

Vorstehende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Leitung des Hrn. Professor Fittig ausgeführt. Ich gestatte mir, ihm für den Rath und Beistand, den er mir bei dieser Untersuchung zu Theil werden liess, meinen innigen Dank auszusprechen.

460. P. Latschinoff: Ueber die Cholsäure, welche feste Fettsäuren enthält.

(Eingegangen am 18. Oktober; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Schon früher habe ich bemerkt¹⁾, dass sich die Cholsäure weder mit Hilfe von Aether, oder Alkohol von einer Beimengung der Palmitin- und Stearinsäure befreien liesse. Zu gleicher Zeit wies ich auf den, inzwischen von Kutscheroff²⁾ experimentell bestätigten Umstand hin, dass reine Cholsäure bei der Oxydation keine festen fetten Säuren gebe und dass, wenn Tappeiner solche nachgewiesen hat, die Erklärung dieser Erscheinung lediglich in der Beimengung von fertig vorhandenen fetten Säuren zu suchen sei, welche in der von Tappeiner zur Oxydation verwandten, „reinen“ Cholsäure enthalten waren.

Um jene Eigenschaften der Cholsäure, oben genannte fette Säuren festzuhalten, zu untersuchen, löste ich ein Gemenge von ungefähr 4 Theilen Cholsäure mit 1 Theil Stearinsäure³⁾ in wässrigem Ammoniak auf. Die wenig getrübe Lösung ward filtrirt, concentrirt und mit verdünnter Salzsäure gefällt; der so erhaltene, ausgewaschene und bei 135° C. getrocknete, aus einem Gemenge von Cholsäure und Stearinsäure bestehende Niederschlag erwies sich fast vollkommen geschmacklos, während die reine Cholsäure einen deutlich bitteren Geschmack besitzt, ein Umstand, der es zum Theil erklärt, wesshalb dieser Körper früher von einigen Chemikern bald als solcher ohne allen Geschmack, bald als einer mit bitterem Geschmack begabt beschrieben worden ist. Dieses Gemenge beider Säuren erleidet weder beim Erwärmen auf dem Wasserbade, noch bei 135—140° C. irgend eine Veränderung, oder selbst nur eine partielle Schmelzung; selbst in feingepulvertem Zustande backt, oder klebt es hierbei nicht zusammen, sondern bleibt in Pulverform.

Bei 140° C. erleidet die beigemengte Stearinsäure keine Verflüchtigung, während die freie Stearinsäure bei dieser Temperatur bedeutend

¹⁾ Russ. chem. Journ. 11, 311 und diese Berichte XII, 1518.

²⁾ Russ. chem. Journ. 12, 80 und diese Berichte XII, 2325.

³⁾ Anstatt der Stearinsäure wurde stets ein Gemenge derselben mit Palmitinsäure genommen, welches bei 58° C. schmolz.

flüchtig ist, wie folgender Versuch zeigt: auf drei Uhrgläschen wurden folgende, vorher auf dem Wassërbade getrocknete Säuren gebracht: auf das erste Cholsäure, auf das zweite Stearinsäure und auf das dritte ein aus vier Theilen Cholsäure und einem Theile Stearinsäure bestehendes Gemenge und alle drei zu gleicher Zeit 5 Stunden lang im Luftbade bei 140° C. erwärmt. Im ersten betrug der Gewichtsverlust 1.20 pCt., im zweiten 10.4 pCt., im dritten Uhrglas 1.22 pCt.; demnach verlor das Gemenge beider Säuren fast ebensoviel wie die reine Cholsäure für sich, während der Gewichtsverlust des Gemenges nach Maassgabe jenes der reinen Stearinsäure (10.4 pCt.) der Rechnung nach 3.04 pCt. hätte betragen müssen.

Aus einer heissen alkoholischen Lösung scheidet sich obiges Gemenge beider Säuren beim Erkalten in gut ausgebildeten, fast homogenen Krystallen aus, und nur unter dem Mikroskop lassen sich hier und da neben den prismatischen Krystallen Blättchen entdecken, welche wahrscheinlich Stearinsäure sind. Wäscht man die Krystalle mehrere Mal mit Aether, so erscheinen sie selbst unter dem Mikroskop vollkommen homogen und dennoch enthalten dieselben, wie es ein besonderer Versuch bewies, eine beträchtliche Menge von Stearinsäure.

Nicht minder eigenthümlich verhält sich ein Gemenge von Baryumsalzen beider Säuren zu kohlen saurem Ammoniak. Cholsaures Baryum erleidet in einer Lösung von kohlen saurem Ammoniak leicht und vollständig Zersetzung, indem kohlen saures Baryum und cholsaures Ammoniak entstehen; umgekehrt erfährt stearinsaures Baryum selbst nach andauerndem Digeriren mit genanntem Reagens fast keinerlei Veränderung; das Filtrat davon bleibt auf Zusatz von Salzsäure entweder vollkommen klar, oder scheidet nur Spuren von Stearinsäure in Flockenform ab. Ganz anders aber verhält sich ein nach obigem Verhältniss (4 : 1) zusammengesetztes Gemenge beider Säuren in Form ihrer Barytsalze. Behandelt man ein solches 12 Stunden lang in der Wärme mit einer Lösung von kohlen saurem Ammoniak, so geht fast alle Stearinsäure, genauer 95 pCt. derselben, in Lösung über und nur 5 pCt. bleiben als stearinsaures Baryum zurück.

Man sieht also, dass sowohl Geschmack, als Schmelzpunkt, Flüchtigkeit, Krystallform, endlich das Verhalten eines Gemenges von Baryumsalzen beider Säuren zu kohlen saurem Ammoniak gewissermassen als auf eine Art chemischer Verbindung zwischen der Chol- und Stearinsäure hindeuten, eine Verbindung, welche aber, wie aus Folgendem zu ersehen ist, wenig bestimmt und beständig ist.

Aehnlich verhalten sich auch andere Gemenge mit noch weniger Stearinsäure, insofern darin die Eigenschaften derselben verdeckt sind. Bei höherem Gehalt von Stearinsäure aber treten ihre Eigenschaften schon mehr hervor, so dass das Gemenge im obigen Verhältniss (4 : 1),

welches also 20 pCt. Stearinsäure enthält, gewissermassen die Grenze der Sättigungscapacität der Cholsäure für Stearinsäure bezeichnet.

Ich halte es hier für statthaft abzuschweifen und einer interessanten Erscheinung Erwähnung zu thun, welche ich bei der Verarbeitung der Galle bemerkt und bisher aber noch nicht vollständig untersucht habe. Die Galle, welche hauptsächlich eine Lösung von glycochol- und taurocholsaurem Natrium darstellt, giebt bei fraktionirter Fällung mit Bleizucker einen Niederschlag von glycocholsaurem Blei, dann auf Zusatz von basischessigsäurem Blei einen solchen von taurocholsaurem Blei. Die ganze Fällung, besonders aber die letztere, geht bei weitem nicht vollständig vor sich. Man sollte erwarten, dass die in der normalen Galle enthaltenen festen Fettsäuren sich in Folge der Unlöslichkeit ihrer Bleisalze in den ersten Fällungsantheilen sich befinden; thatsächlich aber werden sie nicht nur nicht im Anfang gefällt, sondern gehen im Gegentheil zusammen mit der Taurocholsäure in die letzte Mutterlauge über, welche keinen Niederschlag mehr mit basischessigsäurem Blei giebt. Ausserdem scheint die Taurocholsäure mit den festen Fettsäuren eine besondere, in Wasser leicht lösliche Verbindung einzugehen. Die dadurch hervorgebrachte Modifikation der Eigenschaften ist noch bedeutender, als wie es bei der Cholsäure der Fall ist.

Behandelt man ein Gemisch von Cholsäure und Stearinsäure mit Aether, so wird demselben, wenn auch langsam, wie es scheint unvollständig die fette Säure entzogen. Um mich zu überzeugen, ob eine gewisse Grenze für besagte Wirkungsweise des Aethers existirt, habe ich Gemenge mit verschiedenem Gehalt an Stearinsäure im constant wirkenden Extraktionsapparat von Tollens mit Aether behandelt. Ausser Aether benutzte ich zu demselben Zwecke auch Schwefelkohlenstoff, welcher den Vorzug besitzt, dass er im Vergleich zum Aether weit weniger Cholsäure mit auflöst. In der That löst sich nach Strecker 1 Theil Cholsäure in 27 Theilen Aether; für die Löslichkeit der Cholsäure in Schwefelkohlenstoff (ich konnte dafür in der Literatur keine Angaben finden) erhielt ich nach meinen Versuchen folgende Grössen in runden Zahlen:

1 Theil Cholsäure verlangt zur Lösung	15.000	Theile	CS ₂	kalt.
1 - - - - -	5.000	- - -	- - -	kochend.

1. Versuch. 2.194 g eines ungefähr 20 pCt. Stearinsäure enthaltenden Gemenges wurden 3 Stunden lang im Tollens'schen Apparat mit kochendem Aether extrahirt:

Es lösten sich: 1.03 g; diese enthielten 0.320 g fette Säuren
= 31.06 pCt.

Ungelöst blieben: 1.164g; diese enthielten 0.1184g fette Säuren
= 9.30 pCt.

2. Versuch. 2.64 g desselben Gemenges wurden im selben Apparat 24 Stunden lang mit kochendem Schwefelkohlenstoff behandelt:

Es lösten sich: 0.99 g; diese enthielten 0.46 g fette Säuren
= 46.5 pCt.

Ungelöst blieben: 1.65 g; diese enthielten 0.0708 g fette Säuren
= 4.3 pCt.

3. Versuch. 3.99 g eines ungefähr 12 pCt. Stearinsäure enthaltenden Gemenges wurden mit Aether 10 Stunden lang extrahirt:

Es lösten sich: 1.287 g; diese enthielten 0.376 g fette Säuren
= 29.21 pCt.

Ungelöst blieben: 2.703 g; diese enthielten 0.0824 g fette Säuren
= 3.05 pCt.

4. Versuch. 1.9486 g mit 4 pCt. Stearinsäure wurden 5 Stunden lang mit Aether extrahirt:

Es lösten sich: 0.578 g; diese enthielten 0.0314 g fette Säuren
= 5.43 pCt.

Ungelöst blieben: 1.3706 g; diese enthielten 0.029 g fette Säuren
= 2.2 pCt.

5. Versuch. 4.026 g mit 25 pCt. Stearinsäure wurden mit Aether 10 Stunden lang extrahirt:

Es lösten sich: 1.74 g; diese enthielten 0.110 g fette Säuren
= 6.3 pCt.

Ungelöst blieben: 2.286 g; diese enthielten 0.003 g fette Säuren
= 0.13 pCt.

Die hierbei gewonnenen fetten Säuren zeigten sämtlich nach dem Umkrystallisiren aus schwachem Alkohol den unveränderten Schmelzpunkt von 58° C. Zur Trennung der fetten Säuren von der Cholsäure wandte ich die schon früher von mir benutzte Methode an; die Säuren wurden nämlich in die Baryumsalze übergeführt, und diese mit schwachem Weingeist behandelt, welcher unter Hinterlassung der Barytseifen nur den cholsauren Baryt auflöst. Dieser Weg eignet sich sehr gut zur Reinigung der Cholsäure, namentlich wenn man schwachen, nicht höher als 40procentigen Alkohol anwendet, ferner die Lösung kalt filtrirt und zur Sicherheit dieselbe Procedur zweimal wiederholt.

Wie es meine Arbeiten und namentlich auch die von Kutscheroff (*loc. cit.*) beweisen, giebt eine auf die angegebene Weise gereinigte Cholsäure bei der Oxydation auch nicht eine Spur von fetten Säuren. Analytisch aber giebt jene Methode keine ganz sicheren Resultate, einerseits weil den fetten Säuren stets etwas Cholsäure beigemischt bleibt, andererseits weil mit der Cholsäure auch kleine Mengen fetter Säuren mitgelöst werden. Letzteres findet namentlich statt, wenn die Cholsäure stark überwiegt, wenn z. B. die Menge der Stearinsäure nur 1 pCt. und weniger beträgt; in diesem Falle ist ein quantitatives

Resultat bei Anwendung jener Trennungsmethode nicht mehr zu erwarten, wesshalb auch sicher die im letzten Versuch angegebene Zahl für die in der ungelösten Menge enthaltene fette Säure als zu gering zu betrachten ist.

Sollten aber auch die von mir angeführten Zahlenresultate nicht auf vollständige Genauigkeit Anspruch machen können, so beweisen sie doch, dass die fetten Säuren aus einem Gemenge derselben mit Cholsäure sowohl durch Aether, als durch Schwefelkohlenstoff, wenn auch langsam, so doch unaufhörlich extrahirt werden, dass die Lösung immer ungleich reicher an Fettsäuren als der Rückstand ist, dass folglich eine Grenze für die Löslichkeit nicht existirt, oder dass sie mindestens sehr weit liegt. Desshalb war ich zu dem Ausspruch berechtigt, dass, falls eine Verbindung zwischen der Cholsäure und Stearinsäure besteht, diese nur wenig charakterisirt und beständig sei.

Schliesslich habe ich noch einen Versuch angestellt, allein mit negativem Resultat. Eine 10 procentige Lösung von Stearinsäure in Schwefelkohlenstoff wurde lange Zeit mit einem grossen Ueberschuss von pulverförmiger Cholsäure in der Absicht geschüttelt, ob sich auf solche Weise eventuell eine Art Aufnahme der Stearinsäure durch die Cholsäure constatiren liesse; es zeigte sich jedoch hernach, dass die Concentration der Lösung bezüglich der in ihr gelösten Stearinsäure, wie es auch nach den vorigen Versuchen zu erwarten stand, dieselbe geblieben war.

Forstcorps bei St. Petersburg, im September 1880.

461. M. Schmoeger: Eine bis jetzt noch nicht beobachtete Eigenschaft des Milchzuckers.

(Eingegangen am 23. Oktober; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Als ich gelegentlich versuchte, die Concentration einiger Milchzuckerlösungen, welche zu Polarisationsversuchen gedient hatten, durch Eindampfen derselben, Trocknen und Wiegen des zurückgebliebenen Milchzuckers festzustellen, fand ich bedeutend weniger Milchzucker als die betreffende Lösung nach ihrer Darstellungsweise enthalten musste, z. B. statt $p = 16.41$, $p = 15.73$. Ich konnte mir dies nicht anders erklären, als dass in den heissen Lösungen der Milchzucker als wasserfreier Milchzucker vorhanden ist, wie dies Hesse gelegentlich seiner Versuche über Birotation schon ausgesprochen hat, und dass, wenn man die Lösung bei 100° zur Trockne verdampft, der Milchzucker vollständig, oder zum Theile wasserfrei zurückbleibt.

Lufttrockner, resp. über Schwefelsäure getrockneter, krystallisirter Milchzucker ($C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$) ändert, wie dies auch von allen