

Sitzungsberichte

der

mathematisch-physikalischen Classe

der

k. b. Akademie der Wissenschaften

zu München.

Band III. Jahrgang 1873.



München.

Akademische Buchdruckerei von F. Straub.

1873.

In Commission bei G. Franz.



Sitzungsberichte

der

königl. bayer. Akademie der Wissenschaften.

Mathematisch - physikalische Classe.

Sitzung vom 1. März 1878.

Herr Vogel trägt vor:

„Ueber das Verhalten der Milch zum Lakmusfarbstoff.“

Ueber die Reaktion der normalen frischen Kuhmilch auf Lakmus sind bekanntlich die widersprechendsten Angaben gemacht worden. Während sehr zahlreiche Beobachter die Milch sauerreagirend gefunden, erklärten andere, in nicht minderer Anzahl, sie für alkalisch reagirend. Man sollte glauben, es könne über diesen durch den einfachsten Versuch wie es scheinen möchte aufklärbaren Gegenstand gar keine Meinungsverschiedenheit möglich sein. Und doch besteht gerade über die Frage, ob die frische normale Kuhmilch sauer oder alkalisch reagire, eine ausserordentlich umfangreiche Literatur. Schlossberger¹⁾ hat sich die dankenswerthe

1) Ann. Chem. Pharm. 87. S. 317. u. 96. S. 76.
[1873, 1. Math.-phys. Cl.]

Mühe gegeben, die ältern Angaben über das Verhalten der Milch zu Lakmus vollständig zusammenzustellen. Man gewinnt aus dieser Zusammenstellung einen lehrreichen Ueberblick über die früheren sehr von einander abweichenden Bemühungen zur Aufklärung dieser Frage.

Neuester Zeit ist es versucht worden, der Sache noch eine andere Wendung zu geben, wodurch eigentlich die beiden Reihen der Beobachter, sowohl die für die alkalische, als für die saure Reaktion stimmende, Recht behalten. Soxhlet²⁾ behauptet nämlich in seiner vortrefflichen Abhandlung „Beiträge zur physiologischen Kenntniss der Milch,“ welche in Hinsicht des Interessanten und Neuen sehr Vieles enthält, dass die Milch eine amphigene oder eine amphotere Reaktion besitze, d. h. die Milch habe die merkwürdige Eigenschaft, zu gleicher Zeit blaues Lakmuspapier roth und geröthetes Lakmuspapier blau zu färben, — vereinige also in sich zwei nach den gewöhnlichen Begriffen vollkommen diametral verschiedene oder sich gegenseitig ausschliessende Zustände.

Die Erklärung, welche Soxhlet von dieser sonderbaren Erscheinung gibt, beruht auf dem Gehalte der Milch an saurem und neutralem phosphorsaurem Alkali. Er schreibt diess nämlich dem Umstande zu, dass die Milch zu den Lösungen gehört, welche sowohl saures, als neutrales phosphorsaures Alkali enthalten. Solche Lösungen reagiren nicht nur sauer, sondern zu gleicher Zeit auch alkalisch; sie röthen blaues und bläuen rothes Lakmuspapier.

Die Erkennbarkeit neutralen Alkaliphosphates neben saurem und umgekehrt, hat nach Soxhlet's eigener Angabe³⁾ natürlich ihre Grenzen, da sich die Reaktionen gegenseitig doch in ihrer Intensität beeinträchtigen, so dass sich minimale Mengen des einen neben grossen Mengen des andern je nach

2) Journ. f. prakt. Chem. 1872. 11 u. 12. S. 1.

3) A. u. O. S. 19.

der Empfindlichkeit der Lakmusreagentien nicht oder doch sehr zweifelhaft zu erkennen geben. Da man zur frischen Milch ziemlich viel freie Säure zusetzen muss, um sie in jenen Zustand überzuführen, wo sie beim Erwärmen gerinnt, so zeugt diess von der Anwesenheit einer Menge neutralen phosphorsauren Alkali's, welche hinreicht, die alkalische Reaktion der Milch zu einer unschwer erkennbaren zu machen.

Nach neueren Versuchen von W. Heintz: „Ueber die Ursache der Coagulation des Milchcaseins durch Lakmus und über die sogenannte amphotere Reaktion,“⁴⁾ deren Resultate mir erst, nachdem die vorliegende Notiz niedergeschrieben war, zur Kenntniss gekommen, beschränkt sich die amphotere Reaktion einer Flüssigkeit, welche gleichzeitig saures phosphorsaures Alkali und das gewöhnliche phosphorsaure Alkali enthält, auf eine Violettfärbung des rothen und blauen Lakmuspapieres. Da sich meine Beobachtungen vorläufig nur auf die Reaktionsverhältnisse der Milch selbst beziehen, nicht aber auf den Grund der Erscheinung, so glaube in Beziehung der Einzelheiten auf jene höchst interessante Abhandlung verweisen zu dürfen.

Ich habe zu dieser Art der Milchuntersuchung statt des Lakmuspapieres mich der Lakmustinktur bedient; selbstverständlich ist zur Reaktionsprüfung nur sehr empfindliche, weder Säure-, noch Alkaliüberschuss enthaltene Lakmustinktur zu verwenden. Ich gebrauche mit Vortheil eine zu jeder Versuchsreihe ex tempore hergestellte Lakmustinktur. Das Verfahren zur Herstellung des Präparates ist ein sehr einfaches.⁵⁾ 16 Gramm käuflichen Lakmus werden fein gepulvert und in einem Cylinderglas mit 120 C. C. kalten destillirten Wassers übergossen 24 Stunden unter mehrmaligen Umrühren stehen gelassen; da dieser erste Auszug

4) Journ. f. prakt. Chem. 17. u. 18. S. 374.

5) Buchner's N. Repertor. B. XI. S. 181.

das freie Alkali der Lakmuskuchen enthält, so wird dieser weggegossen und der extrahirte Rückstand im Cylinderglase mit einer neuen Menge kalten destillirten Wassers (120 C. C.) während 24 Stunden wie angegeben behandelt; den nun zum zweitenmale abgegossenen Auszug theilt man in zwei gleiche Theile und rührt den einen Theil mit einem in verdünnte Salpetersäure getauchten Glasstabe um, bis dass die Farbe eben roth erscheint und setzt nun die andere blaue Hälfte hinzu, wodurch eine röthlichblaue Flüssigkeit entsteht. Durch dieses Verfahren erhält man eine für die Milchreaktionen sehr geeignete, d. h. möglichst neutrale Lakmustinktur. Die auf solche Weise hergestellte Lakmustinktur lässt man in einer bedeckten Porzellanschale im Wasserbade ohne zu kochen verdampfen. Es bleibt eine amorphe körnige Masse zurück, welche man in einem wohlverschlossenen Glase aufbewahrt. Dieselbe löst sich in Wasser vollkommen ohne Rückstand auf und gibt je nach der Verdünnung eine hellblaue oder mehr tiefblau gefärbte Lösung.

Als Resultat meiner bisherigen Versuche ist zunächst zu erwähnen, dass ich bis jetzt keine frisch gemolkene Kuhmilch angetroffen habe, welche die alkalische Reaktion entschieden gezeigt, d. h. welche sogleich beim ersten Zusatze wenigstens nicht die vollkommen neutrale Lakmustinktur, wie es mir schien, röthlich gefärbt hätte. Hierdurch wird indess das Vorkommen von alkalisch reagirenden Milchsorten, welche daher schwach geröthetes Lakmus von vornherein bläulich färben, keineswegs bestritten, noch die Richtigkeit der entgegengesetzten Beobachtung in irgend einer Weise ausgeschlossen. Theilt man die geröthete Flüssigkeit in zwei Theile und lässt den einen Theil in einem Uhrglase an der Luft, den andern in einem verkorkten Glase stehen, so hat man alsbald Gelegenheit, eine wesentliche Verschiedenheit im Verhalten beider Flüssigkeiten wahrzunehmen. Die durch Milch röthlich gefärbte Lakmustinktur verliert im Uhr-

glase aufbewahrt allmählig die röthliche Farbe und geht ins Blaue über, während die unter Verschluss befindliche die ursprüngliche Färbung beibehält. Doch schien auch letztere nach Verlauf einiger Stunden sich nach und nach mehr blau zu färben. Erst nach drei bis vier Tagen werden beide Flüssigkeiten durch Bildung von Milchsäure intensiv roth; es geht hieraus hervor, dass in normaler frischer Kuhmilch freie Milchsäure nicht vorhanden ist.

Die durch Milch schwach geröthete Lakmustinktur nimmt auch durch Schütteln und öfteres Hin- und Hergiessen von einem Gefäss in das andere die ursprüngliche Farbe wieder an und geht ins Blaue über. Am deutlichsten tritt die Farbenveränderung durch Aufkochen der Flüssigkeit ein. Diess eignet sich sogar zu einem Vorlesungsversuch. In zwei Proberöhren gleicher Dimension setzt man zu etwas Lakmustinktur so viel Milch, dass eine schwach röthliche Farbennuance eintritt. Erhitzt man nun die eine Proberöhre mit ihrem Inhalte über der Lampe, so bemerkt man nach mehrmaligen Aufkochen eine deutlich blaue Färbung, welche ganz besonders auffallend hervortritt durch den Vergleich beider Flüssigkeiten; hält man nämlich die beiden Proberöhren nebeneinander, so erkennt Jedermann, auch sogar in einiger Entfernung, einen wesentlichen Farbenunterschied beider. Die nicht gekochte Flüssigkeit ist schwach röthlich oder doch wenigstens nicht blau gefärbt, die gekochte dagegen hat unverkennbar eine blaue Färbung angenommen.

Nach meinem Dafürhalten findet die entschiedene alkalische Reaktion der Milch nach dem Aufkochen, Stehenlassen an der Luft oder nach dem Schütteln und Umgiessen in dem Umstande theilweise Erklärung, dass die frische Milch bekanntlich stets Kohlensäure absorbiert enthält (nach Settschenow 5,01 bis 6,74 Volumprocente). Durch einen jeden Vorgang, welcher im Stande ist, die in der Milch ursprünglich enthaltene freie Kohlensäuremenge zu verdrängen, muss

sich das Verhalten der Milch zu Lakmustinktur ändern. Hiefür spricht auch der interessante Versuch, welchen Soxhlet⁶⁾ ausgeführt und beschrieben. Es waren mehrmals verschiedene Proben noch warmer Kuhmilch mittelst einer gewöhnlichen Luftpumpe ausgepumpt worden und zwar unter der Vorkehrung, dass das aus der Milch austretende Gas durch Barytwasser streichen musste. Das Barytwasser trübte sich dabei stark und die Proben reagirten nach dem Auspumpen deutlicher alkalisch, als vorher.

Endlich hat Soxhlet zur Untersuchung der amphoteren Milchreaktion statt des Lakmuspapieres dünne mit Lakmustinktur bestrichene Gypsplatten verwendet, wie solche Liebreich⁷⁾ zur Reaktionsprüfung thierischer Gewebe vorgeschlagen hat. Diese gestatten, da die trocknen Gypsplatten begierig die darauf gebrachten Flüssigkeiten einsaugen, dass eine bestimmte Menge Lakmusfarbstoff mit einer verhältnissmässig grossen Menge der zu untersuchenden Flüssigkeit in Berührung tritt. Meine Beobachtungen über Milchreaktion mit Lakmushaltigen Gypsplatten haben wiederholt ergeben, dass mit Lakmustinktur bestrichene Gypsplatten, wenn sie durch Benetzen mit Milch röthliche Farbe angenommen hatten, nach einigen Stunden Stehens ins Bläuliche übergegangen waren. Ich habe geglaubt, ob mit Recht will ich nicht entscheiden, hierin eine Bestätigung der Ansicht zu finden, dass die alkalische Reaktion mit der Entweichung der Kohlensäure im Zusammenhange stehe. Allerdings stimmen hiemit die Reaktionen, welche ich im Verhalten der condensirten Milch zu Lakmustinktur beobachtet habe, nicht überein. Bringt man condensirte Milch in Lakmustinktur, so färbt sich diese nach meinen bisherigen Beobachtungen anfangs sehr röthlich; nach einigem Stehen aber verliert sich die

6) a. a. O.

7) Berichte der Berliner chemischen Gesellschaft 1866. 1. S. 48.

Röthung und es tritt deutlich die blaue Farbe ein. Da die condensirte Milch sämmtliche feste Bestandtheile der Milch nebst Zucker enthält, aber doch wohl Kohlensäurefrei ist, so müsste das nachträgliche Eintreten der alkalischen Reaktion als unabhängig von dem Entweichen der Kohlensäure betrachtet werden. Vielleicht ist gerade die mit condensirter Milch zuerst eintretende Reaktion und die darauf folgende alkalische ein Beispiel der amphoteren Milchreaktion.

Die alkalische Reaktion der Milch hat, wie es mir scheint, immerhin noch etwas Räthselhaftes: es ist mir bis jetzt nicht gelungen, dieselbe auf irgend andere Weise, als durch Lakmus nachzuweisen. Nun ist allerdings vorsichtig geröthete Lakmustinktur, wie ich schon früher gezeigt habe, das bei weitem empfindlichste Reagens auf Alkalinität. Indess kann man doch auch eine hellgelbe Curcumatinktur darstellen, durch Vermischen von weingeistiger Curcumatinktur mit Wasser, welche einen sehr hohen Grad von Empfindlichkeit besitzt. Von ausserordentlich verdünnter Ammoniaklösung wird dieses Curcumapräparat noch deutlich braun gefärbt; durch Zusatz von frischer Milch und von condensirter Milch habe ich an denselben bis jetzt niemals die leiseste Farbenveränderung wahrnehmen können. Diess ist jedenfalls ein Beweis, dass die Alkalinität der Milch eine überaus geringe sein müsse, da, wie direkte Versuche gezeigt haben, die oben erwähnte gelbe Curcumatinktur noch bei $\frac{1}{100,000}$ Verdünnung eines Alkali sehr bemerkbar braun gefärbt wird. Auch frischgefälltes Quecksilberchlorür durch Schütteln im Wasser suspendirt — eine Flüssigkeit, welche bekanntlich für Alkalien grosse Empfindlichkeit besitzt — hat in meinen Versuchen mit Milch versetzt, niemals eine Farbenveränderung bemerkbar werden lassen.

Wie sehr die Reaktionserscheinungen der Milch von der grösseren oder geringeren Empfindlichkeit der angewendeten

Reagentien abhängen, ergibt sich endlich aus den Versuchen, in welchen ich frische Kuhmilch mit dem bekannten Mohr'schen Doppelreagenspapier geprüft habe. Ein solches Papier wird aus einem nicht mit Chlor gebleichten weissen Schreibpapier durch Ueberpinselung der einen Seite mit einem wässerigen Lakmusauszuge (1 zu 6 Wasser) dargestellt.⁸⁾ Nach dem Trocknen des Papiere zieht man an den blauen Bogen mit einem Lineal ganz gerade Striche mit einem in verdünnte wässrige Borsäurelösung getauchten und wieder ausgedrückten Pinsel, so dass ebenso breite Streifen blau stehen bleiben, als der Pinsel roth streicht. Schneidet man nun einen rothen und blauen Streifen in der Mitte mit einer Scheere durch, so erhält man Streifen, die der Länge nach halb roth und blau sind. Zieht man hierauf mit einer in Milch eingetauchten und wieder abgestrichenen kleinen Feder einen Querstrich über die beiden Fächer des Papiere, so sollte man glauben, dass sich in solcher Weise die Beobachtung der amphoteren Reaktion der Milch durch einen einzigen Versuch constatiren liesse. Ich habe dabei vorwaltend die Blaufärbung des rothen Streifens wahrgenommen, während eine Röthung des blauen Faches weit undeutlicher, bisweilen sogar zweifelhaft auftrat. Da dieselbe Milchsorte in verdünnte blaue Lakmustinktur gebracht, diese entschieden röthlich färbte, so erkennen wir hieraus den Einfluss der verschiedenen Empfindlichkeit des Reagenspapiere und der Tinktur auf das Eintreten der Doppelreaktion.

Auf meine Veranlassung hat Herr Professor W. Bischoff auf dem Staatsgute Schleisheim über diesen Gegenstand einige Versuche angestellt, deren Resultate ich hier noch zur Mittheilung bringen möchte. Es wurde mit dem Mohr'schen Reagenspapier von 30 Kühen die frischgemolkene

8) Mohr, Lehrbuch der chemischen Titrimethode 1862 S. 148.

Milch auf ihr saures oder alkalisches Verhalten geprüft. Unter dieser beziehungsweise grossen Anzahl von Milchsor ten haben sich nur zwei gefunden, welche mehr oder minder unzweifelhaft die Doppelreaktion, d. h. Blaufärben des rothen und Rothfärben des blauen Faches zeigten. Bei weitem die meisten der übrigen Milchsor ten ergaben neutrale Reaktion oder ursprünglich eine deutlich saure Reaktion, welche nach einiger Zeit beim Eintrocknen in die alkalische überging. Diese Beobachtung stimmt überein mit den Ergebnissen meiner oben beschriebenen Versuche über das Verhalten der Milch zum Lakmusfarbstoff.

Auffallender Weise haben einige der in Schleisheim untersuchten Milchsor ten die entgegengesetzte Reaktion gezeigt, nämlich anfangs schwach alkalisch, dann aber alsbald in die saure Reaktion übergehend. Da die Schleisheimer Versuche unmittelbar an der Kuh, im Stalle, vorgenommen worden sind, so dürfte sich diese von den bisherigen Beobachtungen abweichende Erscheinung nach meinem Dafürhalten vielleicht aus einem durch die Lokalität bedingten Ammoniakgehalt der untersuchten Milchsor ten erklären lassen. Jedenfalls erkennt man aus dem hier Mitgetheilten, dass sehr mannichfache Faktoren auf die Reaktionserscheinung der Milch einzuwirken im Stande sind und der Gegenstand noch keineswegs vollständig aufgeklärt offen liegt. Ich beabsichtige daher, weitere vielfach abgeänderte Versuche zu veranlassen.

Derselbe legt der Classe die 4. Auflage seiner
„Praktischen Uebungsbeispiele in der quantitativ chemischen Analyse mit besonderer Rücksicht auf die Werthbestimmung landwirthschaftlicher und technischer Produkte, Erfurt, E. Weingart 1873“ vor:
Ich beehre mich der Classe die 4. Auflage des kleinen

Buches darzubieten, welches seit Jahren meinem praktisch-chemischen Unterrichte an der Universität zu Grunde liegt. Zwar weiss ich wohl, dass Lehrbücher nicht vor das Forum der Akademie gehören, um so weniger, wenn ein solches, wie gerade dieses, für einen ganz speciellen, ich möchte sagen persönlichen Unterrichtszweck bestimmt ist. Da es mir aber gestattet war, der geehrten Classe die erste Auflage vor vielen Jahren darbringen zu dürfen, so werde ich es mir zur besonderen Ehre rechnen, wenn die Classe auch diese vierte Auflage entgegen nehmen wollte.
