgehalt folgendermaassen:

	° N.	° P gefunden.	° P berechnet.
I. . . .	5,17	1,40	1,84
V. . . .	2,90	1,24	1,09
VII. . . .	3,98	1,21	1,49
VIII. . . .	3,90	1,17	1,46

Der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt der Niederschläge steht nicht in dem berechneten Verhältniss, sondern zeigt sich, wie in der Kuhmilch, etwas vermehrt. Es fanden sich nämlich:

	° C gefunden.	° C berechnet.	° H gefunden.	° H berechnet.
V.	14,78	12,40	2,42	1,76
VIII.	19,62	16,69	3,11	2,27

In der Frauenmilch findet sich also mehr als die doppelte Menge Nucleon, als in der Kuhmilch.

¹⁾ Zu jeder einzelnen Bestimmung wurde Mischmilch von mehreren Frauen verwandt.

IV. Quantitative Bestimmung des Nucleons in der Ziegenmilch.

Die Bestimmungen des Nucleons in der Ziegenmilch boten keine grösseren Schwierigkeiten. Es wurde genau wie bei den Bestimmungen in der Kuhmilch verfahren. Die Resultate waren folgende:

Tabelle III.

chem. angew. Milch.	Eisenniederschlag.	% N.	% Nucleon.
I. 480	4,9141	1,62 1,58	0,102
II. 500	6,4308		
III. 480	4,6241	1,87	0,110
IV. 500	3,9445	2,39	0,118
		Im Mittel 0,110	

Für den Phosphorgehalt fanden sich folgende Werthe:

	% N.	% P gefunden.	% P berechnet.
I.	1,60	0,92	0,60
II.	1,42	0,67	0,53
IV.	2,39	1,08	0,90

Der Nucleongehalt der Ziegenmilch beträgt demnach doppelt so viel wie der der Kuhmilch.

Schliesslich möchte ich noch darauf aufmerksam machen, dass das Nucleon bei der Eiweissfällung nach Ritthausen¹⁾ und wahrscheinlich auch bei der durch Gerbsäure nach Munk²⁾ mit in den Eiweissniederschlag eingeht. Es würden sich dann, da das Nucleon nicht zu den eigentlichen Eiweisssubstanzen zu rechnen ist, auch diese beiden bisher als die genauesten angesehenen Methoden zur Bestimmung des Gesamteiweisses in der Milch als nicht absolut zuverlässig erweisen. Doch bedarf es hierüber noch weiterer Versuche.

Zum Schluss sei es mir gestattet, Herrn Dr. Siegfried für die Anregung zu dieser Arbeit und die freundliche Anleitung bei der Ausführung derselben meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Herrn Geheimrath Zweifel bin ich für die freundliche Ueberlassung der Frauenmilch zu grossem Danke verpflichtet.

¹⁾ Journ. f. prakt. Ch., Bd. XV.

²⁾ Virch. Arch., Bd. 134, S. 501.