

(Physiologisches Laboratorium in Bonn.)

Die Resorption der Fette vollzieht sich dadurch, dass sie in wässrige Lösung gebracht werden.

Von

E. Pflüger.

Inhalt.

	Seite
§ 1. Einleitung. Es scheint, als ob die das Fett lösenden Kräfte der Verdauungswerkzeuge zur Erklärung der Fettresorption nicht genügten	1
§ 2. Ueber die Bedeutung der Galle für die Verseifung der Oelsäure	2
§ 3. Versuche über die Löslichkeit und Verseifbarkeit der Caprylsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure	11
§ 4. Ueber die Unlöslichkeit des Neutralfettes in Galle	28
§ 5. Ueber die Zustände in Wasser gelöster Seifen	29
§ 6. Ueber die Reaction der Flüssigkeit im Dünndarm.	33
§ 7. Erklärung der Fettresorption auf Grund der gewonnenen Ergebnisse	41
§ 8. Ergebnisse	46

§ 1. Einleitung. Es scheint, als ob die das Fett lösenden Kräfte der Verdauungswerkzeuge zur Erklärung der Fettresorption nicht genügten.

Es sind keine Thatsachen bekannt, welche uns berechtigten, den eigentlichen Fetten als solchen Löslichkeit in den Säften der Verdauungswerkzeuge zuzuschreiben.

Gleichwohl ist sicher bewiesen, dass in den wässrigen Verdauungssäften Fette in Lösung gebracht werden. Nach Allem, was bekannt ist, geschieht dies aber nur, nachdem das Fett unter der Einwirkung verschiedener Enzyme und Fermente gespalten wurde in das wasserlösliche Glycerin und die in Wasser unlösliche Fettsäure.

Die Fettsäuren verbinden sich mit dem Natron der kohlensauren und gallensauren Salze der Verdauungssäfte zu Seifen, d. h. in Wasser löslichen Verbindungen.

Andererseits sind die Fettsäuren als solche in Galle thatsächlich löslich.

Auf den ersten Blick scheint es, als ob diese lösenden Kräfte viel zu gering seien, um die Vorstellung zuzulassen, dass alles Fett vor der Resorption in wasserlösliche Stoffe umgewandelt werde. Denn einmal soll nicht genug Alkali für die Verseifung zur Verfügung stehen, und andererseits genügt die Löslichkeit der Fettsäuren auch nicht zur Erklärung der thatsächlichen Grösse der Fettresorption.

§ 2. Ueber die Bedeutung der Galle für die Verseifung der Oelsäure.

Bei Versuchen, die ich über die Verseifungsgeschwindigkeit von Oelsäure durch eine wässrige Sodalösung von 37 ° C. anstellte, überraschte mich die ausserordentliche Langsamkeit dieses Vorganges. Denn wenn ich äquivalente Mengen von Oelsäure und wässriger Sodalösung bei der genannten Temperatur acht Tage lang erwärmte, reagirte die Flüssigkeit noch alkalisch, und das Mikroskop zeigte eine reichliche Emulsion von Fettsäuren. Diese auffallende Langsamkeit der Verseifung steht in Widerspruch mit der Schnelligkeit der Fettresorption, wenn diese die Lösung der Fette als Seifen voraussetzt. — Aber sogar wässrige verdünnte Kalilauge wird mit Oelsäure selbst beim Kochen nur sehr langsam und unvollständig verseift.

Indem ich in Erwägung zog, dass eine alkoholische Lösung von Fettsäure mit einer ebensolchen von Alkali beim Erwärmen sofort zu vollkommener Verseifung führt, zweifelte ich nicht, dass jene von mir beobachtete Langsamkeit dieses Vorganges ihren Grund darin habe, dass die Oelsäure sich mit einer Sodalösung zwar emulsionirt, aber nicht mischt.

Wenn nun wirklich Galle Fettsäuren in Lösung bringt, so wäre die Bedingung verwirklicht, die Lösung der Fettsäuren mit der der Soda mischbar zu machen, weil es sich in beiden Fällen um wässrige Lösungen handelt. Wie bei der raschen Verseifung in alkoholischer Kalilauge müsste also Fettsäure mit dem Alkali bei Gegenwart von Galle schnell verseift werden.

Versuch 1.

Es war wünschenswerth, eine genauere Vorstellung zu erhalten von der Langsamkeit der Verseifung, wenn Oelsäure mit einer äquivalenten Menge verdünnter wässriger Sodalösung bei 37° C. zusammen erwärmt wird.

95 ccm¹⁾ einer einprocentigen Sodalösung,
5 g (5,5 ccm) Oelsäure,
50 ccm Wasser

werden in ein Kölbchen gegeben und bei 37° C. 24 Stunden erwärmt.

Durch Ausschütteln mit Aether bis zur vollkommenen Erschöpfung wiedergefunden: 4,132 g Oelsäure; verseift also: 0,868 g Oelsäure. Von 100 g Oelsäure sind also nur 17,3% verseift worden.

Um etwaige Bedenken zu beseitigen, welche gegen mein Verfahren, nach dem ich freie Oelsäure und Seife bestimmte, vorgebracht werden könnten, will ich einen Versuch beschreiben, mit Hilfe dessen man sich auch ohne quantitative Analyse von der Richtigkeit des hauptsächlichsten Theiles der gemeldeten Thatsachen leicht überzeugen kann.

Wenn man wie bei dem beschriebenen Versuch die Oelsäure mit der Sodalösung gemischt hat und ein wenig schüttelt, erhält man eine weisse Milch in Folge der Emulsionirung der Oelsäure. Ziemlich bald steigt die weisse Emulsion zur Oberfläche empor, wo viele kleinere und grössere weisse Flocken sich bemerkbar machen. Häufiges Schütteln hat immer wieder denselben Erfolg, und so bleibt es, wenn man den Versuch auch 24 Stunden fortsetzt. Eine wesentliche Aenderung in dem äusseren Ansehen der Emulsion ist innerhalb 24 Stunden also nicht zu sehen. Bringt man die weissen Flocken unter das Mikroskop, so erkennt man, dass sie aus einer Anhäufung zahlloser Tropfen bestehen, die genau wie Fetttropfen aussehen. Schüttelt man die Emulsion mit Aether, so verschwinden die weissen Flocken schnell und, beim Verdunsten des Aethers hinterbleibt Oelsäure. Es ist also ganz unzweifelhaft, dass Oelsäure-Emulsion in einer äquivalenten Sodalösung sich nur sehr langsam verseift und annähernd indifferent gegen diese verhält. Dass aber immerhin eine geringe Seifenbildung stattfindet, erkennt man

1) Streng genommen genügen 94 ccm. Ich wählte aber 95 ccm, um den Benetzungsfehler auszugleichen, da ich aus einem schmalen, graduirten Standcylinder abmass.

an dem beim Schütteln auftretenden Seifenschaum und an der Fällung einer weissen, gallertigen Substanz beim Ausschütteln mit Aether.

Die mitgetheilten Erfahrungen waren wünschenswerth, weil ein Bedenken gegen die von mir angewandte analytische quantitative Methode vorhanden zu sein scheint.

Die Natronseife der Oelsäure ist in 100 Theilen siedenden Aethers löslich und möglicher Weise auch in kaltem Aether nicht ganz unlöslich, zumal wenn ein Gemenge von freier Oelsäure und ölsaurem Natrium mit Aether ausgeschüttelt werden soll. Es ergibt sich aber, dass bei oft wiederholtem Ausschütteln der Aetherextract zuletzt beim Verdunsten fast nichts mehr hinterlässt. Man beobachtet höchstens einen unwägbaren Hauch. — Sobald man dann die ausgeschüttelte Seifenlösung nach Verjagung des Aethers mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, häuft sich die flüssige Oelsäure über der wässrigen Flüssigkeit wieder an. Die Löslichkeit der Natronseife der Oelsäure in kaltem Aether ist also so gering, dass daraus für diese Untersuchungen kein Fehler erwächst.

Versuch 2.

Es sollte nochmals die auffallende Thatsache geprüft werden, dass bei Mischung äquivalenter Mengen von Oelsäure und wässriger Sodalösung eine so geringe Verseifung eintritt.

95 ccm Sodalösung von 1%,

50 ccm Wasser,

5 g Oelsäure.

Sieben Stunden bei 37° C. erwärmt.

Milchweisse Emulsion beim Umschütteln bildend, so dass sicher ein grosser Theil der Oelsäure nicht gelöst ist.

Durch Ausschütteln mit Aether wird

wiedergefunden . . . 4,050 g Oelsäure,

angewandt 5,000 „ „

verseift 0,950 g Oelsäure.

Von 100 g Oelsäure sind also

verseift . . . 19% Oelsäure,

unverändert 81% „

Versuch 3.

Wir wollen nunmehr die soeben beschriebenen Verseifungsversuche wiederholen, nur mit dem Unterschied, dass die Mischung statt mit Wasser vermischt wird mit einem gleichen Volum schwach angesäuertes Galle. Die Versuchsbedingungen waren folgende:

5 g Oelsäure im Kolben abgewogen,
 95 ccm Sodalösung von 1%, also die der angewandten Oelsäure
 äquivalente Menge,
 50 ccm sehr schwach mit ClH angesäuerte Ochsen-galle.

Sofort entsteht eine feine weisse Emulsion. Obwohl nicht erwärmt wurde, ist nach $\frac{1}{2}$ Stunde die Flüssigkeit durchsichtig, weil sich die Oelsäure gelöst hat.

Es wird 24 Stunden bei 37° C. erwärmt und eine vollkommen durchsichtige Flüssigkeit erhalten.

Der Versuch beweist, dass 100 g schwach angesäuerte Galle bei Gegenwart einer ausreichenden Menge von Soda 10 g Oelsäure in Lösung überführten. Wieviel Seife gebildet wurde, ist natürlich unbekannt. Denn die beabsichtigte Ausschüttelung mit Aether verunglückte.

Beim Schütteln der Flüssigkeit entstand sofort Seifenschaum. Auffallend war, dass die Flüssigkeit fast gar keine Opalescenz zeigte, da wässrige Seifenlösungen zu opalesciren pflegen.

Auffallend ist ferner, wie sehr in diesem Versuche die Lösungskraft der mit Soda versetzten Galle den von Moore und Rockwood für die Oelsäure gefundenen Werth von 4–5% übertrifft. Und offenbar ist der von mir beobachtete Werth ein Minimalwerth.

Ich kann die hier mitgetheilten Versuche als Vorlesungsversuche empfehlen, und zwar in folgender Form: Man nimmt zwei gleiche Glaskölbchen von etwa 200 ccm Inhalt und füllt in

Kolben I	Kolben II
5,5 ccm Oelsäure,	5,5 ccm Oelsäure,
95,0 „ Sodalösung von 1%,	95,0 „ Sodalösung von 1°
50,0 „ Wasser.	50,0 „ Ochsen-galle.

Man schüttelt beide mehrmals. Alsbald wird der Inhalt von Kolben II seine weisse Farbe verlieren und durchsichtig werden, während der von Kolben I weisse Milch enthält und dauernd undurchsichtig bleibt.

Es musste nun untersucht werden, wesshalb die Galle die Fettsäure bei Gegenwart von Soda so kräftig in Lösung bringt.

Versuch 4.

95 ccm Sodalösung von 1%,
 50 ccm der bisher angewandten schwach sauren Ochsen-galle,
 5 g Oelsäure.

Die anfangs vorhandene weisse Emulsion verschwindet schnell. Trotzdem wird die Emulsion sieben Stunden bei 37° erwärmt.

Durch Ausschütteln mit Aether erhalten:

4,5422 g Oelsäure.

50 ccm derselben Galle, die nicht mit Oelsäure und Soda vermischt war, wurden auch mit Aether ausgeschüttelt und ergaben:

0,0705 g Extract (fast ganz krystallinisch).

Folglich muss dieser Werth von der erhaltenen Oelsäure abgezogen werden:

Rohe Oelsäure	4,5422 g,
ab präformirter Aetherextract	0,0705 „
	<hr/>
	4,4717 g Oelsäure.

Die wiedergefundene Oelsäure wurde nun mit alkoholischer Kalilauge verseift, und die Ausschüttelung der gebildeten Seife ergab nur 0,0237 g Aetherextract. Die Ansäuerung der in wässrige Lösung gebrachten Seife hatte die Ausscheidung der Oelsäure zur Folge, die sich als klares Oel auf der Oberfläche ansammelte.

Also angewandt	5,000 g Oelsäure,
unverseift wiedergefunden	4,4717 „ „
Verseift	0,5283 g Oelsäure.

Das merkwürdige Ergebniss besteht also darin, dass entgegen unserer Erwartung die Galle in keiner Weise die Verseifung der Oelsäure begünstigt hat. Und ebenso ist trotzdem entgegen unserer Erwartung ein auffallend grosser Theil der Oelsäure in Lösung gegangen, obwohl derselbe nicht verseift worden ist.

100 ccm Galle haben bei Gegenwart von Soda 10 g Oelsäure gelöst und zwar 8,943 g als unverseifte Oelsäure, oder von 100 Theilen Oelsäure sind 89,143 Theile gelöst und nur 10,57 verseift.

Der hier von mir beobachtete Löslichkeitscoefficient übertrifft den von Moore und Rockwood gemeldeten um mehr als das Doppelte.

Versuch 5.

Bisher wurde die Galle schwach angesäuert. Jetzt soll sie unverändert zur Anwendung kommen, nachdem sie nur filtrirt worden war. Ochsen-galle reagirt dann immer bald mehr, bald weniger

alkalisch und ist oft dünnflüssig, wenn auch stets etwas fadenziehend, zuweilen aber so dick und steif, dass man sie nicht filtriren kann.

95 ccm Sodalösung von 1 %;

5,0 g Oelsäure;

50,0 ccm alkalische Ochsen-galle (50 ccm dieser Galle brauchten 2,5 ccm einer ClH-Lösung von 2,2 % zur Neutralisation).

Weisse Emulsion erhalten, die 23 Stunden bei 37° C. erwärmt wird.

Die Emulsion ist verschwunden; die Lösung ist klar und durchsichtig. Durch Ausschütteln mit Aether wird erhalten:

4,335 rohe Oelsäure.

50 ccm derselben Galle lieferten 0,0228 g Aetherextract, folglich:

+ 4,335

— 0,0228

Wiedergefunden 4,3122 g Oelsäure.

Demnach 100 ccm alkalische Ochsen-galle haben

gelöst 8,624 g Oelsäure,

verseift 1,376 „ „

Oder auf 100 g angewandter Oelsäure werden

gelöst 86,24 %,

verseift 13,76 %.

Versuch 6.

95 ccm Sodalösung von 1 %,

50 ccm frische, filtrirte, sehr klare, grüne Ochsen-galle, mit ClH neutralisirt: Spur saurer Reaction. 100 ccm dieser Galle brauchten 3,43 ccm ClH von 2,2 %,

5 g Oelsäure.

Nach Erwärmung der Mischung drei Stunden bei 37° C. ist die weisse Emulsion vollkommen verschwunden. Die Flüssigkeit ist in einer Schicht von mehreren Centimetern vollkommen durchsichtig. Unter dem Mikroskop ist ebenfalls nur hier und da ein kleines Tröpfchen zu sehen.

Durch Ausschütteln mit Aether wird gefunden 4,785 g Extract

Hiervon geht ab der in 50 ccm dieser Galle

enthaltene präexistirende Aetherextract 0,037 g

4,748 g Oelsäure

Angewandt 5,000 „ „

Verseift 0,252 g Oelsäure

Also 100 ccm Galle haben

gelöst 9,496 g Oelsäure,
verseift 0,404 „ „

Oder von 100 g Oelsäure wurden

gelöst 94,96 g Oelsäure,
verseift 5,04 „ „

Versuch 7.

Es soll auf dieselbe Menge von Galle weniger Fettsäure mit der äquivalenten Sodalösung benutzt werden.

76 ccm Sodalösung von 1%,

50 ccm Galle, neutral. Spur saurer Reaction,

4 g Oelsäure.

Weisse Emulsion, die beim Erwärmen bald verschwindet; denn 2 Stunden nach Mischung ist die Lösung ganz durchsichtig. Erwärmung dauert bei 37° C. 19 Stunden.

Durch Ausschütteln erhalten 3,643 g Aetherextract,

Hiervon ab präexistirend 0,037 „ „

3,606 g Oelsäure

Verseift 0,394 „ „

100 ccm Galle haben also

gelöst 7,212 g Oelsäure,
verseift 0,788 „ „

Oder von 100 g Oelsäure wurden

gelöst 90,1%,
verseift 9,9%,

Versuch 8. (Qualitativ.)

Es soll noch ein Mal untersucht werden, ob ohne Galle die Emulsion von Oelsäure mit einer äquivalenten Menge von Sodalösung nicht verschwindet.

76 ccm Sodalösung von 1%,

50 ccm Wasser,

4 g Oelsäure.

Gibt sofort eine weisse, grobflockige, undurchsichtige Emulsion. Bei 37° C. 24 Stunden erwärmt. Die weisse, grobflockige Emulsion ist nicht verschwunden.

Es wurden nun 50 ccm Galle hinzugefügt. In 3 Stunden ist fast Alles gelöst.

Also ohne Galle findet keine erhebliche Lösung der Fettsäure statt.

Versuch 9. (Qualitativ.)

Da nun Moore und Rockwood, welche die Löslichkeit der Fettsäuren in Galle untersuchten, so sehr viel kleinere Werthe als ich erhielten, muss festgestellt werden, ob der von mir eingeführte Zusatz von Soda wesentlich ist, obwohl die Soda mit Galle nicht stärker verseifend auf Oelsäure wirkt.

95 ccm Wasser (statt Sodalösung),

50 ccm Galle, neutral. Spur saurer Reaction,

4 g Oelsäure.

Es entsteht eine weisse Emulsion. Die Mischung wird 24 Stunden bei 37° C. erwärmt. Die Emulsion bleibt aber und häuft sich als obere Schicht in gröberer Emulsion an. Bei oft wiederholtem Schütteln entsteht immer wieder dieselbe weisse Milch; bald steigt das Fett auf die Oberfläche und obwohl der Versuch 24 Stunden fortgesetzt wird, bleibt es dabei.

Es ist also gewiss, dass Gegenwart, sowohl von Galle als von Soda erst die starke Lösung der Oelsäure bedingt. Wunderbar ist dabei, dass die ausserordentliche Beihülfe, welche die Soda der Galle leistet, gar nicht dadurch bedingt ist, dass die Soda durch Verseifung löst. Denn Aether entzieht ja die gelöste Oelsäure der Mischung vollständig. Ehe wir an eine Erklärung der räthselhaften Thatsache herantreten, wird es richtig sein, den Kreis der Erfahrungen noch mehr zu erweitern.

Mir scheint die hier gefundene Thatsache deshalb von grosser Bedeutung, weil man bisher glaubte, dass die Soda der Verdauungssäfte die Resorption der Fette durch Verseifung ermögliche. Indem man voraussetzte, dass die Menge der von dem Verdauungsapparat gelieferten Soda nicht entfernt zur Verseifung des resorbirten Fettes ausreiche, folgerte man, dass durch Verseifung die Resorption der Fette nicht genügend erklärbar sei. — Wir sehen jetzt, dass die Soda bei Gegenwart von Galle die Oelsäure löst, ohne dass die Soda dabei verbraucht wird.

Versuch 10.

Es schien mir zunächst von Belang, festzustellen, ob etwa die durch die Soda bedingte Wegnahme gewisser freier Säuren in Betracht käme, oder ob eine Beziehung zwischen der Menge der Soda

und der gelösten Fettsäure zu erkennen sei. Folgende Anordnung wurde deshalb getroffen:

- 50 ccm Galle, neutral,
- 10 „ Sodalösung von 1%,
- 4 g Oelsäure,
- 85,6 ccm Wasser.

Weisse Emulsion. Erwärmt vier Stunden bei 37° C. Weil noch viele ungelöste Flocken da sind, werden noch 30 ccm Sodalösung von 1% hinzugefügt; nach drei Stunden ist die Emulsion noch nicht verschwunden; ich erwärme weiter bis zum folgenden Tag, nachdem ich noch 20 ccm Sodalösung hinzugefügt habe. Nach 24 Stunden ist noch immer viel ungelöste Fettsäure vorhanden. Ich setze noch 26 ccm Sodalösung von 1% hinzu; also ist jetzt die äquivalente Menge vorhanden. Nachdem nun nochmals 24 Stunden erwärmt wurde, ist der grösste Theil der Emulsion verschwunden. Die Flüssigkeit ist ganz durchsichtig; es schwimmen aber noch einige Flöckchen in derselben. Die lange Dauer des Versuches hat dies wohl verschuldet. Jedenfalls zeigt diese Erfahrung, dass die Galle das Maximum der ihr zugesetzten Oelsäure erst dann in Lösung überführt, wenn man eine chemisch annähernd äquivalente Menge Soda hinzugefügt hat.

Für die genauere Beurtheilung des mitgetheilten Versuches war es noch von Belang, festzustellen, ob die zu der Galle gefügte Soda die Lösung der Fettsäure erst ermöglicht, nachdem eine bestimmte Sodamenge zugefügt ist, oder nachdem der Procentgehalt der Soda in der Mischung einen bestimmten Betrag erreicht hat.

Versuch 11.

In den bisher mitgetheilten Versuchen hatte man 95 ccm Sodalösung + 50 ccm Galle + 5,5 ccm Oelsäure = 150 ccm. — Die 95 ccm Sodalösung von 1% enthielten 0,950 g Soda, die sich in der Mischung von 150 ccm vertheilten. Also enthielt die Mischung 0,633% Soda. —

Demnach wurde folgende Anordnung getroffen:

- 50 ccm Galle,
- 0,327 g trockne Soda in der Galle gelöst,
- 5 g Oelsäure hinzugefügt.

Es entstand eine trübe Flüssigkeit, die über Nacht bei 37° erwärmt wurde. Am anderen Morgen sind Flocken auf der Oberfläche,

die beim Schütteln verschwinden. Die Flüssigkeit ist aber durchaus trüb und nicht durchsichtig, wie es bisher bei gleicher Concentration der Sodalösung, aber grösserer absoluter Menge von Soda beobachtet worden ist. — Als ich mehr trockne Soda hinzufügte, erzielte ich auch keine Durchsichtigkeit.

Weil der Inhalt des Dünndarms während der Fettresorption nicht immer alkalisch, sondern auch sauer reagiren kann, worüber später Genaueres mitgetheilt wird, war es nothwendig, zu untersuchen, wie sich die Lösungskraft der Galle für Oelsäure verhält, wenn sie so weit mit Salzsäure schwach angesäuert worden ist, dass die Mischung eben röthend auf Lakmus wirkt. Solche Versuche sind auch von Moore und Rockwood nicht angestellt worden. Sie geben nur an, dass Ochsen-galle — das ist also die alkalische Flüssigkeit — 4 bis 5 % Oleinsäure zu lösen vermöge. Meine Bestimmungen führten mit der sauren Galle zu genau demselben Werthe.

Fassen wir die mit der Oelsäure erhaltenen Ergebnisse kurz zusammen, so ergab sich:

1. 100 ccm frische, also alkalische Ochsen-galle lösen 4 bis 5 g Oelsäure. Denselben Werth liefert neutralisirte oder schwach angesäuerte Galle.

2. 100 ccm Galle, der eine verdünnte Sodalösung zugesetzt wurde, lösen wenigstens 7 bis 10 g Oelsäure, so aber, dass nur ein kleiner Theil derselben verseift wird.

§ 3. Versuche über die Löslichkeit und Verseifbarkeit der Caprylsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure.

Da die Oelsäure zu einer anderen homologen Reihe gehört wie die bei der Resorption auch in Betracht kommende Palmitinsäure und Stearinsäure, musste untersucht werden, ob die letzteren sich ähnlich wie die Oelsäure verhalten.

Um einen Anhaltspunkt zur Beurtheilung zu erhalten, machte ich einen vorläufigen Versuch mit der Caprylsäure, die ebenfalls wie die Oelsäure bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und in Wasser unlöslich ist, aber mit der Stearinsäure und Palmitinsäure in dieselbe homologe Reihe gehört.

Versuch 12.

73,6 ccm Sodalösung von 1 % äquivalent mit 2,0 g Caprylsäure
50,0 ccm neutralisirte frische Ochsen-galle. Spurweise saure
Reaction.

Beim Umschütteln trübe Emulsion, die beim Erwärmen auf 37° C. in einigen Stunden nahezu und in 24 Stunden vollständig verschwindet, so dass eine klare Lösung vorliegt.

Ich wandte mich nunmehr zur Untersuchung der Palmitinsäure und Stearinsäure.

Da ich gefunden hatte, dass die Oelsäure sich in neutraler, schwach saurer und besonders in durch Soda alkalisch gemachter Galle so reichlich und leicht löst, und da für Caprylsäure dasselbe zu gelten schien, wäre zu erwarten gewesen, dass die Stearinsäure und Palmitinsäure sich ähnlich verhalten würden. Das war aber durchaus nicht der Fall; es traten vielmehr nicht bloss mit Rücksicht auf die Löslichkeit, sondern auch Verseifungsfähigkeit ungewöhnlich bedeutende Unterschiede auf.

Versuch 13.

Da nach Moore und Rockwood 100 ccm Galle weniger als 0,5 g Stearinsäure lösen, stellte ich folgenden Versuch an: Im Kölbchen werden abgewogen 0,541 g Stearinsäure, 200 ccm sehr schwach angesäuertes frischer Ochsen-galle hinzugefügt und 24 Stunden bei 37° C. erwärmt. Anscheinend hat sich gar nichts von den Krystallen gelöst, die in der oberen Schicht der Mischung schwimmen.

Da also noch nicht 0,270 g Stearinsäure gelöst wurden, wog ich 0,1525 g Palmitinsäure ab, fügte 200 ccm frische, schwach angesäuerte Galle zu und erwärmte 24 Stunden auf 37° C. Scheinbar hat sich abermals nichts gelöst. Also 100 ccm schwach saure Galle lösten noch nicht 0,076 g Palmitinsäure.

Da es hiernach schien, als ob die festen Fettsäuren in schwach saurer Galle kaum löslich seien, stellte ich noch folgenden Versuch an:

Nachdem ich einige Milligramme Stearinsäure in einem Kölbchen über der Flamme flüssig gemacht, 30 ccm sehr schwach mit ClH angesäuerte Ochsen-galle hinzugegossen und geschüttelt hatte, erschienen alsbald zarte Krystallfitter der Fettsäure, die auch bei Erwärmung auf 37° C. nicht verschwanden.

Weil Moore und Rockwood angeben, dass 100 g Ochsen-galle weniger als 0,5 g Stearinsäure oder Palmitinsäure lösen, während es sich bei meinem soeben beschriebenen Versuche nur um gelöste Spuren handeln kann, wiederholte ich den Versuch mit

frischer Galle, die nicht neutralisirt oder angesäuert worden war. Denn die frische alkalische Galle ermöglicht die Entstehung von Seifen und könnte desshalb stärker lösend auf Stearinsäure wirken als neutrale oder angesäuerte Galle.

Ich wog 0,1 g Stearinsäure im Kölbchen genau ab, goss 100 ccm frische alkalische Galle zu, schüttelte und erwärmte 24 Stunden auf 37° C. Dem Anscheine nach schwimmt auf der Oberfläche die ganze zugesetzte Menge der Fettsäure noch. Wenige Krystallflitter, die sich gelb gefärbt haben, sind auch im Inneren der Flüssigkeit zu sehen. Am Boden finden sich keine Flitter. Die Senkung unter die Oberfläche erkläre ich mir aus der starken Imbibition mit Farbstoff, der das specifische Gewicht der Krystalle gesteigert hat.

Ich habe ganz genau denselben Versuch mit 0,1 g Palmitinsäure angestellt, welche ich mit 100 ccm frischer alkalischer Galle 24 Stunden bis 37° C. erwärmte. Ich erhielt genau dasselbe negative Ergebniss wie mit der Stearinsäure.

Wenn Galle die festen Fettsäuren löst, so kann es sich nur um Spuren handeln, die zur Erklärung der Fettresorption nicht von Bedeutung sind.

B. Moore und D. P. Rockwood¹⁾ geben an, dass die Galle weniger als 0,5% Palmitin- oder Stearinsäure löse. Ich muss diesen Werth also auf weniger als 0,1% herabsetzen.

Es musste demgemäss meine Aufgabe sein, zu prüfen, ob die stets bei der natürlichen Ernährung neben den festen Fettsäuren im Dünndarm gleichzeitig vorhandene Oelsäure zur Lösung der Palmitinsäure und Stearinsäure in der Galle beizutragen vermag.

Versuch 14.

In einem 200 ccm-Kölbchen wurden 0,040 g Stearinsäure abgewogen und 5 ccm Oelsäure hinzugegeben. Dann wurde erwärmt, bis die Stearinsäure in der Oelsäure sich vollkommen gelöst hatte. Frische, schwach angesäuerte Ochsen-galle wurde dann bis in den Hals des Kölbchens eingefüllt und bei 37° C. erwärmt. Schnell ist Alles gelöst. Allmählig füge ich immer mehr Oelsäure zu und gelange so zu nahezu 10 ccm Oelsäure, die ausser den 0,040 g Stearinsäure vollkommen gelöst wurden.

1) Proceed. Roy. Soc. London vol. 60 p. 439.

Das Ergebniss wäre also:

100 ccm Galle lösten 5 ccm Oelsäure + 0,020 g Stearinsäure.

Versuch 15.

Im Kölbchen werden 0,165 g Stearinsäure abgewogen, 5 ccm Oelsäure hinzugegeben und erwärmt, bis die Stearinsäure sich in der Oelsäure vollkommen gelöst hatte. Es werden 150 ccm frische, schwach mit ClH angesäuerte Ochsen-galle hinzugefügt und geschüttelt. Sehr schnell ist vollkommene Lösung eingetreten, die auch bleibt, als ich 24 Stunden lang auf 37° C. erwärmte. Ich hatte die Mischung immer in eine geeignete Flasche mit engem Halse gebracht, so zwar, dass die Flüssigkeit bis in den Hals reichte. Ist dann fein vertheiltes Fett da, so steigt es langsam zur Oberfläche, und man erkennt an der hier auftretenden weisslichen Schicht, dass eine vollkommene Lösung nicht stattgefunden hat, während die klare Durchsichtigkeit der im Hals stehenden Flüssigkeit die stattgehabte Lösung bezeugt.

Dieser Versuch ergibt also:

100 ccm Galle (schwach sauer) lösten 0,110 g Stearinsäure + 2,7 g Oelsäure.

Versuch 16.

Abgewogen im 200 ccm-Kölbchen 0,515 g Stearinsäure. Hinzugegeben 10 ccm Oelsäure, erwärmt bis zur vollkommenen Lösung der Stearinsäure, dann mit schwach angesauerter Galle aufgefüllt und bei 37° C. 24 Stunden erwärmt. Im Hals des Kölbchens ist eine allerdings kleine Schicht einer sehr feinen Emulsion, obwohl vielfach geschüttelt worden war. Ergebniss:

100 ccm schwach saure Galle haben nicht ganz gelöst 0,257 g Stearinsäure + 5 ccm Oelsäure.

Versuch 17.

Es werden im 300 ccm-Kölbchen abgewogen 0,5 g Stearinsäure, 15 ccm Oelsäure hinzugegeben, erwärmt bis zur Lösung der Stearinsäure, aufgefüllt mit schwach angesauerter Galle bis in den Hals des Kölbchens und 24 Stunden auf 37° C. erwärmt. Es hat keine vollständige Lösung stattgefunden. Denn die oberen Schichten der Mischung enthalten eine allerdings geringe Menge von Emulsion. Demnach:

100 ccm Galle lösten nicht ganz 5 ccm Oelsäure + 0,166 g Stearinsäure.

Das Ergebniss der angeführten Versuche ist also:

Schwach saure Galle löst kleine Mengen von Stearinsäure oder Palmitinsäure allerdings auf, wenn sie vorher durch Oelsäure in Lösung gebracht worden sind.

Weil sich der in den Dünndarm ergossenen alkalischen Galle bei der Verdauung und Resorption des Fettes fortwährend der durch kohlenensaures Natron alkalische Bauchspeichel und Darmsaft beimengt, bleibt uns die Aufgabe, die Lösungskraft der mit Sodalösung gemischten Galle für Fettsäuren festzustellen.

Versuch 18.

50 ccm filtrirte, aber nicht neutralisirte, also alkalische, ganz frische Ochsgalle,

190 ccm Sodalösung von 1% (statt 197,5 ccm),

5 g Palmitinsäure,

5 g Oelsäure.

Um 12 Uhr begonnen mit Erwärmung auf 37° C. Um 7 Uhr Abends befindet sich ein ungeheurer Niederschlag am Boden des Kolbens; der Niederschlag nimmt ungefähr die untere Hälfte der ganzen Flüssigkeit ein; er besteht aus Flocken und einem grobkörnigen Pulver und ist schneeweiss. —

Auf der Oberfläche befindet sich eine mässige Schicht weisser Krümel und Flöckchen. Sonst ist die Flüssigkeit ziemlich klar. —

Am anderen Morgen hat sich die obere Schicht verringert; die untere am Boden ist etwas geschrumpft. Die Flüssigkeit erscheint trüb.

Im grossen Trockenschrank wird nun nach mehrmaliger Filtration durch das Papier „Blauband Nr. 589“ von Schleicher und Schüll ein klares Filtrat von 50 ccm erhalten, das mit Aether ausgeschüttelt wird und liefert:

0,723 g.

Folglich enthält die ganze Mischung:

3,615 g rohe Fettsäure,

geht ab 0,029 g präexistirender Aetherextract,

3,586 g gelöste Fettsäure.

100 cem Galle haben also gelöst:

7,172 g Fettsäuren.

Es war nun vom höchsten Interesse, zu prüfen, woraus die mächtigen weissen Niederschläge bestehen, welche sich aus der Gallenmischung abscheiden, nachdem das Gemenge von Oelsäure und Palmitinsäure hinzugefügt worden ist.

Durch besondere Versuche habe ich mich überzeugt, dass gewöhnliche filtrirte alkalische oder schwach saure Galle bei Erwärmung auf 37° C. in 24 Stunden nur Spuren eines feinen Staubes absetzt. Das ändert sich auch wenig, wenn der Galle, wie bei diesen Versuchen, die entsprechende Sodalösung zugefügt wird. Solange ich mit der Oelsäure arbeitete, habe ich nichts von den gewaltigen Niederschlägen wahrgenommen, die erst nach Anwendung der festen Fettsäure erscheinen.

Hat man der frischen Galle Soda und das Gemenge von Oelsäure und Palmitinsäure zugefügt, so erhält man beim Umschütteln eine weisse Emulsion, aus der rasch grobe Flocken weisser Krystalle zur Oberfläche steigen, wenn man auch vorher die Oelsäure und Palmitinsäure durch Erwärmen in ein flüssiges Oel verwandelt hatte. Alsbald vollzieht sich ein merkwürdiger Vorgang: denn aus der an der Oberfläche schwimmenden Schicht der fetten Säuren lösen sich Theile los und sinken rasch zu Boden. Bald ist so ein gewaltiger Satz am Boden entstanden. Es ist klar, dass die sinkenden Flocken keine Fettsäuren sein können. Was sie sind, ergibt sich leicht.

Der abfiltrirte und mit Aether wohlgewaschene Niederschlag wird vom Filter in eine Flasche gebracht und mit viel Aether tüchtig ausgeschüttelt. Dann wird filtrirt, der Niederschlag vom Filter auf Filtrirpapier gebracht und ausgebreitet. Er schrumpft stark und schnell zu kleineren, schneeweissen, sehr leichten Bröckchen, die sich mit dem Glasstab zu einem Pulver zerdrücken lassen. Bei schärferem Trocknen unter 100° C. werden die Bröckchen gelblich.

Sie lösen sich in heissem Wasser zu einer schwach opalisirenden Flüssigkeit; ebenso sind sie in Alkohol löslich, nicht in Aether. Versetzt man die wässrige Lösung mit ein wenig Salzsäure oder Schwefelsäure, so scheiden sich reichliche weisse Flocken aus. Schüttelt man diese Mischung mit Aether, so nimmt dieselbe die Flocken auf, während die wässrige Flüssigkeit klar geworden und ihre Opalescenz fast ganz verloren hat. —

Die Substanz der weissen Bröckchen verbrennt auf dem Platinblech und erzeugt einen Geruch nach ranzigem Oel.

Sie hinterlässt dann eine alkalische Asche, die mit verdünnter Salzsäure mächtig aufbraust. —

In Erwägung, dass nach allen bisherigen Versuchen diese Substanz nur aus der Gallenmischung sich abscheidet, wenn ihr Palmitinsäure und Soda zugesetzt worden sind, muss man es für fast sicher halten, dass sie eine Seife der Palmitinsäure ist. —

Zur Bestätigung dieser Schlussfolgerung werden 1,581 g der getrockneten Substanz in der Platinschale vorsichtig und langsam verascht.

Wäre die Substanz das reine Natronsalz der Palmitinsäure, so müsste sie 0,301 g Natriumcarbonat als Asche liefern. Also

Berechnet . . .	0,301 g Asche
Gefunden . . .	0,293 g „

Die Asche löste sich leicht in destillirtem Wasser mit Hinterlassung einiger Kohlestäubchen. Vorsichtig nach Filtration in der Platinschale abgedampft und geglüht, erhalte ich genau wieder 0,291 g Asche.

Die abermals in Wasser gelöste Asche reagirt alkalisch, braust mit verdünnter Salzsäure stark auf. Mit NO_3H und NO_3Ag ist kaum eine Trübung zu bemerken, ebenso wenig mit ClH und Cl_2Ba ; ebenso fällt die Phosphorsäure-Reaction ganz negativ aus. — Dahingegen ist eben eine Spur Kalk nachzuweisen. — Eine grössere Menge des wässrigen Auszuges wird eingeengt, mit Salzsäure, Spiritus und Platinchlorid auf Kalium geprüft, ohne eine Spur von Reaction.

Die Asche besteht also fast nur aus Natriumcarbonat, und der in der Galle entstandene Niederschlag war Natriumpalmitat. Leider versäumte ich den Schmelzpunkt der aus der Seife abgeschiedenen Palmitinsäure zu bestimmen, habe dies aber bei den Versuchen nachgeholt, die ich mit der Stearinsäure angestellt und bald beschreiben werde.

Der in der Gallenmischung entstandene Niederschlag, der fast nur aus Natriumpalmitat bestand, kann nicht anders erklärt werden, als dass eine kräftige Seifenbildung stattgefunden hat, die schnell zu einer Sättigung der Flüssigkeit mit Natriumpalmitat führte. Denn diese Seife ist sehr wenig in Wasser, etwas besser, aber auch nicht reichlich in Galle löslich. In neuerer Zeit ist diese Thatsache durch eine Untersuchung genauer festgestellt worden, die von Benjamin Moore

und William H. Parker¹⁾ ausgeführt worden ist. Zur besseren Begründung der Thatsache und Bequemlichkeit des Lesers theile ich die werthvolle Tabelle der beiden englischen Forscher mit:

Es lösen sich in 100 Theilen von			
destillirtem Wasser	Lösung von Cholata ²⁾	Lösung von Cholata + Lecithin ²⁾	
weniger als 0,1	0,5	4,0	Oelsäure
weniger als 0,1	0,1	0,6	Palmitinsäure
weniger als 0,1	weniger als 0,1	0,2	Stearinsäure
5,0	7,6	11,6	Natriumoleat
0,2	1,0	2,4	Natriumpalmitat
0,1	0,2	0,7	Natriumstearat
—	0,2	1,4	Calciumoleat
—	weniger als 0,1	0,9	Calciumpalmitat
—	weniger als 0,1	0,4	Calciumstearat
—	3,2	8,2	Magnesiumoleat
—	0,2	1,2	Magnesiumpalmitat
—	weniger als 0,1	1,0	Magnesiumstearat
—	7,0	—	Lecithin
—	0,1	0,15	Cholesterin

Diese Tabelle macht sofort klar, wesshalb ich bei der Verseifung der Oelsäure in der Gallenmischung keine Niederschläge beobachtete, und wesshalb sie bei der Verseifung von Palmitinsäure so massenhaft auftreten. Denn die Palmitinsäure und ihr Natronsalz werden von der Oelsäure an Löslichkeit um das Vielfache übertroffen.

Bei dem hier besprochenen Versuche bleibt noch die wichtige Aufgabe zu lösen, wieviel von der angewandten Palmitinsäure durch die Gallenmischung verwerthet worden ist. Wenn ein klares Filtrat zu erhalten war, wie es hier der Fall gewesen ist, dann müssen die freien, ungelösten Fettsäuren auf dem Filter bleiben. Nachdem gut abgetropft war, wurde das ganze Filter in Aether gebracht und ausgeschüttelt. Die Seifen blieben ungelöst. Nachdem das Unlösliche sich gut abgesetzt hatte, wurde die obere Schicht des klaren Aethers in ein 100 ccm-Kölbchen bis zur Marke gefüllt, verdunstet und

1) Proceedings Royal Soc. London vol. 68 p. 64—76. — Siehe auch Chem. Centralblatt 1901 N. 17 S. 959.

2) Die lösenden Flüssigkeiten enthielten entweder nur 5% Cholate oder 5% Cholate + 1% Lecithin.

0,7475 g Palmitinsäurekrystalle erhalten. Unter Beachtung des Gesamtvolums des Aethers ergibt sich als unverändert wiedergefundene Fettsäure

2,3770 g.

Der Werth ist zu unserem Schaden — denn er ist Subtrahend — zu gross, weil ja das den Niederschlag tragende nasse Filter noch gelöste Palmitinsäure und Oelsäure enthielt. Sieht man hiervon ab, so ergibt sich:

angewandt	10,000 g Oelsäure und Palmitinsäure,
nicht verwerthet	<u>2,377 g Fettsäure,</u>
in wasserlösliche Stoffe verwandelt . . .	7,623 g Fettsäure.

Also, weil dies durch 50 ccm Galle bewirkt war, so folgt:

100 ccm Galle verwerthen . . 15,246 g Fettsäuren.

Nun hatten wir ferner gefunden, dass als freie Fettsäuren, d. h. unmittelbar mit Aether ausschüttelbar, gelöst waren nach dem Verhältniss:

100 ccm Galle	7,172 g als solche gelöste Fettsäuren,
ferner	<u>15,246 g gelöste und verseifte Fettsäuren,</u>
also	8,074 g verseifte Fettsäuren.

Also 76,2% der angewandten Fettsäuren sind in wasserlösliche Stoffe verwandelt.

Vergleicht man diesen Versuch mit den früheren, in denen nur Oelsäure angewandt wurde, ergibt sich ein ungeheurer Unterschied mit Rücksicht auf die Verseifung. Denn während von der Oelsäure nur ein kleiner Bruchtheil verseift wurde, ist jetzt die verseifte Menge der Fettsäuren grösser als die gelöste.

Die in physiologischer Beziehung wichtigste Erscheinung besteht aber in der ausserordentlich mächtigen Wirkung, welche die Galle bei Gegenwart von Soda auf die Palmitinsäure ausübte, indem sie daraus wasserlösliche Stoffe erzeugte. Ich werde auf diesen bedeutamen Punkt später nochmals zurückkommen.

Versuch 19.

Der jetzt zu beschreibende Versuch ist eine Wiederholung des vorigen Versuches 18, mit dem einzigen Unterschied, dass statt der Sodalösung ein gleiches Volum Wasser angewandt wurde. Versuch 18 und Versuch 19 sind an demselben Tag mit derselben Galle angestellt. Also:

50 ccm Galle,
 190 ccm Wasser,
 5 g Palmitinsäure,
 5 g Oelsäure.

Die Mischung wird 19 Stunden bei 37° C. erwärmt. Trotz wiederholten Umschüttelns bildet sich diesmal kein Niederschlag am Boden aus. Damit ist auch bewiesen, dass die zugesetzte Soda bei der Bildung des Niederschlages theilhaftig ist. Da wir durch den vorigen Versuch 18 wissen, dass der Niederschlag die Natronseife der Palmitinsäure ist, versteht sich das Ergebniss dieses Versuches 19 leicht. Die in der Galle selbst enthaltenen Natronsalze, welche wenigstens zum Theil auch zur Seifenbildung herangezogen werden, sind also nicht in hinreichender Menge vorhanden, um eine Uebersättigung der Flüssigkeit mit Seife hervorzubringen.

Bei dieser Mischung fand sich also kein Bodensatz, wohl aber eine ungefähr 1 cm hohe, weisse Schicht auf der Oberfläche der Flüssigkeit. Darunter erschien eine weisslich-grünliche Emulsion.

Nach 19 Stunden wird bei 40° C. durch ein Schnellfilter gegossen. Das Filtrat ist klar, durchsichtig und fast ohne Opalescenz.

50 ccm des Filtrates werden mit Aether ausgeschüttelt und liefern 0,196 g Aetherextract; folglich beträgt der Gesamtwert der gelösten rohen Fettsäuren 0,9800 g
 hiervon ab der präformirte Aetherextract 0,0293 „
 Also gelöste Fettsäuren 0,9509 g

100 ccm Galle würden gelöst haben nur 1,9014 g.

Die auf dem Filter befindlichen ungelösten Massen werden nun mit Aether ausgeschüttelt. Es wurden erhalten 9,29019 g Aetherextract. Der Werth muss ein wenig zu gross sein, weil die auf dem Filter befindlichen ungelösten Massen noch mit ein wenig gelöster Fettsäure verunreinigt waren. Es ergibt sich demnach:

Wiedergefunden ungelöste Fettsäuren. 9,2902 g
 „ „ gelöste Fettsäuren 0,9507 „
 Summe 10,2409 g

Da nur 10 g Fettsäuren angewandt wurden, sind aus oben angegebenem Grunde zu viel gefunden 0,2408 g Fettsäure. Wenn eine Verseifung stattgefunden hat, so liegt sie in den unvermeidlichen Beobachtungsfehlern verborgen.

Die Abwesenheit der Soda hat also eine bedeutende Störung der Arbeit der Galle bedingt.

Denn während bei dem vorigen Versuch 19 (Anwesenheit von Soda) von den angewandten Fettsäuren 35,9 % als solche gelöst wurden, ist diesmal dieser Werth auf 9,5 % gesunken.

Während bei dem vorigen Versuch 19 40,4 % der Fettsäuren verseift wurden, ist diesmal die Verseifung nicht mit Sicherheit zu beweisen.

Versuch 20.

Nunmehr soll der Versuch 19 wiederholt werden, mit der Abänderung, dass statt Palmitinsäure in Anwendung kommt ein gleiches Gewicht Stearinsäure. Die zu dem Versuche 20 gebrauchte Galle ist dieselbe, welche zu Versuch 18 und 19 benutzt wurde.

5 g Stearinsäure }
5 g Oleinsäure } im Kölbchen geschmolzen.

Zu dem entstandenen Oel wird gegossen:

50 ccm Galle (alkalisch),

190 ccm Sodalösung von 1 %.

Die entstandene Emulsion wird 19 Stunden auf 37° C. erwärmt.

Geradeso wie bei Versuch 18 mit Palmitinsäure hat sich eine obere Schicht, die aus weissen Flocken besteht, gebildet, sowie ein am Boden befindlicher mächtiger schneeweisser Satz. Im grossen Trockenschrank werden bei 40° C. 50 ccm klar abfiltrirt, um mit Aether ausgeschüttelt zu werden. Dann wurden 30 ccm desselben klaren Filtrates mit Salzsäure angesäuert und ebenfalls mit Aether umgeschüttelt. Die Differenz der so erhaltenen Werthe musste ergeben, wieviel Fettsäure als solche und wieviel als Seife gelöst war.

Die angesäuerte Probe (30 ccm) ergab 0,723 g Aetherextract
Folglich enthielt die ganze Mischung (250 ccm) 6,025 „ „
ab praeformirt in 50 ccm angesäuerte Galle 0,069 „ „
5,956 g Fettsäuren.

Die nicht angesäuerten 50 ccm Filtrat liefern:

0,933 g Aetherextract.

In der gesammten Mischung von 250 ccm sind also enthalten:

gelöst 4,665 Aetherextract
ab hiervon der in der alkalischen Galle
praeformirte Aetherextract . . 0,029 „ „
4,636 Fettsäuren (gelöste).

Also:

Fettsäuren gelöst als solche + gelöste	}	5,956 g,
Fettsäuren als Seifen		
Fettsäuren als solche gelöst		4,636 "
Fettsäure in Seifen		<u>1,320 g.</u>

Folglich würden 100 ccm Galle + Soda lösen:

2,640 Fettsäuren in Seifen.

Es ist aber von Interesse, noch zu wissen, wie gross der gesammte Betrag der gebildeten Seife ist. Die auf dem Filter gebliebenen ungelösten Massen werden mit Aether ausgeschüttelt. Es werden erhalten 2,706 g Fettsäuren. Der Werth ist aus bereits angegebenen Gründen ein wenig zu gross.

Gesamtmenge der angewandten Fettsäuren 10,000 g

Nicht verwerthete Fettsäuren (weder gelöst noch verseift) 2,706 "

In wasserlösliche Form übergeführte Fettsäuren 7,294 g

Da dies durch 50 ccm Galle + Soda erzielt wurde, er giebt sich, dass 100 ccm Galle in wasserlösliche Form überführen:

14,588 g Fettsäuren.

Dieser Werth ist innerhalb der Fehlergrenzen derselbe, den wir in Versuch 18 erhielten, wo statt der Stearinsäure die Palmitinsäure in Anwendung kam.

Weil bei diesem Versuche die gelösten und nicht gelösten Seifen gesondert bestimmt wurden, ergibt sich noch folgende Uebersicht:

100 ccm Galle + Soda haben gelöst als solche . . . 9,272 g Fettsäuren

100 " " + " " " in Seifen . . . 2,640 " "

100 " " + " liefern ungelösten Seifen 2,676 " "

Durch Galle + Soda verarbeitet: Summa 14,588 g Fettsäuren.

Ich wünsche endlich bei diesem Versuche, den strengeren Beweis zu erbringen, dass die während der Erwärmung der Gallenmischung auftretenden mächtigen Niederschläge nichts weiter sind als

Natriumstearat.

Die abfiltrirte, mit Aether erschöpfte, getrocknete, schneeweisse, wegen Durchlässigkeit des Filters nicht vollständig erhaltene Seifenmasse wog:

2,0113 g.

Hiervon 0,876 g in der Platinschale verascht liefern:

Asche 0,1545 gefunden,

Asche 0,1517 berechnet.

Die Uebereinstimmung in Beobachtung und Rechnung ist befriedigend.

Die Asche wird mit Wasser ausgezogen, filtrirt, nochmals verdunstet und gegläht. Wieder erhalten:

0,1538 g Wasserextract der Asche.

Also ist fast die ganze Asche in Wasser löslich.

Auf dem Filter war eine Spur grauen Staubes geblieben. Ich giesse verdünnte Salzsäure auf das Filter. Das Filtrat gibt eine Spur von Kalkreaction, die aber unzweifelhaft ist. —

Der Wasserauszug der Asche braust mit verdünnter Salzsäure mächtig auf, gibt keine Reaction auf Kali, Kalk, Magnesia, Chlor, Schwefelsäure, Phosphorsäure.

Die Asche ist also sicher fast reines Natriumcarbonat mit einer Spur von Kalk. —

Ich nehme nun 1,1353 g derselben Seife, löse sie in heissem Wasser im Kölbchen, zersetze mit Salzsäure und sehe, dass sich reichliche weisse Flocken ausscheiden, die offenbar Stearinsäure sind. Ich schüttele mit Aether aus, erhalte nach Verdunsten weisse, perlmutterglänzende Krystalle. Ich bestimme den Schmelzpunkt und finde, dass die Substanz bei 68° C. zu schmelzen anfängt und bei 70,5° C. ganz durchsichtig und flüssig geworden ist. Es ist also sicher, dass der in der Gallenmischung nach Zusatz fester Fettsäuren und Soda entstehende Niederschlag aus den Natronseifen dieser Fettsäuren besteht.

Versuch 21.

Auch zur Ergänzung von Versuch 20 wiederholte ich die bei demselben befolgte Anordnung mit der Abänderung, dass statt 190 ccm Sodalösung nur 190 ccm Wasser in Anwendung gezogen wurden. Also:

5 g Stearinsäure	} bis zum Flüssigwerden im Kölbchen erwärmt,
5 „ Oelsäure	
50 ccm Galle (dieselbe wie bisher),	
190 „ Wasser	
14 Stunden erwärmt bei 37° C.	

Oben schwimmt die Schicht weisser Flocken; kein Bodensatz hat sich gebildet.

Filtration bei 40° C. liefert ein klares Filtrat.

50 ccm Filtrat geben . . . 0,189 g Aetherextract

Im Ganzen also 0,9450 „

ab präformirter Extract . . 0,0293 „

0,9157 g gelöste Fettsäuren.

Der Aetherauszug der auf dem Filter befindlichen ungelösten Massen liefert (etwas zu gross):

$$\begin{array}{r} 9,4488 \text{ g ungelöste Fettsäure,} \\ 0,9157 \text{ „ gelöste Fettsäure,} \\ \hline 10,3645 \text{ g wieder gefunden.} \end{array}$$

Abermals ist die Seifenbildung so gering, dass sie durch die Beobachtungsfehler verdeckt wird.

Versuch 22.

Es war noch wünschenswerth, einen Einblick zu gewinnen in die Bedeutung, welche der Galle und Oelsäure bei der Verseifung der Palmitinsäure und Stearinsäure zukommt. Ich machte deshalb mit derselben frischen, alkalischen, filtrirten Ochsen-galle gleichzeitig folgende vier Versuche:

I.	II.
5 g Stearinsäure,	5 g Stearinsäure,
0,0 g Oelsäure,	5 g Oelsäure,
190 ccm Sodalösung von 1%,	190 ccm Sodalösung von 1%,
50 ccm Wasser.	50 ccm Wasser.
III.	IV.
5 g Stearinsäure,	5 g Stearinsäure,
0,0 g Oelsäure,	5 g Oelsäure,
190 ccm Sodalösung von 1%,	190 ccm Sodalösung von 1%,
50 ccm Galle.	50 ccm Galle.

Jede Mischung befand sich in einem 300 ccm-Kölbchen. Alle 4 Kölbchen waren wohl zugestöpselt in ein Bad von 38° C. eingesenkt. Schon nach einer Stunde war ein sehr grosser Unterschied vorhanden, der fortwährend zunahm und Folgendes ergab:

In Flasche IV hatte sich nach 7 Stunden ein ungeheurer, dichter Niederschlag von weisser Farbe gebildet, der ungefähr $\frac{1}{4}$ des Volums der ganzen Flüssigkeit am Boden der Gefässes ausmachte. Das Gesamtvolum betrug ja annähernd 250 ccm.

In der obersten Schicht der Flüssigkeit befand sich eine aus vielen weissen Flocken und Klümpchen bestehende Schicht, die unzweifelhaft wesentlich aus Fettsäure bestand. Zwischen der oberen weissen und der unteren weissen Schicht zeigte sich die durch die Galle grünlich gefärbte, schwach getrübe Flüssigkeit, in der einige wenige weisse Flöckchen und Klümpchen schwammen.

Da ich bewiesen habe, dass die untere Schicht aus Natriumstearat besteht, so folgt, dass eine sehr kräftige Verseifung der Stearinsäure stattgefunden hatte.

In Folge des Vorschreitens dieses Vorganges nahm die oben schwimmende Schicht an Fettsäuren fortwährend ab, die untere entsprechend zu. Nach 2×24 Stunden schwammen oben nur noch ein paar Flöckchen, die sicher noch nicht 0,1 g wogen.

Nach 4×24 Stunden war keine Spur eines Flöckchens mehr in der ganz klaren, schwach gelblichen Flüssigkeit zu sehen. Der ungeheure weisse Niederschlag am Boden nahm ungefähr $\frac{1}{3}$ des Volums der Flüssigkeit ein. Dieser Niederschlag ist äusserst leicht aufrüttelbar und besteht aus einem unendlich feinen Staub, der durch die meisten Filter geht und sie allmählig immer undurchlässiger macht, wesshalb es schwer ist, denselben ohne Verlust abzufiltriren. Ich habe oben streng bewiesen, dass der mit Aether gewaschene Niederschlag

Natriumstearat

ist.

Dabei ist allerdings zu bedenken, dass ich den Niederschlag immer erst untersuchte, nachdem ich ihn durch Waschen mit Aether von anhängenden Fettsäuren befreit hatte. Demnach bleibt die Frage offen, ob bei der Verseifung der ungelösten Fettsäuren eine Substanz entsteht, die mehr oder weniger noch nicht verseifte Fettsäuren mechanisch einschliesst. Da bei dem hier beschriebenen Versuche der Schein dafür sprach, dass alle ungelösten Fettsäuren in Seifen übergeführt seien, filtrirte ich den mächtigen Niederschlag ab, presste ab und bestimmte, ob er grössere Mengen Stearinsäure an Aether abgeben würde. Dies war der Fall, und die Menge der ausgezogenen Stearinsäure war so gross, dass sie unmöglich von der geringen Flüssigkeitsmenge abgeleitet werden konnte, die sich noch in dem ausgepressten Seifenbrei befinden mochte.

Wenden wir uns zu Flasche III, welche nach 7 Stunden noch keine Spur eines weissen Niederschlages darbot, also zu einer Zeit, wo der gewaltige Niederschlag in der Flasche IV bereits ausgebildet war. Fragt man nach der Ursache der so grossen Verschiedenheit, so ergibt sich, dass die zwei Mischungen sich nur dadurch unterscheiden, dass in Flasche III die Oelsäure fehlte, welche in Flasche IV vorhanden war.

Im Laufe von 24 Stunden erschien aber auch in III eine untere

Seifenschicht; sie blieb immer viel geringer als die auf der Oberfläche noch massenhaft vorhandene Schicht der Fettsäuren. Selbst als nach mehreren Tagen alle Fettsäuren in IV von der Oberfläche verschwunden waren, übertraf an Massenhaftigkeit die in III befindliche obere Schicht der Fettsäuren die am Boden lagernde der Seifen bei Weitem.

Die Versuche 3 und 4 beweisen, dass die Verseifung der Stearinsäure und Palmitinsäure durch Galle in ganz ausserordentlicher Weise gefördert wird, wenn neben den festen Fettsäuren auch Oelsäure vorhanden ist.

Verständlich wird diese Thatsache, wenn man erwägt, dass nach meinen oben mitgetheilten Ermittlungen die Lösung der Stearinsäure und Palmitinsäure in Galle durch die Gegenwart von Oelsäure erheblich gesteigert wird.

Der bedeutende Widerstand, den die Oelsäure der Verseifung durch Galle entgegensetzt und welcher mich im Anfange so sehr in Erstaunen setzte, erhält jetzt eine tiefe Bedeutung. Denn die freie Oelsäure ist nöthig, um die festen Fettsäuren der Verseifung zugänglich zu machen.

Vergleichen wir nunmehr das Ergebniss von Flasche I und II. Sie unterscheiden sich von III und IV nur dadurch, dass die Galle fehlt, welche durch ein gleiches Volum Wasser ersetzt wurde. Der Unterschied von I und II gegen III und IV besteht zuerst darin, dass selbst nach Verlauf von 24 Stunden kein Bodensatz vorhanden ist. Das beweist, dass ohne Galle die Verseifung der Stearinsäure entweder fehlt oder doch in auffallend geringerem Grade sich geltend machen konnte.

Vergleiche man hierauf I und II unter einander: sie unterscheiden sich dadurch, dass in I die Oelsäure fehlt, welche in II vorhanden ist. In I schwimmt die Stearinsäure in dichter Schicht auf der Oberfläche, und unter ihr ist eine ganz durchsichtige, kaum getrübe Flüssigkeit, in der keine Flocken zu sehen sind. Da nach Moore und Rockwood die Löslichkeit der Natronsalze der Stearinsäure in Wasser so ausserordentlich klein ist und nur 0,1% beträgt, so müsste ein Niederschlag am Boden der Flasche I bemerkbar geworden sein, wenn eine irgend erhebliche Verseifung stattgefunden

hätte. Es war aber nicht einmal ein Anzeichen von Verseifung vorhanden, das sich durch Senkung einiger Flocken der Stearinsäure kundgegeben haben würde. Ich machte die Versuche immer so, dass ich erst die Stearinsäure in das Kölbchen brachte, dann über der Flamme erwärmte, bis ich ein flüssiges Oel erhielt, zu dem ich dann die kalte Sodalösung goss und so lange schüttelte, bis die an der Wand klebende Stearinsäure sich wieder losgelöst und als Flocken in der Flüssigkeit vertheilt hatte.

(Es ist aber nothwendig, zu bemerken, dass ein ganz anderes Ergebniss zu Tage tritt, wenn man zu der geschmolzenen Stearinsäure die äquivalente Sodalösung giesst, nachdem man letztere auch auf circa 90° C. erhitzt hat. Schnell gesteht beim Erkalten die Flüssigkeit zu einem steifen Seifenleim.)

Der Inhalt von Flasche II ist stark milchig getrübt und überall von zahlreichen Klümpchen und Flocken durchsetzt, die sich allerdings in um so grösserer Menge vorfinden, je oberflächlicher die Flüssigkeitsschicht ist. Auf dem Boden befinden sich aber nach 24 Stunden auch einige wenige Klümpchen und Flocken.

Da Fettsäuren wie Stearinsäure oder Oelsäure immer, wenn sie in Wasser aufgeschwemmt werden, eine obere Schicht bilden, genau wie es in Flasche I der Fall war, so muss man annehmen, dass das Sinken der Fettsäureflocken nach abwärts dadurch bedingt ist, dass doch eine theilweise Verseifung der Flocken stattgefunden, welche ihr specifisches Gewicht erhöht hat. Wir gelangen also zu der Erkenntniss, dass auch ohne Galle die Verseifung von Stearinsäure durch die Gegenwart von Oelsäure gefördert wird.

Dass dem so sei, ergab sich nun dadurch, dass allmählig auf dem Boden von II ein weisser Niederschlag sich absetzte und fortwährend wuchs, während die auf der Oberfläche und dicht darunter schwimmenden Fettsäuren immer mehr abnahmen. Nach fünf Tagen war der Vorgang so weit vorgeschritten, dass die Verseifung nahezu vollendet schien; denn die schwimmenden Flocken waren fast ganz verschwunden, und an ihrer Stelle fand sich ein mächtiger Niederschlag am Boden. Es ist also dasselbe Ergebniss in II erreicht worden wie in IV. Nur vollzog sich die Verseifung in IV, d. h. bei Gegenwart von Galle, mehr als doppelt so schnell.

In Flasche I war nach fünf und sechs Tagen die erste Spur einer Verseifung zu beobachten.

Die Versuche in Flasche I und II beweisen, dass

Stearinsäure in verdünnter Sodalösung bei 37° C. bei Gegenwart von Oelsäure viel kräftiger und schneller als ohne diese verseift wird.

§ 4. Ueber die Unlöslichkeit des Neutralfettes in Galle.

Versuch 23.

Nachdem ich die mächtig lösende Wirkung gefunden hatte, welche die Galle bei Gegenwart von Soda auf die Fettsäuren ausübt, musste ich daran denken, dass Fettsäuren neutrale Fette zu lösen vermögen. Da nun viel Fettsäure bei den gedachten Versuchen in der Gallenmischung sich in Lösung befindet, so sollte man meinen, dass dieselbe auch neutrale Fette in Lösung überzuführen vermöchte. Gilt doch ganz Aehnliches für die Stearinsäure und Palmitinsäure, welche, an sich in Galle fast unlöslich, sofort, wenn auch nicht reichlich, in Lösung gehen, wenn Oelsäure gleichzeitig gelöst ist.

In ein Kölbchen wurden gebracht:

10 g Oelsäure,
1 ccm Olivenöl,
190 ccm Sodalösung von 1 %.

Es ist eine weisse Emulsion mit vielen weissen Flocken entstanden.

Nachdem 100 ccm Galle hinzugefügt waren, verschwindet beim Schütteln die Emulsion schnell fast ganz. Darauf bei 37° C. über Nacht erwärmt. Es ist eine obere Schicht einer feinsten Emulsion vorhanden, die bei wiederholtem Schütteln immer wieder erscheint.

Ich setze deshalb nochmals 100 ccm Galle zu, so dass jetzt bei Gegenwart von Soda auf 10 g Oelsäure 200 ccm Galle kommen, die mehr als ausreichen, um die Oelsäure zu lösen. Bei abermaliger Erwärmung der Mischung auf 37° C. erscheint aber doch wieder eine obere Schicht, in der sich eine Fettemulsion befindet, die sich durch grössere Fetttröpfchen auszeichnet.

Wenn dieser Versuch auch nicht ausschliesst, dass unter diesen Verhältnissen Neutralfett in Lösung ging, so ist dessen Menge doch eine so kleine, dass sie für die Erklärung der Fettresorption keine wesentliche Bedeutung beanspruchen könnte.

§ 5. Ueber die Zustände in Wasser gelöster Seifen.

Die heutige Lehre, welche sich wesentlich noch auf Chevreuil stützt, stellt den Satz auf, dass in Wasser gelöste neutrale Seife durch Zusatz von viel Wasser zersetzt werde — unter Abscheidung der sauren Salze der Fettsäure. Das Verständniss dieses Vorganges ist von Wichtigkeit für die Erklärung der physiologischen Fettresorption.

Ein sehr ähnliches Verhalten zeigen wässrige Lösungen von Mercurinitrat, welche ebenfalls durch Wasserzusatz zersetzt werden — unter Abscheidung basischer Salze. Die Erklärung dieses Vorganges, die ich schon vor langer Zeit¹⁾ gegeben habe, kann nicht zweifelhaft sein. Denn wenn man eine klare Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd in einer wohlverschlossenen Flasche aufbewahrt, so hält sie sich beliebig lange, und keine Niederschläge setzen sich ab. — Lässt man aber die Flasche geöffnet stehen, so entweicht fortwährend Salpetersäure, und es setzt sich allmählig ein gelbweisser Niederschlag von schwer löslichem basischem Salz ab. Hiermit ist bewiesen, dass das Neutralsalz sich auch ohne Wasserzusatz zersetzt, weil es fortwährend Salpetersäure verliert. In der Lösung muss also immer ein kleiner Betrag freier Salpetersäure sein. Da nun diese Abscheidung nicht stattfindet, wenn die Flasche verschlossen bleibt, also die Lösung keine Salpetersäure durch Abdunstung verlieren kann, so ist es klar, dass in diesem Falle Dissociation und Resociation gleich gross sind.

Sobald ich zu der klaren Lösung des Neutralsalzes Wasser giesse, muss der Procentgehalt der Lösung an freier Salpetersäure abnehmen. Es ist aber ein bestimmter Procentgehalt der freien Säure nöthig, damit hinreichend schnell die durch Dissociation bedingten Verluste der Moleküle wieder ausgeglichen werden können. Wo aus dem Neutralsalz ein Molekül Salpetersäure austritt, muss sofort ein anderes Molekül Salpetersäure den frei gewordenen Platz wieder einnehmen, so dass zur Entstehung von basischem Salz keine Zeit bleibt. Das ist nur möglich, wenn in der Lösung des Neutralsalzes etwas mehr Salpetersäure ist, als zur Bildung von Neutralsalz streng gefordert wird.

Der basisches Salz fällende Wasserzusatz beruht also nicht auf einer durch das Wasser bedingten Zersetzung des Neutralsalzes, sondern

1) Dieses Archiv Bd. 21 S. 280. 1880.

vielmehr in einer Beeinträchtigung der Resociation des auch ohne Wasserzusatz sich fortwährend zersetzenden Salzes.

Ich legte mir die Frage vor, ob die Fällung der Seifenlösungen durch viel Wasser auf ähnliche Ursachen zurückgeführt werden müsse.

Versuch 24.

Stearinsäure (Kahlbaum) vom Schmelzpunkt 69° C. wurde mit alkoholischer Kalilauge heiss verseift. Nach Verjagung des Alkohols löste ich in Wasser und fällte mit einer gesättigten Lösung von chemisch reinem Chlornatrium. Letzteres war auf folgendem Wege von mir dargestellt:

Eine gesättigte Lösung von käuflichem Kochsalz wurde filtrirt, mit Chlorwasserstoff gefällt, durch einen mit Glaswolle verstopften Trichter filtrirt; mit concentrirter Salzsäure gewaschen. Den Krystallbrei brachte ich in eine Porzellanschale, die auf einem Sandbad so lange erhitzt wurde, bis alle Salzsäure ausgetrieben war.

Um die durch das Aussalzen gewonnene Seife vom Kochsalz zu befreien, löste ich in siedendem Alkohol, der das Salz fast ungelöst lässt, filtrirte heiss und liess erkalten. Aus dem Filtrat schied sich die Seife ab. Nachdem dieses Verfahren drei Mal, zuletzt mit grossen Mengen absoluten Alkohols, wiederholt worden war, erwies sich das erhaltene Natriumstearat frei von Chlornatrium. — Denn die wässrige Lösung der Seife schied nach Hinzufügung von ein wenig Schwefelsäure weisse Flocken ab, von denen eine klare Flüssigkeit abfiltrirt wurde, die mit salpetersaurem Silber keine Trübung gab.

Die Seife wurde im Trockenschrank bis zu constantem Gewicht getrocknet. Ungefähr 1,1 g löste ich im Jenaer Kolben in 50 ccm vorher ausgekochtem Wasser, füllte auf 200 ccm Wasser auf, goss in ein grosses Becherglas und fügte allmählig immer neues Wasser hinzu, bis der entstandene Niederschlag nicht mehr zuzunehmen schien. Alles gebrauchte destillirte Wasser hatte ich in Kolben von Jenaer Glas durch längeres heftiges Kochen von seiner Kohlensäure befreit. Auf diese Weise waren schliesslich 3200 ccm Wasser in Anwendung gekommen. Der Niederschlag senkte sich in Wolken; doch sank er nicht ganz zu Boden. Auch wurde die Flüssigkeit in den oberen Schichten selbst nach einem Tage nicht klar, wenn auch hier weniger feiner weisser Staub schwamm.

Auffallend war nur, dass alsbald die freie Oberfläche mit einer Haut überzogen schien, in der grössere Flocken schwammen. Als

ich einige solche Flocken mit dem Glasstabe herausfischte und in ein Reagensglas brachte, um dann Aether darauf zu giessen, lösten sie sich sofort, und alle vorher vorhandene Trübung war verschwunden. Diese Flocken waren also keine Seife, sondern höchst wahrscheinlich Stearinsäure.

Ich filtrirte nun den erhaltenen Niederschlag ab, was sich schnell und leicht vollzog. Das Filtrat hatte in sehr dicker Schicht eine nur sehr geringe Opalescenz, hinterliess aber beim Verdunsten einen Rückstand, der an Aether nicht die Spur abgab, wohl aber an Alkohol bei wiederholtem Ausziehen 0,030 g. Es hinterblieb noch in der Schale ein geringer Rückstand, den ich als in Wasser fast unlöslich abkratzte. Er wog 0,119 g.

Das Filter mit dem Niederschlag breitete ich, nachdem es gut abgetropft war, auf einem Bausch Filtrirpapier aus und liess es frei an der Luft über Nacht trocknen. Morgens war die schneeweisse etwas glänzende Masse dem Papier fest angetrocknet, löste sich aber überall, wenn ich das Papier bog, fast quantitativ in dünnen Blättern von demselben ab. Da diese Blättchen nicht pulverisirbar waren, brachte ich sie in ein tarirtes Wägegläschen und trocknete bis zu constantem Gewicht. Ich erhielt:

0,9113 g Substanz.

Ohne die Substanz aus dem durch einen eingeschliffenen Stöpsel verschliessbaren Wägegläschen herauszunehmen, übergoss ich dieselbe mit kaltem wasserfreiem Aether, zerrieb mit einem Glasstab in diesem den Niederschlag, wiederholte dies, liess mehrere Stunden stehen, filtrirte den Aether durch ein kleines Filterchen ab und liess ohne Erwärmung verdunsten. Es hinterblieb eine auffallend beträchtliche Menge krystallinischer Substanz, die ich zur Reinigung von Seife nochmals mit Aether auszog. Der getrocknete Aetherextract war krystallinisch, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und besonders leicht in Aether. Auf dem Platinblech verbrannte ich 100 mg der Substanz, die auch nicht die Spur eines Rückstandes hinterliess. Es konnte also kein Zweifel sein, dass Stearinsäure vorlag. Zur Bestätigung bestimmte ich noch den Schmelzpunkt, den ich zu 69° C. fand, also genau so wie die angewandte Stearinsäure. Diese Stearinsäure enthält wohl noch eine Spur Palmitinsäure, die den Schmelzpunkt ein wenig herabgedrückt hat. Macht man nun die Annahme, dass das saure Salz aus einem Molekül Neutralsalz und einem Molekül Stearinsäure besteht, und dass

dieses letztere Molekül durch Aether ausziehbar ist, so müssten 0,911 g des sauren Natriumstearats liefern:

0,375 g Stearinsäure.

Ich hätte die Substanz gern mit Aether erschöpft; sehr bald lieferte aber jeder Auszug ziemlich gleich viel Extract, der etwa 4–6 mg wog. Nachdem ich im Laufe von mehreren Tagen mehr als 20 Auszüge gemacht hatte, war die Ausbeute schliesslich gewachsen auf:

0,211 g Stearinsäure.

Ich verzichtete deshalb auf Fortsetzung des Ausschüttelns und untersuchte zur Ergänzung die mit Aether so lange behandelte Seife auf ihren Gehalt an Natron.

Die bis zu constantem Gewicht getrocknete Seife

0,435 g

lieferte beim Verbrennen 0,070 g Asche, d. h. Soda, welche entsprechen 0,405 g Neutralsalz.

Folglich enthielt die Masse von 0,435 g Seife noch 0,030 g Stearinsäure oder 6,9 %,

die ursprünglich mit Aether ausgezogene Seife von 0,911 g ent-

hielt also noch 0,0629 g Stearinsäure,

ausgezogen mit Aether 0,211 g „

Summe 0,2739 g „

während das saure Salz verlangt . . . 0,375 g

Diese Thatsachen sind schwer in Einklang mit der herrschenden Lehre zu bringen, dass neutrale Seifen durch grössere Wassermengen unter Fällung saurer Salze zersetzt werden.

Unrichtig ist diese Angabe schon deshalb, weil auf der Oberfläche freie Fettsäuren schwimmen. Unwahrscheinlich, dass die sich senkenden Ausscheidungen ein reines fettsaures Salz seien, weil demselben durch kalten Aether die Fettsäure entzogen werden kann, welche in kleinerer Menge vorhanden ist, als dem Neutralsalz entsprechen würde¹⁾. Dass kalter Aether sogar bei Abwesenheit von

1) Die in meiner Analyse fehlende Stearinsäure erklärt sich daraus, dass die durch das Wasser erzeugte Fällung kein einheitlicher Körper ist, sondern ein Gemenge von Stearinsäureflocken und „saurem Salz“. Die Flocken und Häute schwimmen in den oberen Schichten der Flüssigkeit oder überwiegen das saure Salz, während in den unteren Schichten das umgekehrte Verhältniss vorhanden ist. In Folge dessen ist der Ueberzug des grossen Filters — es handelte sich um Filtration von mehr als drei Litern — nicht überall von demselben Stoff gebildet, und nach der Trocknung löste sich nicht überall dieselbe Substanz ab, die vollständig natürlich so nicht zu erhalten war.

Wasser das saure Salz zersetzen sollte, ist doch recht schwer zu denken. Einfacher ist wohl die Annahme, dass in Folge der Verdünnung der Lösung einer neutralen Seife mit Wasser Fettsäure sich abscheidet und Neutralsalz einschliesst. Hiernach wäre das saure Salz nur ein Gemenge von Neutralsalz mit Fettsäure.

Sei dem, wie ihm wolle: für uns liegt die bedeutungsvolle Thatsache vor, dass in Wasser gelöste neutrale Seifen sich in hydrolytischer Dissociation befinden.

Wenn also bei der Resorption ein gelöstes Seifenmolekül in der Epithelzelle angekommen ist, zerfällt es in Folge der fortwährend an ihm sich vollziehenden Dissociation in Fettsäure und Alkali. Die Epithelzelle liefert der in statu nascendi befindlichen Fettsäure das Glycerin zur Synthese des Neutralfettes, und so ist ein Molekül Alkali frei geworden. Die vom Darne her nachdringenden, in Dissociation begriffenen Seifenmoleküle können an die in der Epithelzelle frei gewordenen Alkalimoleküle die von ihnen abtretenden Stearinsäuremoleküle abliefern. So würden die Fettsäuren fortwährend aus dem Darm in die resorbirenden Epithelzellen übertreten, ohne dass das Alkali nothwendig mitzugehen brauchte. Die Stearinsäure ginge gleichsam von Hand zu Hand von einem Alkalimolekül zum folgenden in der Richtung des Gefalles. Das ist auch eine mögliche Vorstellung, welche die Einrede beseitigt, dass zu wenig Alkali im Darne sei, um die Verseifung des gesammten resorbirten Fettes zu erklären.

Diese Betrachtung gilt ebenfalls für die Resorption der gelösten, nicht verseiften Fettsäuren, wenn man zugibt, dass die Lösung schliesslich auch auf lockerer, d. h. in Dissociation verkehrender Bindung der Fettsäuren beruht.

Es gibt aber noch andere berechnigte Annahmen zur Beseitigung jener Schwierigkeit, worüber ich später handeln will.

§ 6. Ueber die Reaction der Flüssigkeit im Dünndarm.

Die beschriebenen Versuche haben bewiesen, dass die Galle bei jeder Reaction erhebliche Mengen von Fettsäuren zu lösen vermag, vorausgesetzt, dass Oelsäure vorhanden ist, was ja unter regelrechten Ernährungsverhältnissen immer der Fall sein wird. Die lösende Wirkung, welche die Galle ausübt, ist allerdings bei Weitem am grössten bei alkalischer Reaction.

Deshalb wird es von Wichtigkeit sein, zu untersuchen, welche Reaction im Dünndarme während der Fettverdauung vorhanden ist.

So sonderbar es klingt, diese Frage kann in befriedigender Weise nicht beantwortet werden. Denn zuverlässige Forscher melden Ergebnisse, die einander widersprechen.

Nach Bidder und Schmidt¹⁾ reagirt die innere Oberfläche der Schleimhaut des Dünndarms bei Prüfung mit rothem Lakmuspapier unter allen Umständen alkalisch, der Inhalt des Dünndarms aber bei Pflanzenfressern sauer, bei Hunden alkalisch, besonders bei Fleisch- und Fettnahrung. Nur zuweilen soll bei Hunden dieser Inhalt sauer sein.

Ausdrücklich heben Bidder und Schmidt hervor, dass sie diese Untersuchung an Hunden, Katzen, Kaninchen und Schafen nicht bloss im nüchternen Zustande, sondern auch in verschiedener Zeit nach Aufnahme der Nahrung ausgeführt hätten. Die Thiere wurden durch Aetherinhalation oder Stranguliren getödtet und dann sofort nach Eröffnung der Bauchhöhle die Prüfung vorgenommen. Dann legten Bidder und Schmidt permanente Dünndarmfisteln an und untersuchten den ausfliessenden Saft²⁾.

„Endlich haben diese Forscher einem jungen Hunde nach Eröffnung der Unterleibshöhle beide im Duodenum mündende pankreatische Gänge unterbunden und zwischen Ligatur und Darm durchschnitten; dasselbe geschah mit dem Ductus choledochus, um auch die Galle vom Darmcanale auszuschliessen. Zugleich wurde durch Anlegung einer Gallenblasenfistel der Galle ein Ausweg geöffnet und endlich in dem unteren Winkel der Unterleibswunde durch Befestigung einer Dünndarmfalte eine Darmfistel vorbereitet. Die zur Bildung der Gallenfistel gebrauchte Hornplatte war bereits am dritten und der durch die Darmwand geführte Draht am vierten Tage nach der Operation ausgefallen. Galle wurde, wie schon gleich nach der Operation, so auch von nun an täglich und regelmässig aufgefangen; weil dagegen das Einführen einer elastischen Röhre in die Darmfistel ausserordentlich schmerzhaft war und die heraustretende Flüssigkeit um diese Zeit noch mit Eiter und Blut vermischt erschien, so konnte das Auffangen des Darmsaftes erst

1) Bidder und Schmidt, Die Verdauungssäfte und der Stoffwechsel S. 263—272. 1852.

2) Bidder und Schmidt, a. a. O. S. 264, 265, 268, 271.

„am achten Tage nach der Operation beginnen. Der aus der
 „Fistel freiwillig ausfliessende Darminhalt war nach
 „der Beschaffenheit der genossenen Nahrung ver-
 „schieden. Nachdem das Thier ein paar Tage hindurch
 „nur Schwarzbrot genossen hatte, wurde aus der Fistel
 „ein mit Brotresten gemischtes, bräunliches und zum
 „Theil breiiges Fluidum entleert, das sehr schwach
 „alkalisch reagirte und eine grosse Menge durch Jod
 „zu erkennender Amylonreste enthielt; auch Zucker
 „war nachzuweisen, konnte aber von dem Brot selbst
 „herrühren. Hatte der Hund dagegen Fleisch und
 „Lebersubstanz vom Rinde zur Nahrung erhalten, so
 „war die heraustretende grau-weiße Masse stark
 „alkalisch reagirend und enthielt bei mikroskopischer
 „Untersuchung eine sehr grosse Menge freien, beim
 „Erkalten gerinnenden Fettes. ·

Die Section ergab, dass der Abschluss der Galle und des Bauchspeichels von der Darmhöhle gelungen war.

„Aus der Darmfistel, welche übrigens an dem
 „oberen Theile des Dünndarmes, etwa am Uebergang
 „des ersten Drittels in das zweite, sich befand, hatte
 „also ausser dem in den Darm gelangenden Magen-
 „inhalt in der That nur das Secret der Darmwand
 „heraustreten können. Die Geringfügigkeit des letzteren
 „gab sich hier auch dadurch kund, dass selbst das Duo-
 „denum, trotz seiner stark entwickelten Drüsenschicht,
 „eine eben nur feuchte Innenfläche darbot, und die
 „alkalische Reaction des Darmsaftes wurde hier um
 „so entschiedener dargethan, als der alkalische pankrea-
 „tische Saft ausgeschlossen war, der saure Mageninhalt dagegen
 „in's Duodenum einströmen konnte und nichtsdestoweniger das
 „auf die Duodenalschleimhaut applicirte rothe Lakmuspapier
 „stark gebläut wurde. Uebrigens zeigte die Darmschleimhaut
 „durchgehends eine ganz normale Beschaffenheit, und von Entzündung,
 „Irritation und dergleichen bot sich nirgends auch nur eine Spur dar.“

„Von diesem Thiere nun haben wir reinen Darm-
 „saft aufgefangen, der nach dem Filtriren eine zäh-
 „flüssige, fadenziehende, farblose und stark alkalische
 „Substanz darstellte.“

Diese Angaben gestatten keinen anderen Schluss, als dass bei den von Bidder und Schmidt eingehaltenen Versuchsbedingungen, die aber doch sehr vielfach verändert worden sind, die Schleimhautoberfläche des Dünndarmes allgemein alkalisch, der Inhalt bei Fleisch- und Fettnahrung alkalisch, bei Pflanzenfressern aber stets sauer reagirt.

Ganz anders lauten die Angaben von Dr. Th. Cash¹⁾, der im Laboratorium von C. Ludwig die Frage nach der Reaction des Dünndarminhaltes während der Fettverdauung näher untersucht hat.

Cash liess die Hunde hungern und fütterte sie dann mit einem Gemenge von sehr viel Fett und etwas Stärke oder auch von Fett allein. Auch mit vollkommen von Fettsäuren befreitem Fett stellte Cash Versuche an. Die Thiere wurden — was gewiss sehr zweckmässig ist, durch Einspritzung von Curare in eine Halsvene getödtet, gewöhnlich vier Stunden nach Einnahme der Nahrung. „So oft ich diesen Versuch ausführte,“ sagt Cash, „ergab er mir stets dasselbe: „der Inhalt des Dünndarms vom Pfortner bis zum Blinddarm hin reagirte überall deutlich sauer, und es schwammen auf der centrifugirten Flüssigkeit jedes Mal Oeltropfen kleineren und grösseren „Calibers.“²⁾

Immanuel Munk³⁾ sagt:

„Nun habe ich aber bereits vor fünf Jahren und unabhängig von mir und ziemlich gleichzeitig Cash darauf aufmerksam gemacht, „dass bei Fleisch- und Fettfütterung der Dünndarmchymus oder „besser der Wandbelag der Dünndarmschleimhaut (einen eigentlichen „oder breiigen Dünndarminhalt findet man in der Norm nicht) stets „saure Reaction zeigt und frühestens etwa 10 Zoll unterhalb des „Pylorus neutral wird und bis zum Blinddarm auch neutral bleibt „und nur in Ausnahmefällen im untersten Theil des Ileum ganz „schwach alkalisch wird.“

Immanuel Munk sucht durch Rechnung zu zeigen, dass die saure Reaction des Darminhaltes beim Hunde selbstverständlich ist. — Darauf ist nur zu erwidern, dass im Dünndarm des Hundes bei Fettresorption stark alkalische Reaction vorkommt, wie es Bidder und Schmidt als Regel angeben.

1) Th. Cash, Du Bois-Reymond's Archiv von 1880 S. 323.

2) Th. Cash, a. a. O. S. 324.

3) I. Munk, Zeitschr. f. physiol. Chem. Bd. 9 S. 573.

In leidlicher Uebereinstimmung mit Cash und I. Munk sind die Angaben von Moore und Rockwood, welche diesem Gegenstand eine grössere Untersuchung an 16 Hunden gewidmet haben.

Ihr Ergebniss ist, dass der Inhalt der oberen zwei Drittel des Dünndarms während der Fettverdauung sauer, der des letzten Drittels alkalisch reagirt gegen Lakmus. Eine besondere Angabe über die Reaction der Oberfläche der Schleimhaut fehlt, was wohl darin seinen Grund hat, dass die beiden Forscher auch diese im oberen Abschnitt des Dünndarms sauer fanden.

Moore und Rockwood haben bei der Prüfung der Reaction als Indicatoren noch Phenolphthaleïn und Methylorange angewandt. Sie finden, dass der Inhalt des Dünndarms vom Pylorus bis zum Coecum überall sauer gegen Phenolphthaleïn reagirt. Nach diesen Forschern ist also in den oberen zwei Dritteln des Dünndarms saure Reaction gegen Lakmus und Phenolphthaleïn, im unteren Drittel aber alkalische Reaction, wenn man mit Lakmus, saure, wenn man mit Phenolphthaleïn prüft. Zur Erklärung meinen Moore und Rockwood, dass wegen der sehr schwach sauren Natur des Phenolphthaleïns die vorhandene freie Kohlensäure bereits genüge, um die Wirkung des kohlensauren Natriums zu unterdrücken. Ich habe nun den Inhalt des unteren Drittels des Dünndarms heftig und länger gekocht, um die Kohlensäure auszutreiben. Bei der dann erfolgten Prüfung tritt aber ebensowenig die alkalische Reaction gegen Phenolphthaleïn auf. Folglich ist die Kohlensäure die wesentlich hier in Betracht kommende Ursache nicht. — Ich nahm nun eine verdünnte Lösung von Natriumcarbonat, setzte einen Tropfen der schwach gelblichen Lösung des Phenolphthaleïns hinzu und erhielt prachtvolle Röthung; dann nahm ich dieselbe Lösung von Natriumcarbonat, fügte ein wenig Oelsäure hinzu und schüttelte, so dass Emulsion entstand. Ein Zusatz von Phenolphthaleïn brachte jetzt keine Röthung mehr hervor. Offenbar sind es also schwache organische Säuren, wahrscheinlich die leicht lösliche Oelsäure, welche die Wirkung des Natriumcarbonates auf das Phenolphthaleïn aufheben.

Methylorange ergab nach Moore und Rockwood in den oberen zwei Dritteln des Dünndarmes alkalische, Lakmus saure Reaction. Diese Forscher leiten dies daraus ab, dass in den oberen zwei Dritteln des Dünndarms vorhandene schwache organische Säuren wohl Lakmus, nicht aber Methylorange beeinflussen.

Damit bleibt aber der Widerspruch bestehen, dass nach Bidder

und Schmidt rothes Lakmuspapier beim Hunde durch den Saft des Dünndarms bei Fleisch- und Fettnahrung gebläut, nach Cash, I. Munk, Moore und Rockwood aber blaues Lakmuspapier geröthet wird.

Ohne jeden Zweifel sind alle Angaben richtig. Es handelt sich darum, die Bedingungen für den Eintritt der alkalischen sowie der sauren Reaction festzustellen.

Es war mein Wunsch, durch eigene Versuche eine Erklärung der Widersprüche zu suchen.

Versuch 25.

Ein Hund von 7 kg hungert 60 Stunden, erhält Morgens 6 Uhr 400 g klein gemahlene Kuhfleisch + 50 g Schweinefett. — Um 10 Uhr 15 Min subcutane Einspritzung von 0,04 g Morph. muriatic. — Bauch geöffnet, sofort Pylorus unterbunden, dann Ende des Dünndarms, endlich noch ein Unterband da, wo das Ende des zweiten Drittels des Dünndarms in das dritte Drittel übergeht. Dann wird das Thier durch Durchschneidung der Halsgefäße getödtet.

Die oberen Drittel des Dünndarms sind leer, die Oberfläche der Schleimhaut mit einem weissen Belag überzogen; sie zeigt überall gegen Lakmus stark alkalische Reaction. Das letzte Drittel des Dünndarms ergibt auch alkalische Reaction, die besonders gegen das Ende stärker hervortritt. In diesem Theile findet sich einige bräunliche, stark alkalische Flüssigkeit, die gegen Phenolphthalein nicht alkalisch reagirt. Im Dickdarm liegt dicklicher Koth mit überall alkalischer Reaction.

Die Länge der oberen zwei Drittel des Dünndarms war 2 m, die des unteren Drittels 1 m, die des Dickdarms 24 cm.

Dieser Versuch ist eine Bestätigung der Angaben von Bidder und Schmidt. Er wurde angestellt in Gegenwart der Herren Dr. Max Bleibtreu und Dr. Josef Nerking.

Versuch 26.

Hund von 5½ kg Gewicht. — Erhält nach 24 stündigem Hunger Morgens 6 bis 6½ Uhr 400 g gemahlene Kuhfleisch + 50 g Schweineschmalz. Er wird nicht narkotisirt aufgebunden, Abdomen in Linea alba geöffnet und der Dünndarm wieder rasch mit Klemmen an den drei bezeichneten Stellen geschlossen. Thier getödtet 3½ Uhr Nachmittags.

Eine kleine Menge dicklicher, bräunlicher Flüssigkeit im oberen Abschnitt. Ueberall, auch auf der Schleimhaut nach Abtupfen saure Reaction. Im letzten Drittel des Dünndarms ist Inhalt und Schleimhautoberfläche alkalisch gegen Lakmus.

Dieser Versuch ist also eine Bestätigung von Moore und Rockwood.

Meine beiden Versuche widersprechen einander ebenso, wie die von Bidder und Schmidt denen von Moore und Rockwood entgegenstehen.

Es ist folglich gewiss, dass der Inhalt des Dünndarms je nach den Umständen sowohl sauer als alkalisch reagiren kann.

Welches sind aber diese bestimmenden Umstände? Ohne leugnen zu wollen, dass hier eine neue, umfassende Untersuchung eingreifen muss, glaube ich doch bereits jetzt eine Erklärung geben zu können, die jener wenigstens als Richtschnur zu dienen geeignet ist.

Hier hebe ich zuerst hervor, wobei ich noch von den Pflanzenfressern absehe, dass fast alle Versuche, bei denen die saure Reaction im Dünndarm auftritt, solche sind, bei denen absichtlich grosse Fettmengen der Nahrung zugesetzt waren, weil man die Physiologie der Verdauung und Resorption der Fette untersuchen wollte. Dabei sieht man, dass es gleichgültig ist, ob neben dem Fett nur Stärke oder auch gar nichts weiter (Cash) gefüttert wird, oder ob neben dem Fett Fleisch gereicht wird, wie in meinem Versuche 26 und wahrscheinlich allen Versuchen von Moore und Rockwood. Daraus folgt mit grosser Wahrscheinlichkeit: die Zufuhr grosser Fettmengen in der Nahrung bedingt saure Reaction des Dünndarms.

Denn einmal werden nach Th. Cash und Franz Volhard die neutralen Fette schon im Magen zum Theile gespalten. Im Dünndarm setzt sich mit vermehrter Kraft diese Spaltung unter dem Einflusse verschiedener Fermente und Enzyme fort. Hierdurch wird begreiflich, dass nach Moore und Rockwood die saure Reaction vom Pylorus nach der Mitte des Dünndarms zunimmt, obwohl doch fortwährend neuer alkalischer Darmsaft und Bauchspeichel hervorquillt, um die Säuren zu sättigen. Durch meine mitgetheilten Versuche hat man aber erkannt, welche starke Verseifung der Stearinsäure und Palmitinsäure unter der Mithilfe der Oelsäure und Galle der Zutritt des kohlensauren Natrons veranlasst. Je reichlicher

also die Menge der im Dünndarm auftretenden fetten Säuren sich geltend macht, um so schneller wird das Alkali der Soda verbraucht, also die eigentliche Ursache der alkalischen Reaction beseitigt. Weil in den oberen zwei Dritteln des Dünndarms der grösste Reichtum an Galle, Fettsäuren und Soda ist, muss hier die stärkste Verseifung und Lösung der Fettsäuren stattfinden. In den letzten Abschnitt des Dünndarms gelangen die noch nicht resorbirten Ueberbleibsel der Fettsäuren nebst einer geringeren Menge von Galle und der Darmwand entstammender Soda, wesshalb hier kein so starker Verbrauch an Soda stattfindet, also die Reaction länger alkalisch bleiben kann, bis sie endlich auch hier in die saure umschlägt.

So erkläre ich mir auch den scheinbaren Widerspruch in meinen beiden eigenen Versuchen. Bei dem einen tödtete ich den Hund vier Stunden nach Einnahme des Fettes und fand alkalische Reaction im Dünndarm, weil das Alkali durch die Verseifung noch nicht ganz aufgebraucht war. — Bei dem anderen Versuch tödtete ich den Hund aber erst neun Stunden nach Zufuhr einer relativ etwas grösseren Fettmenge. Diese mehr als doppelt so lange Zeit hat genügt, um wenigstens in den oberen zwei Dritteln des Dünndarms das gesammte Natriumcarbonat zur Verseifung zu verbrauchen, so dass die noch vorhandenen organischen Säuren nunmehr die saure Reaction veranlassen.

Sobald die saure Reaction einmal eingetreten ist, fährt natürlich die Schleimhaut fort, Natriumcarbonat dem sauren Chymus zuzuführen. Dieses wird nun aber sofort zur Verseifung verbraucht, und so bleibt die saure Reaction weiter bestehen, bis alle Fettsäuren resorbirt sind.

Ob also im Dünndarm saure oder alkalische Reaction vorhanden ist, hängt ab von dem Verhältniss der Geschwindigkeit der Verseifung zu der der Absonderung von Natriumcarbonat.

Ist nun — so wollen wir fragen — die Annahme gestattet, dass bei saurer Reaction des Dünndarm-Inhaltes kein kohlen-saures Natrium in Lösung ist? Ich habe durch die mitgetheilten Untersuchungen gezeigt, dass Oelsäure, mit einer äquivalenten Menge von Soda emulgirt, bei 37° C. im Laufe einer Stunde nur spurweise Verseifung bedingt. Neben einander bestehen die organische Säure und die Soda, ohne auf einander durch Wechselerzersetzung zu wirken, und das ist sogar der Fall, wenn Galle gleichzeitig vorhanden ist, welche die Oelsäure neben der Soda in wässrige Lösung bringt. Die Oelsäure kann also die Kohlensäure aus der

Soda nicht austreiben. Die Oelsäure reagirt aber, direct auf blaues Lakmus gebracht, wie ich mich überzeugte, sauer. Löst man im Reagensglas Oelsäure in Aether und bringt ein Stückchen Reagenspapier hinein, so färbt sich dasselbe bei einigem Abwarten roth; sofort, wenn man den Aether auf das trockene Reagenspapier giesst.

Nun reagiren äquivalente Mengen von Oelsäure und Sodalösung bei Gegenwart neutraler Galle alkalisch. Sind aber gleichzeitig grössere Mengen von Stearinsäure und Palmitinsäure vorhanden, so wird die Soda schnell zur Verseifung der letzteren verbraucht, so dass schliesslich die freie, nicht verbrauchte Oelsäure und ausgetriebene Kohlensäure saure Reaction der Flüssigkeit bedingen muss. Man sieht ja beim Titriren von Sodalösungen mit Schwefelsäure oder Salzsäure, dass ein Punkt kommt, in dem die Flüssigkeit sauer reagirt, aber beim Kochen wieder alkalisch wird. Daraus folgt, dass Natriumcarbonat in einer durch organische Säuren, sogar nur durch Kohlensäure sauren Flüssigkeit vorhanden sein kann. Wäre also die saure Reaction des Dünndarm-Inhaltes durch Fettsäuren mit Oelsäure und Kohlensäure bedingt, so würde sicher in der sauren Flüssigkeit fortwährende Verseifung stattfinden wegen der Gegenwart von Soda. Ich hätte hier auch noch die schwachen Gallensäuren heranziehen können, wenn ich nicht glaubte, dass ihre Austreibung durch die Fettsäuren einer erneuten Prüfung bedürftig wäre.

Eine kurze Bemerkung ist mit Rücksicht auf die Pflanzenfresser nöthig, wenn es wahr ist, dass nach Bidder und Schmidt zwar nicht die Schleimhaut, wohl aber der Dünndarm-Inhalt immer sauer ist. Da man nicht annehmen kann, dass die Nahrung dieser Thierclassen immer reich an Fett ist, so muss die saure Reaction des Chymus eine besondere Ursache haben, die vielleicht in der sauren Gährung der Kohlehydrate liegt. Gross kann relativ aber diese Säurebildung nicht veranschlagt werden, weil die Oberfläche der Schleimhaut im Dünndarm der Pflanzenfresser stets alkalische Reaction darbieten soll. Darum erwächst auch für die Möglichkeit der Verseifung keine wesentliche Schwierigkeit für die Erklärung.

§ 7. Erklärung der Fettresorption auf Grund der gewonnenen Ergebnisse.

Die beschriebenen Versuche haben erwiesen, dass 100 ccm Galle vom Ochsen in runder Summe 15 g Fettsäuren in wasserlösliche Form zu bringen vermögen, wenn man ein Gemenge von gleichen

Theilen Oelsäure einerseits und Palmitinsäure oder Stearinsäure andererseits nebst der äquivalenten Menge von Soda anwendet. Für die reine Oelsäure ist bei Gegenwart von Soda der Löslichkeitscoëfficient noch nicht bestimmt. Ich habe in den oben beschriebenen Versuchen nur bewiesen, dass 100 ccm Galle mindestens 10 g Oelsäure bei Gegenwart der äquivalenten Menge von Soda zu lösen vermögen. Durch besondere Versuche, die ich nicht mitgetheilt habe, fand ich, dass 100 ccm Galle bei Gegenwart der äquivalenten Menge von Soda 20 g Oelsäure nicht mehr zu lösen vermögen. Die nicht gelöste und nicht verseifte Oelsäure lässt sich aus dem Gallengemisch nicht so abfiltriren, wie das bei der nicht gelösten und nicht verseiften Palmitinsäure oder Stearinsäure möglich ist. Denn die Oelsäure bildet eben dann eine unendlich feine Emulsion, die durch alle Filter geht. Bedenkt man aber, wie sehr die freie Oelsäure und ihre Natronseife die festen Fettsäuren an Löslichkeit übertreffen, so muss man für sehr wahrscheinlich halten, dass ihr Löslichkeitscoëfficient nicht sehr verschieden von den mit Oelsäure gemischten festen Fettsäuren sein werde.

Meine Versuche zeigen, dass im Gegensatz zu dem, was meistens bis jetzt angenommen worden ist, die Wasserlöslichkeit der Oelsäure keineswegs in erster Linie durch Verseifung, sondern wesentlich durch Lösung ohne Verseifung erzielt wird; dass ferner bei den festen Fettsäuren durch Verseifung mehr als durch Lösung geleistet werden kann.

Hieraus lässt sich noch kein sicherer Schluss ziehen, ob die Fettsäuren in grösserer Menge als freie oder als verseifte resorbirt werden.

Denn in dem Darne findet fortwährend sehr starke Resorption statt, so dass es zu einer Anhäufung gelöster Fettsäuren schwerlich kommt. Bei meinen Versuchen im Glase werden die zur Lösung gebrachten Fettsäuren nicht durch Resorption fortgeschafft, häufen sich an, bilden gesättigte Lösungen und erschweren so das rasche Fortschreiten des Lösungsgeschäftes ohne Zweifel, gerade so wie bei der künstlichen Pepsin-Verdauung alsbald Stillstand eintritt, weil die Lösung mit Pepton gesättigt ist.

Wenn ich zu einer Erklärung der Fettresorption auf Grund der gefundenen Ergebnisse übergehe, so möchte ich zuerst den Weg der Beweisführung innehalten, welcher bisher als berechtigt fast allgemein anerkannt worden ist.

Es handelt sich um die Frage, ob die in 24 Stunden in den

Dünndarm ergossene Menge der Galle und des Natriumcarbonates zur Ueberführung der thatsächlich resorbirten Fette in wässrige Lösung genügt.

Hier ist denn zuerst von Immanuel Munk behauptet worden, dass die im ganzen Körper enthaltenen Mengen von Alkali zur Verseifung alles resorbirten Fettes nicht ausreichen.

Die Bedeutungslosigkeit der Betrachtung von Immanuel Munk erhellt leicht aus folgender Erwägung.

Sobald die im Dünndarm entstandenen Seifen von den Epithelzellen der Schleimhaut resorbirt sind, zerfallen sie sofort in freies Alkali und fette Säure, welche in statu nascendi sich mit Glycerin wieder zu Neutralfett vereinigt. Da überall in den Zellen freie Kohlensäure ist, hat es keine Schwierigkeit zuzugeben, dass Natriumcarbonat ebenso wie Neutralfett regenerirt wird, aus denen im Darm die resorbirte Seife entstand. Weil nun die vom Darne resorbirten, in Wasser löslichen Stoffe rasch von den Blutgefässen aufgesogen werden, muss dies auch für das Natriumcarbonat gelten, welches in den Säften der Epithelzelle gelöst ist. Dadurch wird aber die zur Verseifung im Darne canal verbrauchte Soda nach der Resorption dem Blutstrom als wieder erzeugte Soda sofort zurückerstattet, um die Drüsen der Schleimhaut des Dünndarms, sowie das Pankreas und die Leber auf's Neue mit Alkali zu versorgen.

Es ist ein Naturgesetz, dass alle Organe sich der Grösse des Bedürfnisses anpassen, und desshalb nicht gewagt, daran zu denken, dass in dem Maasse, als der Verseifungsvorgang im Darne an Stärke wächst und Alkali verbraucht, von den Drüsen mit vermehrter Kraft Alkali in den Darm zum Ersatz nachgeliefert wird. Wieviel während der Fettverdauung der unversehrte Darm auf diese Weise Alkali zu liefern vermag, wissen wir nicht, weil eine von unserem Standpunkte aus durchgeführte Untersuchung nicht vorliegt, die auch sehr grosse, gegenwärtig unüberwindliche Schwierigkeiten zu überwinden haben würde.

Die hier dargelegte Erklärung, die sich durch ihre Einfachheit empfiehlt, zeigt, dass eine verhältnissmässig geringe Menge von Alkali genügt, um alles Fett zu verseifen, weil das Alkali einen fortwährenden Kreislauf durchmacht.

Die Behauptung, dass es an Alkali fehle, um die Fette aus dem Darne als Seifen zur Resorption zu bringen, ist demnach von keinem Gewicht und auch nicht durch Thatsachen bewiesen.

Nach den Untersuchungen von Pettenkofer und Voit, von

mir und von Schöndorff ist das Nahrungsbedürfniss eines Hundes von 30 kg = 2,066 N auf 1 kg, wenn ich meine Zahlen¹⁾ zu Grunde lege. Da nach meiner Berechnung 1 g N = 26,7 W.-E., so hat man 1 kg = 55,162 W.-E., also für 30 kg als Bedürfniss 1654,86 W.-E.

Würde der Hund von 30 kg sein ganzes Nahrungsbedürfniss mit Fett befriedigen, woran unter normalen Verhältnissen doch gar nicht zu denken ist, so müsste er demgemäss 174 g Fett in 24 Stunden resorbiren.

Nach Heidenhain's Untersuchungen bildet ein Hund von 30 kg 981 bis 1083 g Galle in 24 Stunden. Setzen wir in runder Summe 1000 ccm, so würden diese nach unserer Untersuchung etwa 155 g Fett in wasserlösliche Form zu verwandeln vermögen. Meine Zahlen sind allerdings nicht mit Hundegalle, sondern mit Ochsen-galle gewonnen. Nach den Bestimmungen von Moore und Rockwood löst aber die Hundegalle die Fettsäuren sehr viel reichlicher, als dies die Ochsen-galle vermag.

Im Uebrigen versteht es sich ja von selbst, dass es sich hier nur um ein ungefähre Schätzung handelt.

Wie man erkennt, genügt also die in 24 Stunden abgesonderte Menge der Galle, um bei Gegenwart der hinreichenden Menge von Soda die normalen Mengen von Nahrungsfett in wasserlöslicher Form zur Resorption zu bringen.

Nun wird allerdings behauptet, dass ein Hund von 30 kg sehr viel mehr Fett, als seinem Bedürfniss entspräche, zu resorbiren vermöge — nämlich bis zu 300 g. — Ich glaube, dass dieser Punkt nicht so genügend untersucht ist, wie es nothwendig wäre, wenn ihm eine grundsätzliche Bedeutung zuerkannt werden soll. Sollte aber diese Behauptung sich als wahr herausstellen, so würde ich darin nur ein weiteres Beispiel erkennen für die Thatsache, dass der Organismus die Fähigkeit, sich gesteigerten Anforderungen anzupassen, in ausgezeichneter Weise besitzt. Wir sehen ja, dass nach Ausrottung einer Niere die übrig bleibende die doppelte Arbeit übernimmt. Für unseren Fall bedeutungsvoller ist, dass nach Ausrottung der das Fett mächtig spaltenden Bauchspeicheldrüse die Fettspaltung im Darne fast ungeschwächt weiter in das Werk gesetzt wird, weil wohl schnell andere Drüsen zum Ersatz eintreten.

Bei den bisherigen Betrachtungen sind wir von der gebräuch-

1) Dies Archiv Bd. 52 S. 49. 1892.

lichen Annahme ausgegangen, dass in dem Maasse, als grössere Fettmengen zur Resorption gebracht werden sollen, auch grössere Gallenmengen erfordert werden. Dieser Standpunkt ist aber schwerlich der richtige.

Zuerst erinnern wir uns, dass die Bestandtheile der Galle zum sehr grossen Theile gar nicht resorbirt werden, und dass die Galle, wie ich bei Diffusionsversuchen gesehen habe, durch Pergamentpapier ausserordentlich schwer und durch Collodiumhäute, wie es schien, gar nicht diffundirt.

Unter Beihülfe der Galle und Soda werden die Fette in Seifen übergeführt, weil die Galle mit Soda die Fettsäuren löst. Fest verbindet sich chemisch die Galle weder mit Fettsäuren noch mit Soda. Wenn die gebildeten Seifen in Folge der Resorption durch die für sie leicht durchlässige Basalmembran der resorbirenden Cylinderzelle getreten sind und die Galle in der Darmhöhle zurückgeblieben ist, vermag sie für die durch Verseifung und Resorption fortgeschafften Fettsäuren neue zu lösen, so dass also eine kleine Menge von Galle die Verseifung sehr grosser Mengen von Fettsäuren zu vermitteln befähigt ist.

Diese Erörterung zeigt, dass für das Verständniss der Resorption fast beliebig grosser Seifenmengen keine Schwierigkeit vorliegt.

Es fragt sich, wie sich die Sache für die nicht verseiften, aber gelösten Fettsäuren verhält. Dass die Lösung derselben in Galle und besonders in Galle + Soda für den Verseifungsvorgang von wesentlicher Bedeutung ist, habe ich bewiesen, und man könnte desshalb denken, dass die Lösung der Oelsäure und festen Fettsäuren nur der Verseifung halber in Betracht komme, da alles Fett nur in der Form der Seife resorbirt werde. Es gibt keine Thatsache, welche die Frage entscheidet. Die im Chylusfett vorkommenden freien Fettsäuren können sehr wohl aus den resorbirten neutralen Seifen abgeleitet werden. Es lässt sich denken, dass bei Zufuhr reicher Seifenmengen die Epithelzelle für alle entstehenden Fettsäuren das zur Synthese nothwendige Glycerin nicht ganz zu liefern vermag; dann wird das Chylusfett freie Fettsäuren enthalten müssen.

Uebrigens würde das Vordringen geringer Gallenmengen in die Epithelzelle auch den Uebergang grösserer Mengen gelöster Fettsäuren erklären, weil diese eben an die Galle und Soda nicht chemisch fest gebunden sind, sondern wohl nur in Dissociationsverkehr stehen.

§ 8. Ergebnisse.

1. 100 ccm frische, also alkalische Ochsen-galle lösen 4 bis 5 g Oelsäure. Denselben Werth liefert neutralisirte oder schwach angesäuerte Galle.

2. 100 ccm frische Ochsen-galle lösen mehr als 10 g Oelsäure, wenn gleichzeitig eine der Oelsäure äquivalente Menge von Soda-lösung hinzugefügt wird. Neuere an heissen Tagen angestellte Bestimmungen ergaben nur etwas über 7 g.

3. Mischt man ohne Galle 5 g Oelsäure mit einer verdünnten äquivalenten Sodalösung und erwärmt 7 bis 24 Stunden auf 37° C., so werden nur 17,3 bis 19% der Fettsäure verseift.

4. Mischt man 5 g Oelsäure auf 50 ccm Galle mit einer äquivalenten Menge von Sodalösung, so werden in 19 bis 24 Stunden nur 9,9 bis 13,8% verseift. Durch Galle wird also die Verseifung der Oelsäure mit Soda durchaus nicht gefördert.

5. 100 ccm Galle lösen bei Gegenwart der äquivalenten Menge Soda mehr als 8,6 bis 9,4% Oelsäure in ganz kurzer Zeit, ohne dass es sich um Verseifung handelt.

6. Wenn Stearinsäure mit einer äquivalenten Menge verdünnter Sodalösung auf 37° C. erwärmt wird, so ist erst nach etwa 4 bis 5 Tagen eine Spur von Verseifung zu bemerken.

7. Wenn Stearinsäure mit Oelsäure und einer äquivalenten Menge verdünnter Sodalösung auf 37° C. erwärmt wird, so vollzieht sich eine sehr erhebliche Verseifung in derselben Zeit, welche bei Abwesenheit der Oelsäure nur zu spurenhafter Verseifung führt.

8. Wenn man Versuch 6 und 7 in der Art wiederholt, dass Galle zugefügt wird, bemerkt man eine viel kräftigere und schnellere Verseifung. Aber auch hier hat die Gegenwart der Oelsäure einen ausserordentlich fördernden Einfluss auf die Verseifung.

9. 100 ccm Galle vermögen im Reagensglas nach Zusatz von 10 g Stearinsäure und 10 g Oelsäure und der äquivalenten Menge einer verdünnten Sodalösung etwa 15 g Fettsäure in wasserlösliche Form überzuführen.

10. Neutrale, in Wasser gelöste Seifen werden durch viel Wasser gefällt, wobei freie Fettsäuren auftreten, die noch unzersetzte Neutral-seifen einschliessen. Das Neutralsalz der Fettsäuren befindet sich im Wasser gelöst im Zustande hydrolytischer Dissociation.

11. Während der Fettresorption ist die Reaction des Dünndarm-Inhaltes und seiner Schleimhaut bald alkalisch und bald sauer.