

Aus der medizinischen Klinik (Ambulanz) Bonn.

Ueber die
Einwirkung der Salzsäure des Magensaftes
auf die Milch.

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
bei der hohen medizinischen Facultät
der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Bonn

eingereicht

am 15. Oktober 1891

von

Lothar Cathrein

aus Nastaetten.



Bonn 1891.

Druck von J. F. Carthaus.



Meinen lieben Eltern.



Die grosse Bedeutung der Milch beruht vornehmlich darauf, dass sie die drei wichtigsten Nahrungsmittel, Eiweiss, Fette und Kohlehydrate, in einer solchen Quantität in sich enthält, dass sie nicht blos als Nahrungsmittel, sondern selbst als Nahrung gelten kann, zumal sie auch noch Genussstoffe enthält, welche ihr den Wohlgeschmack verleihen.

Um sich allein mit Milch auf seinem Eiweissbestande zu erhalten, muss der Erwachsene 2500—3200 cem Milch pro die geniessen. (cf. Munk und Uffelmann). In der That wird es durch die Erfahrung bei Kindern und Kranken als richtig erwiesen, dass der Mensch durch bloße Milchdiät sein Nahrungsbedürfnis auf längere Zeit hin bestreiten kann.

So lässt es sich denn aus ihrer praktischen Bedeutung erklären, dass ungemein zahlreiche Arbeiten sich mit der Milch beschäftigen. Diese fast unzähligen Arbeiten kann man nach ihrem Zwecke in drei grosse Gruppen teilen:

1. solche, welche die Entstehung der Milch betreffen,
2. solche, welche die chemischen Bestandteile der Milch feststellen und sich zwecks der Marktkontrolle hauptsächlich mit ihren Verfälschungen beschäftigen,
3. solche, die sich auf die Ausnützung der Milch im Organismus resp. die Vorgänge beziehen, die die Milch im Verdauungskanal durch Einwirkung der Verdauungssäfte erleidet. Letztere Arbeiten sind besonders für den praktischen Mediciner von Interesse.

Um das Schicksal der Milch im Verdauungskanale, d. h. ihre Veränderungen bei Einwirkung der Verdauungssäfte zu

studieren, und um ihre Bedeutung als Nahrung kennen zu lernen, betrat man verschiedene Wege.

Einmal beobachtete man während der Milchernährung das Körpergewicht und verglich zugleich die Einnahme und Ausgabe; man zog also Schlüsse aus dem Stoffwechsel. Aber bei diesen Untersuchungen bleibt man über das speciellere Schicksal der Milch im Verdauungskanale, d. h. die direkten Umwandlungsprozesse daselbst im Unklaren.

Um über letzteren Punkt Kenntnis zu erlangen, wäre es das richtigste Verfahren, wenn man die Veränderungen der Milch, welche sie an den verschiedenen Abschnitten des Magens und Darmes bei der Verdauung erleidet, daselbst untersuchen könnte. Ueber die Vorgänge während der Darmverdauung liegen bis zur Zeit noch keine Untersuchungen vor, wohl aber betreffs der Veränderungen während des Aufenthaltes im Magen.

Besonders zahlreich sind die Arbeiten über die Labwirkung, allerdings weniger im Hinblirke auf die Labwirkung im menschlichen Magen als hinsichtlich der Käsefabrikation vom landwirtschaftlichen Standpunkte.

Ein zweifaches Verfahren ist bei Verdauungsversuchen ausführbar. Einmal kann man die Veränderungen in einem Verdauungsgemenge ausserhalb des Organismus beobachten, oder man kann folgenden Weg einschlagen: Man lässt ein Individuum ein gewisses Quantum Milch zu sich nehmen, nimmt mittels Schlundsonde von Zeit zu Zeit einen Teil der genossenen Milch aus dem Magen und beobachtet nun die Veränderungen, wie sie in bestimmten Zeitabschnitten eingetreten sind.

In ersterer Art wurden schon früher zahlreiche Versuche gemacht. In der zweiten Weise ging zuerst Reichmann¹⁾

1) Reichmann, Zeitschrift f. klin. Medic. Bd. IX.

vor. Nach Reichmann hat zunächst Leo¹⁾ in dieser Weise weitere Versuche speciell bei Säuglingen angestellt. In neuster Zeit haben noch ferner v. Jaksch²⁾, Heubner³⁾ und Wohlmann⁴⁾ diesbezügliche Arbeiten veröffentlicht.

In allen diesen Arbeiten zeigte sich das Interesse neben der Beobachtung der Gerinnungsvorgänge auch das Verhalten der Salzsäureproduktion festzustellen, namentlich nach welcher Zeit sich Salzsäure in der Milch nachweisen lässt und in welcher Zeit die Acidität ihr Maximum erreicht.

Reichmann (cf. oben), der einem normalen Individuum 300 resp. 100 ccm ungekochter oder gekochter Milch gab und den Aciditätsgehalt nach bestimmten Intervallen prüfte, fand, dass die Salzsäure sich nach Genuss von geringeren Quantitäten Milch schneller nachweisen liess, als wenn er grössere Mengen Milch gegeben hatte.

Er hatte dafür folgende Erklärung angegeben. Das erwähnte „Faktum spricht dafür, dass nach der Einführung von Nahrungsmitteln resp. Milch in den Magen die Sekretion der Salzsäure sehr schnell beginnt und so lange fortdauert, bis die Acidität des Inhaltes einen gewissen Grad erreicht hat. Wenn in dem Magen mehr Flüssigkeit vorhanden ist, so verdünnt sich die secerierte Salzsäure um so mehr und deshalb kann ihre Anwesenheit von Anfang an mit Hilfe der gewöhnlichen Reaktionen nicht nachgewiesen werden“.

Leo, der wie erwähnt seine Studien an Säuglingen machte, teilt folgendes Resultat mit: „Die Reaktion des Mageninhaltes auf Lakmus gleich nach der Nahrungsaufnahme ist je nach der Reaktion der getrunkenen Milch verschieden,

1) Leo, Berl. klin. Wochenschrift 1888, Nro. 49.

2) v. Jaksch, Zeitschrift für klin. Medic. Bd. XVII. H. 5.

3) Heubner, Ueber das Verhalten der Säure während der Magenverdauung des Säuglings.

4) Wohlmann, Jahrbuch für Kinderheilkunde. Bd. XXXII. H. 3.

bei Muttermilch alkalisch, amphoter, neutral oder schwach sauer. Nach 15 Minuten ist stets eine deutliche aber schwach saure Reaktion vorhanden, deren Intensität allmählich zunimmt. Freie Säure lässt sich jedoch, wenn überhaupt, so erst längere Zeit nach der Nahrungsaufnahme im gefüllten Magen nachweisen. Meist ist dies selbst eine Stunde nach dem Trinken noch nicht der Fall. Eine genaue qualitative und quantitative Säurebestimmung lässt sich daher normalerweise nur selten ausführen. In einigen Fällen, wo ich genügende Menge Inhalt gegen Ende der Verdauung gewinnen konnte, gelang es mir, deutliche wenn auch geringe Mengen Salzsäure nachzuweisen.“ Dagegen konnte Leo im nüchternen Mageninhalt, der stets sauer reagiert, freie HCl nachweisen.

Hieraus folgerte Leo: „Aus der Thatsache, dass deutliche Mengen freier Säure erst gegen Ende der Verdauung und besonders im nüchternen Säuglingsmagen nachweisbar sind, folgert keineswegs, dass während der Verdauung keine freie Säure abgeschieden wird. Die von der Magenschleimhaut abgeschiedene freie Säure wird aber von der Milch in Beschlag genommen. Man kann sich von der säurebindenden Eigenschaft der Milch überzeugen durch Vermischung von Salzsäurelösung mit Milch.“

Dieses Verhalten der Salzsäure zur Milch, auf dessen therapeutische Wichtigkeit Leo zugleich hinweist, war bisher nicht beobachtet worden. Da nun Prof. Leo seine diesbezüglichen Versuche bis jetzt zu veröffentlichen unterlassen hatte, gestattete er dem Verfasser dieselben nebst einer Reihe neuer gemeinschaftlich mit dem Verfasser angestellten Experimente zu veröffentlichen.

Zuvor aber sollen noch die Arbeiten, die sich mit diesem Gegenstande inzwischen befasst haben, Erwähnung finden.

v. Jaksch¹⁾ bestimmte die Acidität des Magensaftes

¹⁾ v. Jaksch cf. oben.

von Kindern unter wechselnder Zusammensetzung der gereichten Nahrung. Er gab Schinken oder gekochte Milch oder Kohlehydrate. Er beobachtete dabei folgendes Resultat: „Nach Darreichung von Milch enthält der Mageninhalt bereits nach einer Viertelstunde nachweisbare Mengen freier H Cl (0,0126 p. Ct.). Die Salzsäureproduktion nimmt langsamer zu als nach dem Genusse von Fleisch oder Schinken und erreicht erst nach 3 Stunden ihr Maximum, jedoch ist bereits nach $2\frac{1}{4}$ Stunden nach Aufnahme der Milch der Gehalt des Magensaftes an freier Salzsäure hoch (0,2384 %) und nimmt bis zur 3. Stunde in einem Versuche gar nicht, in einem um 0,0984 resp. 0,0734 gr. zu.“

Auch v. Jakob erklärte wie Leo die langsame Zunahme der Salzsäuresekretion aus der bindenden Eigenschaft der Milch, welche für 50 ccm Kuhmilch nach Versuchen, die v. Jakob mit der Sjöqvist-Jakobschen Methode anstellte, zwischen 0,07 und 0,08 gr H Cl schwankte.

Auch Heubner¹⁾ bestätigt Leos Angabe. Er gibt an, dass 100 ccm Kuhmilch (frisch) im Stande sind, bei Zimmertemperatur 0,324 gr Salzsäure zu binden d. h. aufzunehmen, bevor die Milch deutliche Kongoreaktion gibt. Dr. Müller, der Heubner's Versuche anstellt, fand, dass die Muttermilch erheblich weniger, etwa die Hälfte obiger Menge bindet.

Wohlmann²⁾ berücksichtigt gleichfalls die Beobachtung Leos und erklärt, dass er sich selbst durch einmalige Untersuchungen bei verschiedenen gesunden Säuglingen von dem gesetzmässigen Ablauf der Salzsäureproduktion während der Verdauung überzeugt habe.

Es sei mir nun gestattet, auf die mit Herrn Prof. Leo gemachten Versuche einzugehen.

1) Heubner, cf. oben.

2) Wohlmann, cf. oben.

Am besten wäre es gewesen, diese Versuche im Magen selbst anzustellen; denn man darf die Versuche ausserhalb des Magens nicht ohne Weiteres mit den Vorgängen im Magen identifizieren. Dies gilt namentlich für die Prüfung der Wirksamkeit und Nichtwirksamkeit des Mageninhaltes. Leo¹⁾ teilt hierüber folgendes mit: „Im Magen wird fortwährend neue Säure abgeschieden und kann ihre Wirkung auf das Verdauungsgemenge entfalten, während dies bei den Versuchen ausserhalb des Organismus nicht der Fall ist. Zur Illustrierung dieser Thatsache diene folgender Versuch, den ich häufig und bei einer grossen Zahl von Säuglingen angestellt habe: Ein Teil des in verschiedenen Zeitabschnitten nach dem Trinken ausgeheberten gekästen Mageninhaltes wurde in den Brütofen gestellt, in einem andern Teile desselben Inhaltes der Propepton- resp. Peptongehalt mittels des von Kühne und Chittenden empfohlenen Ammoniumsulfates resp. durch die Biuratreaktion bestimmt und mit dem des gebrüteten Teiles verglichen. Selbst nach 24stündigem Aufenthalt im Brütofen hatte der Propepton- und Peptongehalt entweder garnicht oder nur in ganz geringem Masse zugenommen, jedenfalls in keinem Verhältnis zu der im Magen vor sich gehenden Verdauung.“

„Will man demnach die verdauende Thätigkeit des Magens controlieren, so muss man ihn selbst arbeiten lassen und darf sich nicht mit dem Versuche im Reagensglase begnügen.“

Für die Versuche über die Einwirkung der Salzsäure auf Milch stellten sich jedoch der Ausführung dieser Absicht gewichtige Hindernisse entgegen. Einmal enthält ja das Verdauungssekret ausser Salzsäure auch Pepsin und Lab, anderseits ist eine quantitative Bestimmung im Magen un-

1) Leo, cf. oben.

möglich, weil man nicht bestimmen kann, wie viel vom Mageninhalt während der Verdauung entleert worden ist.

Mit Rücksicht hierauf wurde die Wirkung der Salzsäure auf die Milch in der Weise geprüft, dass ausserhalb des Organismus Gemenge bestimmter Quantitäten Milch und Salzsäure einer quantitativen Säurebestimmung unterzogen wurden. Zur Analyse wurde in den ersten Versuchen das Verfahren von Sjöqvist und ausserdem das von Leo angewendet.

Im Verlaufe der Versuche wurde jedoch Prof. Leo zu dem Nachweise geführt, dass die Methode von Sjöqvist an sehr groben Fehlern leidet und daher unbrauchbar ist. Seine diesbezüglichen Beobachtungen sind in der deutschen medicinischen Wochenschrift 1891 Nr. 41 publiciert worden. Es sind daher nur die mit der Methode von Leo gefundenen Resultate als richtig zu betrachten.

Die Methode Prof. Leo's ist folgende:

Zunächst bestimmt man die Acidität von 10 ccm des Gemisches ohne und mit Zusatz von Ca Cl_2 . In weiteren 10 Cubcm. vertreibt man durch Erhitzen die Fettsäuren und bestimmt wieder die Acidität. Durch Ausschüttelung mit Aether gewinnt man sodann die der freien Milchsäure entsprechende Acidität. Ist nun auch nach Leo's Vorschlag durch Behandlung mit Ca C O_3 die Menge der freien Säuren bestimmt, so kann man, indem man die Summe der Milchsäurenacidität plus der Fettsäurenacidität von der Acidität der freien Säuren zusammen subtrahiert, die freie H Cl in sehr einfacher Weise berechnen.

Die Bestimmung der freien Säuren mittelst Ca C O_3 beruht darauf, dass freie Säuren schon in der Kälte durch Ca C O_3 völlig neutralisiert werden, während Lösungen von sauren Phosphaten und anderen mit Natronlauge in Reaktion tretenden Verbindungen nach Behandlung mit Ca C O_3 dieselbe Acidität zeigen wie vorher.

Um die freie Säure mittels Ca C O_3 zu bestimmen, ist hiernach der von Leo (Diagnostik der Erkrankungen der Verdauungsorgane) vorgeschriebene Weg einzuschlagen.

10 ccm des Gemisches werden mit 5 ccm einer konzentrierten Ca Cl_2 Lösung und mit einigen Tropfen alkoholischer Phenolphthaleinlösung versetzt und mit $\frac{1}{10}$ Normallauge titriert. Eine weitere Portion der Flüssigkeit wird in einem Gefäss mit etwa 1 gr trockenen gepulverten Ca C O_3 versetzt, mit Glasstab umgerührt und hierauf durch ein trockenes Filter filtriert. Vom Filtrat werden 10 ccm abgemessen und es wird Luft zur Vertreibung der gelösten CO_2 hindurchgeleitet. Hierauf versetzt man dieselben mit 5 ccm Ca Cl_2 sowie mit einigen Tropfen der alkoholischen Phenolphthaleinlösung und bestimmt die Acidität mit $\frac{1}{10}$ Normallauge.

Um aus dem nach der oben angegebenen Methode gefundenen Werthe zu bestimmen, wie viele Gewichtsteile H Cl in 100 ccm enthalten sind, benutzt man folgende Rechnung. 1 cubem $\frac{1}{10}$ Normallauge neutralisiert genau 0,0036 gr H Cl . Wir haben also die verbrauchten ccm $\frac{1}{10}$ Normallauge einfach mit 0,0036 zu multiplicieren.

Betreffs der zur Bestimmung der organischen Säuren speciell der Milchsäure erforderlichen Aetherextraktion ist zu bemerken, dass dieselbe im Scheidetrichter nur sehr schwierig und nicht leicht ohne Verlust anzustellen ist. Prof. Leo bedient sich daher in letzter Zeit stets folgenden einfachen Verfahrens. Es wurden die 10 cubem der zu untersuchenden Flüssigkeit in einem grossen Becherglase (von etwa 1 Liter Inhalt) mit successive zugefügten Aethermengen (zur völligen Entfernung der organischen Säuren reicht die sechsmalige Verwendung von je 50 ccm Aether aus) ausgeschüttelt, der Aether jedesmal vorsichtig abgegossen und schliesslich in demselben Becherglase die Acidität (also Gesammtacidität minus organische Säuren) bestimmt.

Die ganze Analyse lässt sich auf diese Weise in einer halben Stunde bequem ausführen, und man hat dann nicht blos die Salzsäure, sondern auch die flüchtigen Fettsäuren, die Milchsäure und sonstige säureartigen Verbindungen quantitativ bestimmt.

Zunächst seien nun aus einer grösseren Anzahl von Versuchen, bei denen das Verfahren von Leo und gleichzeitig das von Sjöqvist angewendet wurde, zwei Analysen mitgeteilt, welche demonstrieren, dass der nach Sjöqvist'scher Methode erhaltene Wert für die Salzsäure bei Gegenwart von Phosphaten, wie sie in der Milch enthalten sind, ein viel zu geringer ist.

I. Gleiche Teile gekochter Milch, deren Acidität 22 ccm $\frac{1}{10}$ Lauge entspricht, und $\frac{1}{10}$ Normalsalzsäure werden mit einander gemischt. Die Mischung enthält nach der Methode von Leo 0,146 % H Cl; nach Sjöqvist werden gefunden 0,013 gr Ba SO₄ bei 10 ccm der Mischung. Das entspricht 0,004 gr H Cl resp. 0,04 % H Cl. Also nach der Sjöqvist'schen Methode wurden nur 27,3 % des wirklichen Salzsäurewertes gefunden.

II. Gleiche Teile Molke, deren Acidität = 13 ccm $\frac{1}{10}$ Lauge, und $\frac{1}{10}$ Normalsalzsäure werden mit einander gemischt. In dieser Mischung werden nach der Methode von Leo 0,137 % Salzsäure gefunden. Nach Sjöqvist werden aus 10 ccm der Mischung 0,0255 gr Ba SO₄ gewonnen; das entspricht 0,0079 gr H Cl resp. 0,079 % H Cl. Es sind also nach der Sjöqvist'schen Methode nur 57,6 % der wirklichen Salzsäure gefunden worden.

Die Ursache für dieses Verhalten wurde in dem reichen Gehalt der Milch an phosphorsauren Salzen von Herrn Prof. Leo erwiesen. Bekanntlich tritt bei Zufügung von Ba Cl₂ zu Lösungen von phosphorsauren Salzen, besonders unter



Erhitzen ein Niederschlag von unlöslichem phosphorsaurem Baryt ein. Da nun die Sjöqvist'sche Methode darauf beruht, dass das durch die Umsetzung von Salzsäure und kohlensaurem Baryt gebildete Ba Cl_2 mit Wasser ausgelaugt und in der Lösung bestimmt wird, so ist klar, dass bei Gegenwart von phosphorsauren Salzen durch Bildung von unlöslichem Bariumphosphat ein mehr oder weniger grosser Wert von Chlorbarium verloren geht, dass also zu wenig Salzsäure gefunden wird. Aus der Arbeit von Prof. Leo seien zur Illustration dieses Verhaltens folgende Analysen mitgeteilt.

I. 50 ccm $\frac{1}{10}$ Normalsalzsäure werden gemischt mit 50 ccm einer Lösung von $\text{K H}_2\text{P O}_4$, deren Acidität (Phenolphthalein) = 59,0 $\frac{1}{10}$ Lauge. Die Titrierung dieser Mischung ergibt eine Acidität von 79,5 (50 für H Cl , 29,5 für $\text{K H}_2\text{P O}_4$). Durch die Ca C O_3 Methode wird die der Salzsäure entsprechende Acidität zu 50 festgestellt; dies entspricht einem Gehalte von 0,183 % H Cl .

10 ccm der Mischung nach Sjöqvist geben 0,0185 gr Ba S O_4 entsprechend 0,00574 gr H Cl .

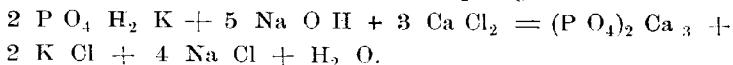
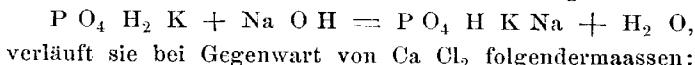
Das Resultat war demnach 0,057 % H Cl , während der wirkliche H Cl Gehalt 0,183 % beträgt; d. h. es wurden nur 31,15 % des wirklichen Gehaltes an freier Salzsäure nach Sjöqvist gefunden.

II. 10 ccm einer annähernd $\frac{1}{10}$ Normalsalzsäure werden mit 10 ccm einer Lösung von $\text{Na H}_2\text{P O}_4$ (Acidität = 47 $\frac{1}{10}$ Lauge) gemischt und nach Sjöqvist analysiert. Es wurden aus den 20 ccm Flüssigkeit gefunden 0,0590 gr Ba S O_4 , entsprechend 0,0183 gr H Cl . In Wirklichkeit enthielten aber 10 ccm der annähernd $\frac{1}{10}$ Salzsäure 0,0357 gr H Cl . Es wurden also nach Sjöqvist nur 54,1 % des wirklichen Gehaltes an freier Salzsäure gefunden.

Da hieraus hervorgeht, dass die Methode von Sjöqvist durchaus fehlerhaft ist, so werden im Folgenden die nach dieser Methode gefundenen Werte nicht mitgeteilt, sondern nur die durch das Verfahren Leos eruierten Resultate. Bevor die einzelnen Versuche mitgeteilt werden, seien noch einige Bemerkungen vorausgeschickt.

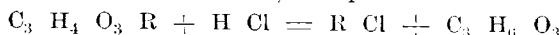
Es war anzunehmen, dass die Salzsäure auf die verschiedenen Bestandteile der Milch in bestimmter Weise einwirken würde. Zunächst war zu erwarten, dass ein Teil der Salzsäure von den Eiweisskörpern der Milch in Beschlag genommen würde. Es war zu erwarten, dass in Folge dieser Reaktion die Gesammtacidität der Milch und Salzsäuremischung geringer als die Summe der einzelnen Bestandteile ausfallen würde. Bei vielen Versuchen war dies auch der Fall. Aber in einigen Fällen war die Gesammtacidität des Gemenges nicht nur nicht niedriger, sondern sogar deutlich höher als die Acidität, die der Summe der Acidität beider Bestandteile des Gemenges entsprach. Dieses auffallende Verhalten konnte nur erklärt werden aus dem reichen Gehalt der Milch an Kalksalzen. Beim Zufügen der Salzsäure zur Milch entstand aus den Kalksalzen Ca Cl_2 . Bei Gegenwart von Chlorealcium wird aber zur Neutralisation von gelösten Biphosphaten die doppelte Menge Kali gebraucht, wie bei Abwesenheit von Chlorealcium. Da nun die Milch stets reichliche Mengen von Biphosphaten enthält und da durch die zugefügte Salzsäure wie unten mitgeteilt aus den neutralen Phosphaten noch weitere Biphosphate gebildet werden, so ist es klar, dass lediglich durch die Bildung des Chlorealciums die zur Neutralisation des Gemenges der Milch und Salzsäure erforderliche Laugenmenge grösser ausfallen konnte als der Summe der Componenten entsprach. Die folgenden Gleichungen mögen das Gesagte veranschaulichen (cf. Leo, Diagnostik pag. 115).

Während in reinen Lösungen saurer Phosphate die Titrirung mit Natronlauge nach folgender Gleichung verläuft:



Die Folge dieses Verhaltens ist, dass diejenige Menge der $H\ Cl$, welche völlig neutralisiert wird, beim Zufügen der Milch direkt nicht mit Sicherheit bestimmt werden kann.

Von einem zweiten Teil der Salzsäure war vorauszusehen, dass derselbe durch Umsetzung mit milchsäuren Salzen freie Milchsäure bilden werde, entsprechend der Gleichung:



Die so gebildete Milchsäure wurde nach der oben beschriebenen Methode durch Extraktion mit Aether bestimmt.

Da in der Milch nach Versuchen von Soxleth ausser sauren phosphorsauren Alkalien auch neutrale Phosphate vorhanden sind, so musste erwartet werden, dass ein dritter Teil der Salzsäure dadurch verschwinden würde, dass er durch Umsetzen mit den neutralen Phosphaten zur Bildung saurer Phosphate Veranlassung geben würde. Die folgende Gleichung diene zur Veranschaulichung:



Die Menge der derartig in Beschlag genommenen $H\ Cl$ resp. der auf diese Weise gebildeten sauren Phosphate musste in einfacher Weise gefunden werden, wenn man von der Acidität des Gemenges nach der Behandlung mit $Ca\ CO_3$ diejenige Acidität abzog, welche der zugefügten Milchmenge entsprach. Der so gefundene Wert musste, um die den neu gebildeten sauren Phosphaten entsprechende Acidität anzugeben, durch 2 dividiert werden, wegen der gleichzeitigen Anwesenheit von Chlorcalcium.

Derjenige Teil der Salzsäure, welcher auf keine der

erwähnten drei Arten zum Verschwinden gebracht wurde, musste als freie Salzsäure in der oben beschriebenen Weise in dem Gemenge nachgewiesen werden können.

Serie I.

Zunächst sei eine Zahl von Versuchen mitgeteilt, bei denen lediglich controlirt wurde, wie sich die Gesammtacidität eines Gemenges von Salzsäure und Milch zur Summe der Componenten verhielt. Die Versuche von 1—15 incl. sind bereits früher von Prof. Leo angestellt und mir zur Verfügung gestellt worden.

Versuch 1.

Ungekochte Milch. Acidität = 19,0 $\frac{1}{10}$ Normallauge.
Acidität der Salzsäure = 44,7 $\frac{1}{10}$ Normallauge.

Gesammtacidität der Mischung gleicher Teile Milch und Salzsäure = 29,4 $\frac{1}{10}$ Lauge. Da die Acidität von 50 ccm Milch = 9,5 und 50 ccm H Cl = 22,35, also die der Summe der beiden Componenten = 31,85, so ist mindestens eine Säuremenge entsprechend der Differenz von 31,85 — 29,4 = 2,45 durch Neutralisation völlig verschwunden.

Versuch 2.

Dieselbe Milch gekocht. 100 ccm derselben brauchen 18,3 $\frac{1}{10}$ Lauge zur Neutralisation.

Das Gemenge gleicher Teile dieser Milch und derselben Salzsäure braucht zur Neutralisation 28,6 $\frac{1}{10}$ Lauge.

Da die Acidität der Componenten 9,15 resp. 22,35 also zusammen 31,5, so ist mindestens eine Säuremenge entsprechend der Differenz von 31,5 — 28,6 = 2,9 durch Neutralisation verschwunden.

Versuch 3.

Gekochte Milch. Acidität = 20,6 $\frac{1}{10}$ Lauge. Acidität der Salzsäure = 62,8.

Die Gemenge gleicher Teile dieser Milch und H Cl brauchen $25,2 \frac{1}{10}$ Lauge zur Neutralisation.

Da die Acidität der Summe der Componenten = 41,7, so ist mindestens eine Säuremenge entsprechend 16,5 ($41,7 - 25,2$) völlig neutralisiert worden.

Versuch 4.

Die durch Labgerinnung dargestellten Molken haben eine Acidität von 11,8. Die angewandte H Cl von 14,6. Das Gemenge gleicher Teile von Molke und Salzsäure hat die Acidität 11,6. Die Summe der Acidität beider Componenten beträgt $(5,9 + 7,3) = 13,2$. Es sind also $13,2 - 11,6 = 1,6$ H Cl mindestens völlig neutralisiert worden.

Versuch 5.

Ungekochte Milch. Acidität 18,4. Acidität der angewandten H Cl = 102,2.

Acidität der Mischung gleicher Teile 56,4.

Die Acidität der Summe der Componenten beträgt $(9,2 + 51,1) 60,3$. Es sind also entsprechend $60,3 - 56,4 = 3,9$ H Cl mindestens völlig neutralisiert worden.

Versuch 6.

Dieselbe Milch ungekocht. Acidität = 20,9. Acidität der angewandten Salzsäure = 102,2. Acidität des Gemenges gleicher Teile 61,55.

Diese Acidität entspricht genau der Summe der Componenten. $(51,1 + 10,45)$. Es lässt sich also hier die Menge der völlig neutralisierten Salzsäure aus dem oben erwähnten Grunde nicht konstatieren.

Versuch 7.

Dieselbe ungekochte Milch und dieselbe H Cl. 25 Teile dieser Milch + 10 Teile der Salzsäure miteinander vermengt brauchen $41,0 \frac{1}{10}$ Lauge zur Neutralisation. Die

Summe der Acidität beider Componenten beträgt 44,1. Es ist also mindestens eine Säuremenge entsprechend $(44,1 - 41,0) 3,1$ völlig neutralisiert.

Versuch 8.

Ungekochte Milch. Acidität 20,0. Acidität der H Cl 102,2.

Das Gemenge von 25 Teilen dieser Milch + 5 Teilen H Cl braucht $31,5 \frac{1}{10}$ Lauge zur Neutralisation. Die Summe der Acidität der Componenten beträgt $(16,65 + 17,03) 33,68$. Es sind also mindestens $33,68 - 31,5 = 2,18 \text{ H Cl}$ völlig neutralisiert.

Versuch 9.

Ungekochte Milch. Acidität 18,68. Acidität des Gemenges gleicher Teile dieser Milch und $\frac{1}{10}$ Salzsäure braucht $58,8 \frac{1}{10}$ Lauge.

Die Acidität der Summe der Componenten $(9,34 + 50,0) = 59,34$. Es sind also mindestens 0,54 der Salzsäuremenge völlig durch Neutralisation verschwunden.

Versuch 10.

Molke, die 24 Stunden gestanden. Acidität 24,2. Acidität des Gemenges von 80 cem Molke mit 20 cem $\frac{1}{10} \text{ H Cl} = 38,0$.

Die Acidität der Summe der Componenten $(19,36 + 20,0)$ beträgt 39,36. Es sind also mindestens entsprechend $39,36 - 38,0 = 1,36$ der H Cl völlig neutralisiert.

Versuch 11.

Molke. Acidität 15,5. Acid. des Gemenges von 70 cem Molke und 30 cem $\frac{1}{10} \text{ H Cl} = 40,5$.

Die Acidität des Gemenges beider Componenten $(10,85 + 30,0 = 40,85)$ ist höher als dieser Wert. Es ist also mindestens eine H Cl Menge entsprechend 0,35 durch Neutralisation völlig verschwunden.

Versuch 12.

Dieselbe Molke. 50 ccm derselben + 50 ccm $\frac{1}{10}$ H Cl vermenkt, brauchen $56,0 \frac{1}{10}$ Lauge.

Die Acidität der Summe der Componenten $(7,7 + 50,0) = 57,75$. Es sind also mindestens $57,75 - 56 = 1,75$ H Cl völlig neutralisiert.

Versuch 13.

Muttermilch. Dieselbe reagiert auf Lakmus alkalisch, auf Phenolphthalein sauer. Bei Anwendung von Phenolphthalein werden zur Neutralisation 2,0 ccm $\frac{1}{10}$ Lauge gebraucht.

Gleiche Teile dieser Milch und H Cl von der Acidität 102,2 vermenkt, brauchen $45,0 \frac{1}{10}$ Lauge zur Neutralisation.

Da die Acidität der Summe der Componenten $1,0 + 51,1 = 52,1$ beträgt, so sind mindestens $52,1 - 45,0 = 7,1$ H Cl völlig neutralisiert worden.

Versuch 14.

Dieselbe Muttermilch. 10 Teile derselben + 1 Teil derselben H Cl vermenkt, brauchen $7,5 \frac{1}{10}$ Lauge.

Die Summe der Componentenacidität ist 9,29.

Es sind also mindestens $9,29 - 7,5 = 1,79$ H Cl völlig neutralisiert.

Versuch 15.

Dieselbe Muttermilch und dieselbe Salzsäure. 10 Teile Milch + 5 Teile H Cl. Dieses Gemenge hat die Acidität 34,0.

Die Summe der Componenten besitzt die Acidität 35,5. Es sind also mindestens 1,5 Salzsäure völlig neutralisiert.

Versuch 16.

Ungekochte Milch. Acidität 21,5. Salzsäure Acidität = 95,0. Das Gemenge von 50 Teilen Milch mit 20 Teilen H Cl hat die Acidität 42,0.

Die Acidität der Summe der Componenten beträgt 42,5.

Es sind also mindestens $42,5 - 42,0 = 0,5$ H Cl völlig neutralisiert worden.

Versuch 17.

Gekochte Milch von der Acidität 22,0. Salzsäure Acid. 95,0.

Acidität des Gemenges gleicher Teile 61,0.

Die Gesammtacidität des Gemenges ist also um 2,5 (61,0 - 58,5) höher als die Summe der Acidität beider Componenten ($47,5 + 11,0 = 58,5$). Es lässt sich daher diejenige Menge Salzsäure, welche völlig neutralisiert worden ist, nicht bestimmen.

Versuch 18.

Molke. Acid. 13,0. Salzsäure Acid. 95,0. Gesammtacidität des Gemenges gleicher Teile 53,0.

Die Acid. der Componenten ist 55,0 ($7,5 + 47,5$). Es sind also entsprechend $55,0 - 53,0 = 2$ der zugefügten H Cl völlig neutralisiert.

Versuch 19.

Ungekochte Milch. Acid. 20. Acidität der H Cl = 20. Gesammtacidität der Mischung gleicher Teile = 20,0. Da diese Acidität gerade der Acidität beider Componenten entsprach, so liess sich die völlig neutralisierte Salzsäuremenge nicht bestimmen.

Versuch 20.

Gekochte Milch. Acid. 22,0. Gesammtacidität des Gemenges gleicher Teile Milch und $\frac{1}{10}$ Salzsäure 61,0.

Da dieser Wert gleich der Summe der Componenten war, so liess sich diejenige Salzsäuremenge, welche völlig neutralisiert ist, nicht bestimmen.

Serie II.

Nummehr seien diejenigen Versuche mitgetheilt, bei denen nicht nur die Gesammtacidität der Mischung von Salzsäure

und Milch bestimmt wurde, sondern bei denen eine genaue Analyse der in dem Gemenge noch vorhandenen freien Salzsäure, der gebildeten Milchsäure und der sonstigen säureartigen Verbindungen nach der oben besprochenen Methode von Leo ausgeführt wurde.

In den Versuchen 21—25 wurde die Bestimmung der organischen Säuren unterlassen und lediglich der den freien Säuren insgesamt entsprechende Säuregrad festgestellt.

Versuch 21.

Ungekochte Milch. Acid. 18,68 (nach Zuführung von $\text{Ca Cl}_2 = 29,0$).

50 ccm dieser Milch werden mit 50 ccm $\frac{1}{10}$ H Cl vermischt.

Acid. des Gemenges 58,8 (nach Zuführung von $\text{Ca Cl}_2 = 64,4$).

Ein Teil dieses Gemenges wird mit gepulvertem Ca C O_3 gemischt. Von dem Filtrat werden 10 ccm (entsprechend 10 ccm des ursprünglichen Gemenges) abgemessen und mit $\frac{1}{10}$ Lauge titriert. Es ergibt sich nach Durchleiten von Luft und Zusatz von Ca Cl_2 eine Acidität von 21,6.

Berechnung. In dem Gemenge ist vorhanden freie Säure entsprechend $64,4 - 21,6 = 42,8$. Es wurde ursprünglich zugefügt eine Salzsäuremenge entsprechend 50 ccm $\frac{1}{10}$ Lauge. Es sind also entsprechend $7,2$ ($50,0 - 42,8$) der Salzsäure nicht mehr als freie Salzsäure vorhanden.

Der nach der Entfernung der freien Säuren bleibende Rest von säureartigen Verbindungen beträgt 21,6. Es wurden ursprünglich zugefügt entsprechend $14,5$ ($\frac{29,0}{2}$) Es sind also entsprechend $\frac{21,6 - 14,5}{2} = 3,6$ säureartige Verbindungen neu gebildet worden.

Anmerkung. Da in Folge der Gegenwart von neu-

gebildetem resp. zugeführtem Ca Cl_2 die zur Neutralisation der sauren Phosphate notwendige Laugenmenge doppelt so gross ist, wie bei Abwesenheit von Ca Cl_2 , so ist es nötig, um ein Mass für die neugebildeten Biphosphate zu erhalten, die Differenz zwischen den säureartigen Verbindungen in dem Gemenge und in der zugefügten Milch zu halbieren.

Dieses Plus ist auf die Bildung saurer Phosphate zu beziehen.

Versuch 22.

Molke, welche 24 Stunden gestanden. Acid. nach Durchleiten von Luft = 24,2 (+ Ca Cl_2 = 34,6).

Es werden 80 cem dieser Molke mit 20 cem $\frac{1}{10}$ Salzsäure gemischt.

Acid. dieser Mischung nach Luftdurchleitung 38,0 (+ Ca Cl_2 = 16,5).

Ein Teil dieser Mischung wird mit kohlensaurem Kalk behandelt und filtriert. 10 cem des Filtrates werden nach Luftdurchleitung und Zufügung von Chlorecalcium titriert. Es ergibt sich eine Acidität von 30,4.

Berechnung. In der Mischung sind vorhanden freie Säuren entsprechend $46,5 - 30,4 = 16,1$, während Salzsäure entsprechend 20,0 ursprünglich zugefügt wurde. Es sind also entsprechend $20,0 - 16,1 = 3,9$ der zugefügten Salzsäure nicht mehr vorhanden.

Der von den freien Säuren befreite säureartige Rest beträgt 30,4. Es wurden zugefügt ursprünglich säureartige Verbindungen entsprechend der Acidität 27,2 ($\frac{34,0,8}{10}$). Es sind also neugebildet entsprechend $\frac{30,4 - 27,2}{2} = 1,6$ säureartige Verbindungen. Dieses Plus ist auf die Bildung saurer Phosphate aus neutralen Phosphaten zu beziehen.

Versuch 23.

Molke. Acidität nach Luftdurchleitung 15,5 (+ Ca Cl₂ = 28,0). 50 cem dieser Molke werden gemischt mit 50 cmm $\frac{1}{10}$ H Cl.

Gesammtacidität der Mischung 56,0 (+ Ca Cl₂ = 64,0). Ein Teil dieser Mischung wird mit Ca CO₃ behandelt und in 10 cem des Filtrates nach Luftdurchleitung und Zufügung von Ca Cl₂ die Acidität bestimmt. Es ergibt sich 18,3.

Berechnung. In der Mischung sind vorhanden freie Säuren entsprechend $64,0 - 18,3 = 45,7$, während eine Salzsäuremenge entsprechend 50 cem $\frac{1}{10}$ Lauge hinzugefügt war. Es ist also entsprechend der Acidität $4,3 \cdot 50 = 45,7$ von der zugefügten Salzsäure verschwunden.

Der nach Entfernung der freien Säuren bleibende Rest säureartiger Verbindungen beträgt 18,3. In der zugefügten Molke waren enthalten säureartige Verbindungen 14,0 ($\frac{28}{2}$). Es sind also entsprechend $\frac{18,3 - 14,0}{2} = 2,4$ säureartige Verbindungen (saure Phosphate) neugebildet.

Versuch 24.

Molke. 70 Teile derselben Molke werden mit 30 Teilen $\frac{1}{10}$ H Cl vermischt.

Acidität der Mischung nach Luftdurchleitung 40,5 (+ Ca Cl₂ = 48,5). Acid. nach Behandlung mit Ca CO₃, Luftdurchleitung und Zufügung von Ca Cl₂ = 26,0.

Berechnung. Es sind in dem Gemenge vorhanden freie Säuren entsprechend der Acidität $48,5 - 26,0 = 22,5$, während eine H Cl Menge entsprechend 30,0 ursprünglich zugefügt wurde, so dass also von der H Cl entsprechend der Acidität 7,5 (30,0 — 22,5) verschwunden ist.

Der nach Entfernung der freien Säuren bleibende Rest säureartiger Verbindungen beträgt 26,0. In der zugefügten

Milch befinden sich derartige Verbindungen entsprechend einer Acidität von 19,6 $\left(\frac{28,0,7}{16}\right)$. Es sind also entsprechend $26,0 - 19,6 = 3,2$ derartige Verbindungen (saurer Phosphate) neugebildet worden.

Serie III.

In dieser Serie wurden, wie erwähnt, die sämmtlichen säureartigen Verbindungen in den Gemengen der H Cl und Milch (also freie H Cl, organische Säuren und sonstige säureartige Verbindungen) nach der Methode von Leo bestimmt. Diese Versuche sind daher zur Entscheidung der Frage, welche Umsetzungen beim Zusammenbringen von H Cl und Milch eintreten, vornehmlich geeignet.

Versuch 25.

Ungekochte Milch. Acid. 21,5 (+ Ca Cl₂ = 33,5). Acid. der verwendeten H Cl 95,0.

Es werden vermengt 50 Teile Milch und 20 Teile H Cl.

Acid. der Mischung 42,0 (+ Ca Cl₂ = 52,0).

Acid. nach Extraktion mit Aether 37,0 (+ Ca Cl₂ = 47,0).

Acid. nach Behandlung mit Ca CO₃, Luftdurchleitung und Zufügung von Ca Cl₂ = 39,5.

Berechnung. Es ist vorhanden in Aether lösliche Säure (Milchsäure) entsprechend $(47,0 - 42,0) 5,0$. Es ist vorhanden freie H Cl entsprechend $47,0 - 39,5 = 7,5$; das entspricht einem Werte von 0,027 grm H Cl in 100 ccm der Mischung. Es wurden ursprünglich zugefügt Salzsäure entsprechend 20 ccm $\frac{1}{10}$ Lauge, also für 100 ccm der Mischung entsprechend $28,6 = 0,104$ grm. Es sind also 0,077 grm H Cl = 74% der zugeführten H Cl verschwunden.

Der nach Entfernung der freien Säuren bleibende Rest säureartiger Verbindungen entspricht einer Acidität von 39,5.

Zugefügt wurden derartige Verbindungen entsprechend einer Acidität nach Zufügung von Ca Cl_2 von 23,93 $(\frac{33,5}{2} \cdot \frac{10}{7})$. Es sind also derartige Verbindungen (saurer Phosphate) neu gebildet worden entsprechend einer Acidität von $\frac{39,5 - 23,93}{2} = 7,79$.

Versuch 26.

Gekochte Milch Acid. 22,0 ($\frac{1}{2} \text{ Ca Cl}_2 = 37,0$).

Acid. der $\text{H Cl} = 95,0$.

50 Cubem der Milch werden mit 50 cem H Cl gemischt. Gesamtacidität der Mischung = 61,0 $\frac{1}{2} \text{ Ca Cl}_2 = 72,0$. Nach Luftdurchleitung bleibt die Acidität ungeändert. Ebenso nach Erhitzen.

Acid. nach Aetherextraktion Acid. 60,0 ($\frac{1}{2} \text{ Ca Cl}_2 = 70,5$).

Ein Teil des Gemenges wird mit trockenem Ca CO_3 behandelt und in 10 cem des Filtrates die Acidität bestimmt. Es ergibt sich auf diese Weise als Acidität nach Entfernung der freien Säuren 30,0.

Berechnung. Als Acidität der freien Säuren wurde gefunden $73,0 - 30,0 = 43,0$. Hiervon kommt ein kleiner Teil auf Milchsäure, nämlich $73,0 - 70,5 = 2,5$.

Die der im Gemenge vorhandenen freien H Cl entsprechende Acidität beträgt $70,5 - 30,0 = 40,5$, d. h. es sind 0,146 grm H Cl in 100 cubem des Gemenges enthalten.

In den ursprünglich zugefügten 50 cem Salzsäure waren enthalten 0,171 grm H Cl (entsprechend der Acidität 47,5). Es sind also 0,025 grm Salzsäure, gleich 14,6 % der zugefügten Salzsäure nicht mehr vorhanden.

Der nach Entfernung der freien Säure bleibende Rest von säureartigen Verbindungen entspricht nach Zufügung von Ca Cl_2 einer Acidität von 30,0. In den zugefügten 50 cem der Milch betrug die Acidität derartiger Verbindungen nach

Zufügung von Ca Cl_2 16,5. Es sind also derartige Verbindungen (saure Phosphate) neu gebildet worden und zwar entsprechend der Acidität $\frac{30,0 - 16,5}{2} = 6,7$.

Versuch 27.

Molke Acid. 13,0 (+ Ca Cl_2 = 24,0)

Acid. der Salzsäure = 95,0.

50 ccm dieser Molke mit 50 ccm der Salzsäure vermischt geben die Acid. 53,0 (+ Ca Cl_2 = 60,0).

Acid. nach Aetherextraktion = 50,0 (+ Ca Cl_2 = 57,0).

Acid. nach Behandlung mit Ca CO_3 und Zufügung von Ca Cl_2 = 19,0.

Berechnung. Die den freien Säuren entsprechende Acidität beträgt 41,0 (60,0 — 19,0). Hiervon kommen 3,0 (60,0 — 57,0) auf Milchsäure und 38,0 (57,0 — 19,0) auf Salzsäure, d. h. 0,137 grm H Cl sind in 100 ccm der Mischung enthalten.

Die ursprünglich zugefügte Salzsäure entsprach einer Acidität von 47,5, enthielt also 0,171 grm H Cl. Es sind also 0,034 grm H Cl entsprechend 20 % der ursprünglich zugefügten Salzsäure nicht mehr vorhanden.

Der nach Entfernung der freien Säuren bleibende Rest säureartiger Verbindungen entspricht nach Zufügung von Ca Cl_2 einer Acidität von 19,0. In 50 ccm der zugefügten Milch entsprach dieser Rest nach Zufügung von Ca Cl_2 einer Acidität von 12,0. Es sind also derartige Verbindungen (saure Phosphate) neugebildet worden und zwar entsprechend einer Acidität von $\frac{19,0 - 12,0}{2} = 3,5$.

Versuch 28.

Ungekochte Milch. Acid. 20,0 (+ Ca Cl_2 = 31,0).

Acid. der Salzsäure = 20,0.

50 ccm Milch mit 50 cm dieser Salzsäure ergeben als Gesamtacidität 20,0 (+ Ca Cl₂ = 28,0).

Acid. nach Aetherextraktion = 17,0 (+ Ca Cl₂ = 28,9).

Nach Behandlung mit Ca CO₃ und Zufügung von Ca Cl₂ ist die Acidität = 25,0.

Berechnung. Die den freien Säuren entsprechende Acidität in der Mischung beträgt 28,0 — 25,0 = 3,0, und zwar ist diese Acidität nur auf Milchsäure zu beziehen (20,0 — 17,0 = 3,0).

Freie Säure ist in der Mischung überhaupt nicht vorhanden. (25,0 — 25,0).

Der nach Entfernung der freien Säuren bleibende Rest säureartiger Verbindungen entspricht nach Zufügung von Ca Cl₂ dem Werte 25,0. In 50 cm der zugesetzten Milch entsprach dieser Rest 15,5. Es sind also derartige Verbindungen (saurer Phosphate) neugebildet worden entsprechend der Acidität $\frac{25,0 - 15,5}{2} = 4,7$.

Versuch 29.

Gekochte Milch. Acidität 22,0 (+ Ca Cl₂ = 33,0) (Die Acidität bleibt nach Erhitzen und nach Aetherextraktion unverändert.)

50 Teile Milch werden mit 50 Teilen $\frac{1}{10}$ H Cl vermischt. Acidität des Gemenges 61,0 (+ Ca Cl₂ = 68,5).

Acidität nach Aetherextraktion 59,0 (+ Ca Cl₂ = 66,5).

Acidität nach Behandlung mit Ca CO₃ + Ca Cl₂ = 26,0.

Berechnung. Die in der Mischung enthaltenen freien Säuren entsprechen einer Acidität von 42,5 (68,5 — 26,0). Hier von fallen 2,0 (68,5 — 66,5) auf Milchsäure und 66,5 — 26,0 = 40,5 auf Salzsäure, d. h. es sind 0,146 grm Salzsäure in 100 ccm der Mischung enthalten. In den 50 ccm zugesetzter $\frac{1}{10}$ Salzsäure waren enthalten 0,183 grm H Cl.

Es sind also 0,037 grm Salzsäure verschwunden = 20 % der zugefügten Salzsäure.

Der nach Entfernung der freien Säuren bleibende Rest säureartiger Verbindungen beträgt 26,0. In der zugefügten Milch entsprach dieser Rest (\pm Ca Cl₂) einer Acidität von 16,5 ($\frac{33}{2}$). Es sind also derartige Verbindungen (saurer Phosphate) neugebildet entsprechend der Acidität $\frac{26,0 - 16,5}{2} = 4,7$.

Fassen wir die Resultate der vorliegenden Untersuchungen zusammen, so ergiebt sich folgendes:

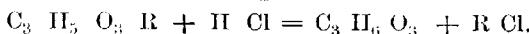
Beim Zusammenbringen von Milch (gekocht oder ungekocht oder Molke) und Salzsäure treten eine Reihe chemischer Umwandlungen der H Cl mit verschiedenen Bestandteilen der Milch ein, in Folge deren die Salzsäure zum Theile zum Verschwinden gebracht wird, während der Rest als freie H Cl in dem Gemenge vorhanden ist.

In Folge dieser Umsetzungen ist in den meisten Fällen die Gesammtacidität der Mischung niedriger als die der Summe der Componenten. In einigen Fällen wurde sie jedoch nicht nur nicht niedriger, sondern sogar höher gefunden als der Summe der Componenten entspricht. Die Ursache hierfür kann nur darin liegen, dass aus den Kalksalzen der Milch Chlorcalcium gebildet wird, wie das ja so leicht verständlich ist. In Folge dessen wird entsprechend der oben (Seite 16) erwähnten Gleichung zur Neutralisation der sauren Phosphate die doppelte Menge Normallauge gebraucht.

Ausser der so unter Bildung von Ca Cl₂ verschwundenen Salzsäure werden unter dem Einflusse eines andern Theiles der Salzsäure aus den neutralen Phosphaten der Alkalien saure Phosphate gebildet nach folgendem Schema:



Ferner entsteht aus den Salzen der Milchsäure freie Milchsäure nach der Gleichung:



Die Mengen der nach den letzten beiden Gleichungen umgesetzten HCl lassen sich direkt quantitativ durch die Methode von Leo bestimmen. Bei der zur Bildung von $CaCl_2$ verwendeten HCl ist dies nicht möglich, weil wir nicht die Menge der sauren Phosphate kennen.

Es ist ferner mit Sicherheit anzunehmen, dass ausserdem noch ein Teil der Salzsäure völlig neutralisiert wird. Höchst wahrscheinlich findet diese Neutralisation durch Bindung der Salzsäure an die Eiweisskörper der Milch statt.

Was die erwähnten Ergebnisse anlangt, so ist besonders die Bildung des $CaCl_2$ von Interesse für Erklärung eines Vorganges im Magen, nämlich dafür, dass bei Gegenwart von Salzsäure ungleich schneller eine Gerinnung der Milch durch Labferment eintritt als bei Fehlen von HCl . Dieser Unterschied ist zweifellos auf die Entstehung von $CaCl_2$ aus HCl zu beziehen, denn es ist von Hammarsten¹⁾ nachgewiesen worden, dass die Labgerinnung ausserordentlich viel schneller eintritt bei Gegenwart von Chlorcalcium.

Was im Uebrigen die praktische Bedeutung der vorliegenden Untersuchungen angeht, so ist dieselbe nicht zu hoch anzuschlagen, da wir es bei den angestellten Versuchen mit Vorgängen zu thun haben, welche nur in bedingtem Grade den im Magen sich abspielenden Vorgängen entsprechen.

In unseren Versuchen wurde plötzlich eine Mischung bestimmter Mengen Milch und Salzsäure hergestellt, während im Magen diese Vermischung allmählich im Verlaufe der ganzen Zeit des Aufenthaltes der Milch im Magen vor sich geht. Es ist a priori nicht zu bestimmen, in welcher Weise die hierbei sich abspielenden Umsetzungen von den bei künstlichen Gemengen beobachteten abweichen. Erst weitere Versuche, welche sich auf die Vorgänge im Magen selbst zu beziehen hätten, können hierüber Aufschluss geben.

1) Referirt in Maly's Jahresbericht VII Seite 158.

Zum Schlusse ist es mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. Leo für die Anregung zu dieser Arbeit und die überaus freundliche Unterstützung meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Vita.

Geboren wurde ich, Lothar Cathrein, kath. Confession, Sohn der Ehelente Mathias Cathrein, am 6. Oktober 1865 zu Nastätten, Provinz Hessen-Nassau. Ich besuchte die Gymnasien zu Hadamar und Paderborn und verliess das letztere Ostern 1886 mit dem Zeugnis der Reife. Von dieser Zeit an widmete ich mich dem Studium der Medizin und besuchte zunächst 2 Semester die Universität Freiburg i. Br., hierauf je 3 Semester die Universitäten München, Giessen und Bonn.

Mit der Waffe diente ich bei dem Inf.-Reg. No. 116 von Herbst 1889 bis Ostern 1890.

Das Tentamen physikum bestand ich im Winterhalbjahr 1888/89 in Giessen. Das Examen rigorosum absolvierte ich am 6. März 1891 an der hiesigen Universität.

Meine akademischen Lehrer waren:

In Freiburg: Baumann, Strasser, Warburg, Wiedersheim.

In München: Hertwig, Radlkofer, v. Nussbaum, Rüdinger, v. Voit.

In Giessen: Bose, Bostroem, Gaffky, Steffahny.

In Bonn: Binz, Bohland, Doutrepont, Eigenbrodt, Finkler, Fuchs, Koeks, Koester, Leo, Pelzman, Ribbert, Saemisch, Schultze, Trendelenburg, Ungar, Veit, Walb, Witzel.

