

form, nachdem das Eisenchlorür eine weiße, talkartige Masse ist, während das Chlorid irisierend eisenfarbig erscheint, aber auch schwarzbraune Krystallkrusten liefern kann. Das rotbraune Produkt, das die Hauptmasse der Ausbeute ausmacht, ergab bei der quantitativen Untersuchung

30,83%	Fe
67,20%	Cl
1,41%	B
99,44%	

Wiewohl in der Lösung dieses Produkts nur die Oxydform des Eisens qualitativ nachweisbar ist, andererseits die Analysenzahlen nicht hinreichend erscheinen, die Struktur der Verbindung klarzulegen, so muß man immerhin annehmen, wenn man an der bekannten Valenz des Bors gegenüber dem Chlor festhält, daß die vorliegende Verbindung keinesfalls eine komplexe Eisenchlorid-Borchloridverbindung sei. Das aus den Analysenzahlen resultierende Atomverhältnis ist folgendes:

$$4,3 \text{ Fe} : 14,79 \text{ Cl} : 1 \text{ B},$$

mithin wäre das vorliegende Produkt als eine komplexe Verbindung von BCl_3 - mit einer größeren Anzahl FeCl_3 - und zurücktretenden Anzahl FeCl_2 -Molekülen anzusehen.

Da nun die quantitativen Analysenresultate auch eine Eisenoxydulform annehmen lassen, die durch die qualitative Untersuchung nicht konstatiert werden kann, so ist zu folgern, daß sich das Oxydulsalz des Eisens bei der Lösung der Verbindung oxydierte. Die Umwandlung des Oxyduls in Oxyd kann durch mehrere Umstände bedingt sein. Zunächst geht die Zersetzung der Verbindung durch Wasser bei starker Wärmeentwicklung vor sich, die für ein Bestehenbleiben der Oxydulform ungünstig wäre, andererseits dürfte das vom Borchlorid durch Wasser freiwerdende Chlor oxydierend wirken und die bei der Zersetzung auftretende Borsäure und Salzsäure nur Endprodukte des Prozesses sein. Die Oxydulform bei Änderung des Lösungsmittels nachzuweisen, konnte bisher nicht erzielt werden. So löst sich die komplexe Verbindung in CS_2 unter Verfärbung des Lösungsmittels nur unter Bildung der Oxydform des Eisens, Äther zersetzt sie heftig, geringe Mengen fallen ein Präcipitat, das im Überschuß löslich ist. Ähnlich wie Äther verhält sich Alkohol. Ammoniak, sowie Kalilauge zersetzt sie unter Zischen.

Das schwärzlichgrün irisierende Produkt ergab bei der quantitativen Analyse nachstehende Zahlen:

33,25%	Fe
2,07%	B
64,48%	Cl
99,8%	

Das aus diesen Mengen resultierende Atomverhältnis ist:

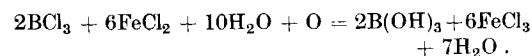
$$3,01 \text{ Fe} : 9,21 \text{ Cl} : 1 \text{ B},$$

wodurch das Produkt als eine Verbindung von der Formel:



anzusehen ist, die man, falls man an der bekannten Valenz des Bors gegenüber dem Chlor festhält, als

$3\text{FeCl}_2 \cdot \text{BCl}_3$ anzunehmen hat. Da auch in dieser Verbindung das Eisenchlorür nicht, sondern nur die Oxydform nachweisbar ist, so dürfte eine Umsetzung im Sinne der Gleichung vor sich gehen



In bezug auf die Ausbeute des angewandten Eisenborids kann erwähnt werden, daß innerhalb zweier Stunden bei einer 1,3469 g schweren Probe und einer Temperatur, die analog der bei der Synthese des Borsulfids auf Ferroborid gewählt wurde, 86% der gesamten Probe in Reaktion traten. Bei gesteigerter Temperatur erfolgt eine weitere Chlorierung bis auf 99,55%. Mithin ist der Verlauf der Reaktion ein viel energischer als in der Schwefelwasserstoffatmosphäre. Eigenartig ist das Verhalten des Borids beim Glühen im Chlorstrom gegenüber dem Resultate bei tagelanger Behandlung mit Königswasser, bei welchem konstant, wie mehrere Kontrollen erwiesen, 13,76% unaufgeschlossener Rückstand verbleibt. Die Glühung im Chlorstrom wirkt also energischer als die Behandlung mit Chlor durch Königswasser.

Auch das widerstandsfähigere Manganbor reagiert beim Erhitzen im getrockneten Chlorstrom und liefert Reaktionsprodukte. Beim Verglühen der Boridmasse, die anfänglich mit einer Nebelbildung verbunden ist, bilden sich feste Produkte, die sich zunächst mit weißlichgelber Farbe absetzen. Bei sehr starkem Strom kann man ähnlich wie bei Ferrobor, nur etwas schwächer, ein Aufleuchten der Masse beobachten. Nach beendigter Reaktion ist der Röhreninhalt in der Nähe des Verbrennungsschiffchens gelbbräunlich, gegen das Ende heller gefärbt. Auch in den an das Verbrennungsröhr angeschlossenen U-Röhren setzen sich gelbliche Beschläge an. Die Mengen der erhaltenen Verbindungen sind gegenüber denen bei Ferrobor bedeutend geringer, so daß mit Rücksicht auf das Festkitten an den Röhrenwandungen nur eine geringe Menge gewonnen werden kann, die Kontrollanalysen nicht gestattet. Zurzeit kann nur konstatiert werden, daß die erhaltenen Produkte komplexe Manganchlor-Borchloride sind, die sich im Wasser unter starker Temperaturerhöhung und Zischen lösen und sich an der Luft unter Aussöhung weißer Nebel zersetzen. Der Borgehalt ist ein höherer als bei den komplexen Eisenborchloriden.

Elbogen, im November 1908.

Über den Zucker des Colostrums.

Von JOHN SEBELIEN und EINAR SUNDE.

(Eingeg. d. 26.10.1908.)

Das Colostrum zeigt bekanntlich in mehreren Hinsichten Eigenschaften, die von dem normalen Sekret der Milchdrüsen so wesentlich abweichen, daß es sehr zweckmäßig erscheint, daß das Wort Colostrum gar nicht an Milch erinnert. Zwar finden sich in beiderlei Sekreten dieselben Gruppen von Hauptbestandteilen: Fett, Eiweißkörper und Zucker, aber die nähre Beschaffenheit, sowie auch zum Teil

das quantitative Verhältnis dieser Bestandteile ist im Colostrum meistens ein ganz anderes als in der Milch. Das Colostralfett ist, wie zuerst L. Nilsson nachwies¹⁾ sehr arm an den für das Milchfett gerade charakteristischen flüchtigen Fettsäuren, und was die Eiweißkörper betrifft, zeigte es sich²⁾, daß nicht nur das Lactalbumin, welches in der Milch als untergeordneter Bestandteil auftritt, sondern auch, und sogar namentlich das Lactoglobulin, welches in der normalen Milch nur spurenweise enthalten ist, im Colostrum in so großen Quantitäten auftreten, daß es die Gerinnbarkeit des Sekrets durch Erhitzen mitführt, eine Eigenschaft, die bekanntlich die an koagulierbaren Eiweißkörpern arme Milch nicht besitzt.

Es lag nun die Vermutung nahe, daß auch der Zucker des Colostrums ein anderer als der gewöhnliche Milchzucker sein könnte.

Der eine von uns hat früher³⁾ das von mehreren Forschern schon mehrmals ausgesprochene Vorhandensein einer anderen Zuckerart neben dem Milchzucker in der normalen Milch bestätigt gefunden. Sowohl die bedeutend höheren Werte für den Milchzuckergehalt, welche die polarimetrische Analyse gegenüber der Gewichtsanalyse mittels Fehlingscher Lösung, als auch die gegenseitigen Unübereinstimmungen, welche die Gewichtsanalyse zeigt, wenn man dieselbe mit verschiedenen Konzentrationen der Fehlingschen Lösung vornimmt, lassen sich nur dadurch erklären, daß in der Milch neben dem Milchzucker noch eine andere Substanz vorhanden ist, die die Polarisationsebene stärker rechts dreht als der Milchzucker, und die ein vom Milchzucker abweichendes Reduktionsvermögen für die Fehlingsche Lösung besitzt.

Es war uns freilich bei der Abfassung unserer soeben genannten früheren Arbeit entgangen, daß Anton Scheibe in einer sehr beachtenswerten Abhandlung⁴⁾ über: „Die Bestimmung des Milchzuckers in der Milch durch Polarisation und Reduktion“ zu dem Resultate gekommen war, daß die von verschiedenen Verfassern gefundene Nichtübereinstimmung in Milchzuckerbestimmungen in der Milch mittels Fehlings Lösung und mittels optischer Polarisation durch fehlerhaftes Ausführen der Bestimmungen zu erklären sei. Namentlich findet er, daß die Salze der Milch das Reduktionsvermögen des Zuckers durch Fehlingsche Lösung in nicht unbedeutendem Grade beeinflußt, so daß es erforderlich sein soll, den Kalk zuerst durch Fluornatrium auszufällen. Die optische Bestimmungsweise soll dadurch fehlerhaft werden, daß man erstens das Volumen des durch die ausgefällten Eiweißkörper gebildeten Niederschlags unberück-

¹⁾ Meddelanden från Kgl. Landbruks-Akademiens Experimentalfalt Nr. 2, Stockholm 1887, und Biedermanns Zentralblatt für Agrikultur-Chemie 1888, S. 171.

²⁾ Sebelien: Studien über die analytische Bestimmungsweise der Eiweißkörper mit besonderer Rücksicht auf die Milch. Zeitschrift für physiologische Chemie 8, 135 [1889].

³⁾ Festschrift für Olof Hammarsten Nr. XVII. Upsala und Wiesbaden 1906. Referat in der Zeitschrift für Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 15, 354—355 [1908].

⁴⁾ Fresenius, Zeitschrift für analytische Chemie 40, 1 (1901).

sichtigt läßt, zweitens das Drehungsvermögen des Zuckers durch das benutzte Fällungsmittel, namentlich des Bleiessigs stark beeinflußt.

Obgleich diese Befunde von Dr. Scheibe eigentlich die Resultate unserer Untersuchung in der Hammarsteinschen Festschrift nicht entkräften, indem wir sowohl Reduktion wie Polarisation in demselben, zuvor durch Kupfersulfat und Natronlauge vollständig enteiweißten Milchserum vornahmen, und wir die Richtigkeit unserer polarimetrischen Analyse in verschiedener Weise kontrollierten, wie in der genannten Arbeit nachgesehen werden kann, so haben wir doch den von Scheibe besprochenen Einfluß der Milchsalze auf die analytische Bestimmung des Zuckers von so hoher Bedeutung angesehen, daß wir fanden, dieselben einer neuen Prüfung unterwerfen zu müssen.

In dieser Hinsicht bereiteten wir eine reine Milchzuckerlösung von ca. 0,5% Gehalt. Hiervon wurden 25 ccm mit 50 ccm Fehlingscher Lösung nach Kjeldahl gemischt, auf 100 ccm verdünnt und 20 Minuten, unter Durchleitung von Wasserstoff, im siedenden Wasserbade erhitzt. In zwei Versuchen ergaben sich hierbei

$$\begin{aligned}1. & 0,1716 \text{ g} \\2. & 0,1710 \text{ g}\end{aligned}$$

oder durchschnittlich 0,1713 g Kupfer, entsprechend 0,1244 g Milchzucker, d. h. pro 100 ccm 0,497%. Von derselben Milchzuckerlösung wurden andererseits 25 ccm versetzt erst mit durch Einäschern von 20 ccm Milch gewonnenen Aschensubstanzen, die in möglichst wenig Salzsäure gelöst und mit Kalilauge beinahe neutralisiert, dann mit 50 ccm Fehlingscher Lösung, wie oben, und mit Wasser auf 100 ccm verdünnt waren. 20 Minuten Erhitzen im Wasserstoffstrom im siedenden Wasserbade gab in zwei Versuchen :

$$\begin{aligned}1. & 0,1720 \text{ g} \\2. & 0,1716 \text{ g}\end{aligned}$$

oder durchschnittlich 0,1718 g Kupfer, was nach Kjeldahls Tabellen 0,1248 g Milchzucker entspricht, oder per 100 ccm Lösung 0,499%.

Da wir unsere Bestimmungen, wie gesagt, meistens in einem mittels Kupfersulfat und Natronlauge enteiweißtem Milchserum vornahmen, so wiederholten wir den soeben beschriebenen Kontrollversuch in der Weise, daß wir 20 ccm Milch mit dem mehrfachen Volumen Wasser verdünnten, dann mit Kupfersulfat und Natronlauge vollständig von Eiweißsubstanz befreiten, das schwach sauer reagierende bläuliche Filtrat durch Schwefelwasserstoff vollständig von Kupfer befreiten und endlich das Filtrat hiervon zur Trockne verdampften und einäscherten. Die Lösung dieser Asche wurde den 25 ccm derselben Milchzuckerlösung, die wir in den beiden schon besprochenen Versuchen benutzt haben, beigemischt und dann wie vorher mit 50 ccm Fehlingscher Lösung und Wasser aufgefüllt und nach Kjeldahls Vorschrift verfahren. Zwei Parallelbestimmungen ergaben

$$\begin{aligned}1. & 0,1710 \text{ g} \\2. & 0,1694 \text{ g}\end{aligned}$$

Kupfer, durchschnittlich 0,1702 g, was 0,1236 g Milchzucker entspricht. Die Lösung enthielt hier nach 0,494% Milchzucker.

Wir ziehen hieraus den Schluß, daß die Gegenwart von Milchsäuren die Genauigkeit der Milchzuckerbestimmung bei unseren Versuchen in der von Kjeldahl vorgeschriebenen Ausführung nicht beeinflußt hat. Auch erlauben wir uns, bei dieser Gelegenheit die Worte zu zitieren, womit eine neulich publizierte gründliche Prüfung einer neuen Zuckerbestimmungsmethode abschließt⁵⁾: „Wenn man aber die *äußerste* Genauigkeit, die zu erreichen ist, verlangt, ist, soweit ich sehe kann, nach wie vor nur die von J. Kjeldahl gegebene Modifikation der Reduktion durch Fehling'sche Lösung zu verwenden.“

Um nun zu prüfen, inwiefern die Milchsäuren bei unseren Versuchen möglicherweise auf das Resultat der Polarisation einen Einfluß gehabt, bereiteten wir abermals eine reine Milchzuckerlösung von ca. 5% Gehalt.

Von dieser Lösung wurden 90 ccm mit 10 ccm Wasser auf 100 ccm verdünnt und diese Mischung im 2 dm langen Rohr in Soleil-Venzkes Apparat polarisiert. Die beobachtete Ablenkung 16,5° wird durch Multiplikation mit 0,3268 auf einen Gehalt von 5,39% Milchzucker umgerechnet.

Wurden die 90 ccm Milchzuckerlösung anstatt mit Wasser, mit 10 ccm einer Lösung von den Aschenbestandteilen in 10 ccm Milch vermischt, so blieb doch die Drehung unverändert, nämlich 16,5°, und zwar fand dies statt, sowohl wenn man die ganze Milch veraschte, als wenn man das Filtrat der mit Kupfersulfat und Natronlauge enteiweißten Milch zum Einäscheren benutzte.

Also haben die Milchsaurenbestandteile auf unsere optischen Milchzuckerbestimmungen kaum einen Einfluß ausgeübt.

Es gelang uns tatsächlich, die Gegenwart einer furfurolbildenden Substanz, wahrscheinlich einer Arabinose, in der Milch nachzuweisen; doch war die Quantität hiervon, die sich durch die Fufurolbildung bei der Destillation mit Salzsäure bestimmen ließ, nur sehr gering und entsprach ca. 0,03% der Milch.

Wie gesagt war es aber von vornherein zu erwarten, daß das Verhalten sich beim Colostrum wesentlich anders gestalten würde. Vielleicht kommt im Colostrum überhaupt kein Milchzucker vor, vielleicht läßt die noch nicht in normale Funktion getretene Milchdrüse den Blutzucker unverändert in die Milch hinübergreifen, und vielleicht werden wir finden, daß die spurenhaften Mengen von Arabinose, die sich in der normalen Milch finden, ebenfalls wie das Globulin im Colostrum als hauptsächlicher Bestandteil auftreten.

Die Untersuchungen, die wir zur Beantwortung dieser Fragen angestellt haben, bestätigten nicht unsere Erwartungen.

Die Meinung, daß das Colostrum überhaupt keinen Milchzucker enthält, wird unter den älteren Forschern von Crusius⁶⁾ und später von Eugling⁷⁾ vertreten, findet aber bei neueren Autoren keine Stütze.

⁵⁾ Jessen-Hansen: Bemerkungen über die Bangsche Methode der Zuckerbestimmung. — Biochemische Zeitschrift 10, 257 (1908).

⁶⁾ Bericht der Versuchsstation Möckern 1856.

⁷⁾ Petersen: Forschungen auf dem Gebiete der Viehhaltung. 1. Teil, S. 93—94. Bern 1880.

Daß der gewöhnliche Milchzucker auch im Colostrum vorkommt, wurde besonders von Strickler⁸⁾ in seiner Arbeit: „Über die chemische Zusammensetzung des Colostrums“, sicher dargetan, indem er aus dem enteiweißten Colostrumserum den Zucker durch Zusatz von Alkohol herauskrystallisierte und, teils durch das Polarisationsvermögen, teils durch die Schleimsäurebildung mit Salpetersäure, die Identität mit dem gewöhnlichen Milchzucker nachwies.

Obgleich der Strickler'sche Versuch vollständig einwandfrei ist, möchten wir doch bemerken, daß wir im Anfang des Jahres 1906, noch ehe wir die Arbeit von Strickler kannten, einen ganz ähnlichen Versuch mit dem gleichen Resultate anstellten. Bei der so sehr wechselnden Beschaffenheit des Colostrums mag dies wohl nicht ganz ohne Bedeutung sein.

Zur Milchzuckerdarstellung verdünnten wir 11 Colostrum mit 3 l Wasser, füllten das Casein mit Essigsäure, erhielten das Filtrat hiervon zum Sieden, wodurch Albumin und Globulin koagulierten, worauf das mit Alkali neutralisierte Filtrat im Vakuum eingedunstet wurde. Die eingedunstete Flüssigkeit wurde aufs neue von abermals ausgeschiedener Eiweißsubstanz filtriert und mit Weingeist versetzt. Nach einigen Tagen hatten sich Krystalle ausgeschieden, die durch Lösen in heißem Wasser und nochmaliges Auskrystallisieren nach Zusatz von Weingeist gereinigt wurden. Zur Bestimmung des optischen Drehungsvermögens stellten wir von der erhaltenen, bei 105° getrockneten Substanz eine Lösung von der Konzentration 6,1256 Gramm in 100 ccm dar. Im Rohr von 2 dm Länge wurde bei 20° im Laurent'schen Polarisationsapparat ein Drehungswinkel von 6°28' beobachtet, welcher einem spezifischen Drehungsvermögen von $[\alpha]_D = 52,82^\circ$ entspricht.

Für den Milchzucker fanden Hoppe-Seyler $[\alpha]_D = 53,30^\circ$, Tollen und Kent $52,70^\circ$, Schmäger $52,39^\circ$. Die von uns gefundene Zahl mag mit diesen Werten genügende Übereinstimmung zeigen, um das Präparat als Milchzucker zu identifizieren.

Zur weiteren Identifikation stellten wir aus unserem Zucker durch Umsatz mit essigsaurer Phenylhydrazin das Ozon dar und bestimmten dessen Schmelzpunkt; derselbe lag bei 196° anstatt bei 200°.

Wir dürfen es daher als ganz unzweifelhaft ansehen, daß der gewöhnliche Milchzucker auch im Colostrum vorhanden ist. Daß das Gegenteil von den älteren Forschern angenommen wurde, ist wahrscheinlich darin begründet, daß die Krystallisation des Zuckers aus den Colostralmolken nicht so unmittelbar leicht vor sich geht, wie aus den Molken der normalen Milch.

Um nun zu untersuchen, inwiefern im Colostrum der Milchzucker von anderen Zuckerarten begleitet ist, verfolgten wir das ähnliche Verfahren, welches uns in unserer früheren Arbeit diente.

Das mit einigen Volumina Wasser verdünnte Colostrum wurde mit Kupfersulfat und gleichzeitiger Abstumpfung der sauren Reaktion mit Natronlauge vollständig von Eiweißkörpern befreit,

⁸⁾ Inaugural-Dissertation, Zürich 1905.

und im eiweißfreien Filtrate wurde der Milchzuckergehalt nach Kjeldahl's Methode⁹⁾ mittels Fehlingscher Lösung im Wasserstoffstrom ge-wichtsanalytisch bestimmt. Kjeldahl hat bekanntlich die den gefundenen Kupfermengen entsprechenden Zuckermengen in Tabellen gegeben, die sich sowohl auf die verschiedenen Zuckerarten wie auf die verschiedene Konzentration der Fehlingschen Lösung beziehen. Wenn man nun bei der Zuckerbestimmung die Fehlingsche Lösung in 15, 30 oder 50 ccm in Verbindung mit entsprechend variierten Mengen von der Zuckerlösung benutzt, so müssen natürlich die Bestimmungen miteinander übereinstimmen, insofern nur eine einzelne Zuckerart in der Lösung vorliegt. Findet eine solche Übereinstimmung nicht statt, so liegt dies darin, daß ein Gemisch von mehreren Zuckerarten vorliegt. Wie wir es bei der Untersuchung des Zuckers der normalen Milch taten¹⁰⁾, haben wir auch dies Verhalten als Kriterium der Einheitlichkeit des Zuckers im Colostrum benutzt. Sämtliche Colostra waren aus dem ersten Gemelk nach der Kalbung. Es wurde stets das Colostrum mit dem mehrfachen Volumen Wasser verdünnt, mit Kupfersulfatlösung von der Konzentration, wie sie bei Bereitung der Fehlingschen Flüssigkeit benutzt wird, versetzt, dann mit Natronlauge bis zu ganz schwach saurer Reaktion abgestumpft und weiter mit Wasser aufgefüllt. Das klare, eiweißfreie Filtrat zeigte nur einen schwach bläulichen Schimmer und wurde nun nach Kjeldahl mit Fehlingscher Lösung behandelt.

1. Colostrum Nr. 1.

50 ccm Filtrat mit 50 ccm Fehlingscher Lösung gemischt, geben 263,5 mg Kupfer, entsprechend 195,5 mg Lactose, d. i. pro 100 ccm Lösung 390 mg Lactose.

30 ccm filtriert mit 30 ccm Fehlingscher Lösung und Wasser, auf 100 ccm Totalvolumen verdünnt, gaben

1. 162,2 mg Kupfer entsprechend 116,1 mg
 2. 162,0 mg " " 115,9 mg
- Mittel 116,0 mg
Lactose

d. i. pro 100 ccm Lösung 387,0 mg Lactose.

15 ccm Filtrat mit 15 ccm Fehlingscher Lösung versetzt und auf 100 ccm Totalvolumen verdünnt gaben

79,8 mg Kupfer entsprechend 57 mg Lactose

d. i. pro 100 ccm Lösung 383 mg Lactose.

Wir sehen hier zwar eine geringe Abnahme des berechneten Milchzuckergehalts, wenn man zur Bestimmung kleine Mengen von Fehlingscher Lösung benutzt, doch sind die Differenzen nur klein und überschreiten kaum die Grenze der gewöhnlichen Versuchsfehler. Daß diese kleinen Abweichungen doch nicht ganz zufällig und wirklich der Gegenwart einer anderen Substanz mit abweichendem Reduktionsvermögen zuzuschreiben sind, wird dadurch wahrscheinlich gemacht, daß die Abweichungen stets in derselben Richtung gehen,

⁹⁾ Carlsberg Laboratoriets Meddelelser IV., S. 1.

¹⁰⁾ Festschrift für Olaf Hammarsten I. c.

so wie es aus der folgenden Zusammenstellung der mit einigen anderen Colostrumproben gewonnenen Resultate erscheint.

Die zuckerhaltigen Filtrate von den eiweißhaltigen Fällungen mit Kupfersulfat nach Ritthausen sind in den folgenden Beispielen unter etwas verschiedenen Verhältnissen dargestellt; für jedes einzelne Colostrum ist die in den einzelnen Versuchen gefundene Zuckermenge auf 100 ccm des verdünnten Filtrats berechnet. Sämtliche untersuchten Colostra stammten eben wie das schon besprochene aus dem Viehstapel der landwirtschaftlichen Hochschule Norwegens zu As, nur die der VI. kam von einem benachbarten Hofe, Düstev.

Colostrum Nr.	ccm Fehlings- Lösung	ccm zuckerhaltiges Filtrat	mg Kupfer	mg Lactose	mg Lactose Mittel- wert	mg Lactose in 100 ccm Flüssigkeit
II.	50	50	231,9	170,8		
	50	50	234,2	172,6	171,6	343
	50	50	232,9	171,5		
	30	50	227,4	170,0		
	30	50	227,5	170,1	169,8	340
	30	50	226,7	169,3		
	15	25	108,2	80,3		
	15	25	108,4	80,5	80,8	323
	15	25	110,0	81,5		
III.	50	50	162,6	118,2		
	50	50	164,7	119,5	118,8	237
	30	20	68,4	46,5		
	30	20	70,0	47,6	47,0	230
	15	10	33,3	22,8	22,8	228
IV.	50	50	241,1	178,0		
	50	50	241,8	178,5	178,2	356,4
	30	30	144,0	101,9		
	30	30	147,0	104,3	103,1	343,0
	15	15	71,4	50,8	50,8	339
V.	50	50	231,9	170,8		
	50	50	232,9	171,5	171,4	342,8
	50	50	234,2	172,6		
	30	50	227,7	170,3		
	30	50	227,4	170,0	171,1	342,2
	30	50	227,5	170,1		
	15	25	108,2	80,2		
	15	25	108,4	80,4	80,3	321,2
VI.	50	50	189,0	137,7		
	50	50	187,6	136,7	137,2	274,4
	50	50	188,2	137,2		
	30	30	115,2	80,1		
	30	30	116,2	81,0	80,6	268
	30	30	115,8	80,7		
	15	15	56,2	39,4		
	15	15	55,0	38,6	39,2	261
	15	15	56,6	39,7		
VII.	50	50	272,3	202,5		
	50	50	271,0	201,4	202,4	404
	50	50	273,5	203,4		
	30	30	164,8	118,1		
	30	30	162,4	116,2	117,1	390
	15	15	76,7	55,0		
	15	15	76,4	54,9	55,0	366,3

Die hier genannten Milchzuckerbestimmungen gehen alle ganz deutlich in der Richtung, daß sie auf die Gegenwart einer stärker reduzierenden Zuckerart deuten. Die mit den kleinsten Mengen (15 ccm) Fehling'scher Flüssigkeit ermittelten Milchzuckermengen verhielten sich zu denjenigen, die man mit den größten Mengen (50 ccm) desselben Reagens erhielt, wie aus nachstehender Tabelle hervorgeht:

Verhältnis der ermittelten Zuckermengen

bei Benutzung von 15 ccm und von 50 ccm Fehling'scher Lösung.

Colostrum	I	II	III	IV	V	VI	VII
	100 : 101,6	106,2	103,7	105,1	106,7	105,1	110,1

Bei normaler Milch fanden wir das entsprechende Verhältnis in zwei Proben wie 100 : 102,7 und 100 : 102,3. Wenn auch das für Colostrum gefundene Verhältnis etwas größer zu sein scheint, als wir es für die normale Milch in unserer früheren Arbeit¹¹⁾ angegeben haben, so ist doch hierbei zu erinnern, einerseits, daß wir aus den damals veröffentlichten Beispielen von normaler Milch noch andere ausgeführt haben, wo das genannte Verhältnis auf 100 : 108 hinaufgeht, andererseits, daß wir die Anzahl der oben schon besprochenen Colostrumanalysen, die alle schon aus dem Jahre 1906 stammen, mit noch einigen anderen vervollständigen können, die wir meistens in diesem Jahre, 1908, ausführten. Auch hier stammte das Material stets vom Viehstapel der hiesigen landwirtschaftlichen Hochschule.

In diesen Analysen wurde gleichzeitig die Drehung des eiweißfreien Filtrats mittels Soleil-Ventzkes' Polarisation im 2 dm langen Beobachtungsrohr bestimmt und auf Milchzucker umgerechnet, indem 1° 0,3268 g Milchzucker entspricht. Sämtliche Befunde sind bei diesen Analysen auf Prozente des Colostrums berechnet, indem 1000 ccm von der zur Analyse benutzten Lösung 250 g Colostrum entspricht.

Colostrum VIII.

a) 50 ccm Serum + 50 ccm Fehling'scher Lösung gaben 1. 156,9 mg, 2. 157,0 mg Kupfer, d. i. übereinstimmend 2,27% Milchzucker.

b) 30 ccm Serum + 30 ccm Fehling'scher Lösung gaben 1. 80,9 mg Kupfer, d. i. 2,21% Milchzucker; 2. 80,3 mg Kupfer, d. i. 2,19% Milchzucker. Durchschnitt: 2,20% Milchzucker.

c) 15 ccm Serum + 15 ccm Fehling'scher Lösung gaben 1. 39,3 mg Kupfer, d. i. 2,17% Milchzucker; 2. 38,8 mg Kupfer, d. i. 2,15% Milchzucker. Durchschnitt: 2,16% Milchzucker.

Die Drehung des eiweißfreien Filtrats im 200 mm langen Rohre in Soleil-Ventzkes' Apparat entsprach 1,75°, welches 2,29% Milchzucker im Colostrum entspricht.

Colostrum IX.

a) 50 ccm Serum + 50 ccm Fehling'scher

Lösung gaben 157,9 mg Kupfer, d. i. 112,1 mg Milchzucker, d. i. 2,27% im Colostrum.

b) 30 ccm Serum + 30 ccm Fehling'scher Lösung gaben 81,6 mg Kupfer, d. i. 55,7 mg Milchzucker, d. i. 2,23% im Colostrum.

c) 15 ccm Serum + 15 ccm Fehling'scher Lösung gaben 40,0 mg Kupfer, d. i. 27,6 mg Milchzucker, d. i. 2,21% im Colostrum.

Die optische Analyse ergab in ähnlicher Weise wie im vorigen Beispiele 2,29% Milchzucker.

Colostrum X.

a) 50 ccm Serum + 50 ccm Fehling'scher Lösung gaben 100 mg Kupfer, d. i. 71,4 mg Milchzucker oder 1,43% im Colostrum.

b) 30 ccm Serum + 30 ccm Fehling'scher Lösung gaben 53,0 mg Kupfer, d. i. 35,7 mg Milchzucker oder 1,43% im Colostrum.

c) 15 ccm Serum + 15 ccm Fehling'scher Lösung gaben 25,0 mg Kupfer, d. i. 17,1 mg Milchzucker oder 1,37% im Colostrum.

Mittels Polarisation wurde gefunden 1,47% Milchzucker. Bei diesen drei letzten Proben war das Verhältnis zwischen den berechneten Zuckermengen bei Anwendung der kleinsten und der größten Menge der Fehling'schen Lösung:

Colostrum	VIII	IX	X
	100 : 105,1	101,4	104,4

Wir finden also in sämtlichen von uns untersuchten Colostrumproben bei der gewichtsanalytischen Methode nach Kjeldahl mit Fehling'scher Lösung in wechselnder Konzentration ebensolche Anomalien, die wir früher bei normaler Milch vorgefunden haben, und die wir durch die Gegenwart eines stärker reduzierenden Zuckers als die des Milchzuckers erklärt haben. Diese Anomalien sind in den verschiedenen Colostrumproben verschieden groß, doch sind sie meistens nicht viel größer, als man sie in normaler Milch trifft.

Auch unter dem optisch ermittelten Milchzuckergehalte und demjenigen der genannten Gewichtsanalyse fanden wir beim Colostrum Abweichungen, die in derselben Richtung gingen, wie wir es bei der normalen Milch vorfanden, nämlich, daß die optische Analyse ein höheres Resultat gibt, was auf die Gegenwart einer stärkeren rechtsdrehenden Zuckerart als des Milchzuckers deutet. Doch waren diese Differenzen bei denjenigen Colostrumproben, wo wir den Vergleich der besten analytischen Methoden vornahmen, nur sehr klein, und, wie es uns schien, kleiner als bei normaler Milch.

Nach den Untersuchungen, die wir über den in der normalen Milch vorkommenden Zucker ange stellt haben, erklärten wir die hier besprochenen analytischen Anomalien teilweise durch das Auftreten eines Pentosans, wahrscheinlich einer Arabinose in der Milch. Wir fanden jedenfalls, daß die normale Milch eine furfurolgebende Substanz enthielt, und zwar so viel, daß sie pro 100 ccm Milch ca. 50—70 mg Arabinose entspricht. Nun gibt zwar der reine Milchzucker selbst etwas Furfurol bei der Destillation mit 12%iger Salzsäure, und zwar gibt 1 g Milchzucker so viel Furfurol wie 5—6 mg Arabinose. Bringt man nun für normale Milch mit einem durchschnittlichen Gehalt von 5%

¹¹⁾ Festschrift für Olaf Hammarsten l. c.

Milchzucker hierfür eine Korrektion an, so bleibt doch noch in der Milch eine Menge anderer furfurolgebender Substanzen, die pro 100 ccm Milch ca. 25—35 mg Arabinose entsprechen.

In den oben besprochenen Colostrumproben Nr. IX und Nr. X nahmen wir nach der von Tollen und seinen Schülern angegebenen Methode Bestimmungen von furfurolgebenden Substanzen vor und erhielten hierbei aus je 100 ccm Colostrum

Nr. IX : 0,0625 g Furfurolphloroglucid entspr. 74 mg
Nr. X : 0,0456 g " 54 mg
Arabinose

Bringen wir nun in den beiden Fällen diejenigen Furfurolmengen in Rechnung, die von den dortigen Milchzuckermengen herrühren, so sind die genannten Arabinosemengen zu reduzieren für

Nr. IX mit ca. 12 mg also auf 62 mg Arabinose
Nr. X " 8 mg " 46 mg "

Also war in diesen beiden Colostrumproben die berechnete Arabinosemenge wirklich nicht wenig größer, in dem einen Falle sogar doppelt so groß, als wir es gewöhnlich in der normalen Milch fanden.

Dennoch ist die Menge hiervon ja nur klein und macht durchschnittlich 0,05% des Colostrums aus, und scheint also ebensowenig wie in der normalen Milch hinreichend, um die genannten analytischen Anomalien zu erklären.

Während also die Fettsubstanzen und die Eiweißsubstanzen des Colostrums von wesentlich anderer Art und jedenfalls von ganz anderem gegenseitigen Mischungsverhältnis sind, als in der normalen Milch, scheint ein solcher Unterschied in der Gruppe der Kohlenhydrate nicht zu bestehen. In beiderlei Sekreten ist diese Stoffgruppe hauptsächlich durch den Milchzucker vertreten; daneben kommen auch kleine Mengen von anderen Zuckerarten vor, aber diese spurenhaften Mengen bleiben auch im Colostrum nur von ganz untergeordneter Bedeutung.

Oktober 1908.

Chemisches Laboratorium der landwirtschaftlichen Hochschule Norwegens zu Aas.

Hahnpipette.

Von BERNHARD TOLMACZ.

Der Apparat ermöglicht ein wesentlich rascheres und viel exakteres Abmessen beliebiger Mengen Flüssigkeiten. Der charakteristische Bestandteil der Pipette ist ein eingeschliffener Hahn, der so durchbohrt ist, daß die Öffnung der Bohrung auf einem Kreisquadranten gelagert ist. Durch diese Anwendung kann man

1. die Pipette und das Saugrohr miteinander verbinden und gegeneinander abschließen, Stellung A und A 1, Fig. 3,

2. die Pipette gegen das Saugrohr abschließen und gleichzeitig mit der Luftpöffnung verbinden, Stellung B, Fig. 3.

Zum Pipettieren saugt man die Flüssigkeit bei Hahnstellung A auf. Ist die Flüssigkeit bis zum Hahn aufgestiegen, so dreht man den Hahn in die Stellung A 1. Dadurch wird die Pipette von der Luft abgeschlossen und gleichzeitig der Vollpunkt oder die Marke automatisch eingestellt. Zum Ablaufenlassen der Flüssigkeiten gibt man dem Hahn die Stellung B.

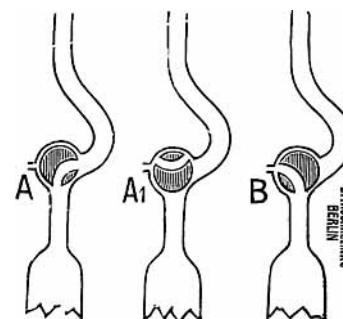
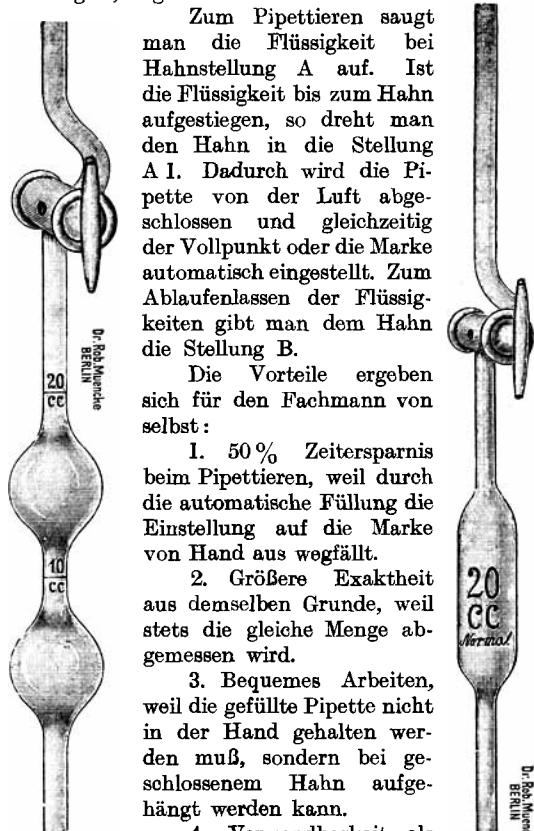
Die Vorteile ergeben sich für den Fachmann von selbst:

1. 50% Zeitersparnis beim Pipettieren, weil durch die automatische Füllung die Einstellung auf die Marke von Hand aus wegfällt.

2. Größere Exaktheit aus demselben Grunde, weil stets die gleiche Menge abgemessen wird.

3. Bequemes Arbeiten, weil die gefüllte Pipette nicht in der Hand gehalten werden muß, sondern bei geschlossenem Hahn aufgehängt werden kann.

4. Verwendbarkeit als



Meßpipette in der Ausführung Fig. 2 zu Vergleichsversuchen.

Aus der bis zur oberen Marke gefüllten Pipette kann man durch Öffnen des Hahnes bis zu einer beliebigen Menge Reagens abfließen lassen.

Die Erfindung ist der Fabrik für Laboratoriumsapparate Dr. Rob. Muencke, Berlin NW. 6, Luisenstraße 58, als Gebrauchsmuster geschützt und von dieser Firma zu beziehen.

Eine weitere Berichtigung.

(Eingeg. d. 16/11. 1908.)

Herr Dr. A. Eichengrün hat seine früheren Unrichtigkeiten und Beleidigungen nicht nur auf-