

kleines Volumen ein und setzt reichliche Mengen Alkohol bezw. Alkohol und Äther bis zur stark milchigen Trübung zu, so krystallisiert die Doppelverbindung in schön entwickelten, zu Bündeln vereinigten weißen Nadeln.

Die Substanz führt kein Krystallwasser: beim Erhitzen schwärzt sie sich unter Zersetzung bei 130° und schmilzt unscharf bei 175° .

0,223 g bei 110° getrockneter Substanz lieferten 0,885 g AgCl, entsprechend 0,0666 Ag.

Gefunden:	Berechnet auf $C_5H_{12}N_2O_2 \cdot HNO_3 + AgNO_3$:
Ag = 29,86%	29,60%

Über die Darstellung der schon von E. Fischer (s. oben) beschriebenen inaktiven Ornithursäure aus dem mir zur Verfügung stehenden Sulfat ist bereits in der vorhergehenden Abhandlung im Anschluß an die Beschreibung dieses Körpers berichtet worden. Die Gewinnung der Phenylisocyanatverbindung gelingt leicht nach dem von R. O. Herzog¹⁾ geschilderten Verfahren. Der Schmelzpunkt ihres Hydantoins liegt bei sehr vorsichtigem, langsamem Erhitzen bei 188° , wenige Grade niedriger, als ihn Sörensen (s. oben) für sein racemisches Produkt angegeben hat.

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. XXXIV, S. 525.

Analyse der Vernix caseosa.

I. Mitteilung.

Von

Dr. Leo Ritter von Zumbusch.

Aus dem Universitäts-Laboratorium für medizinische Chemie (Hofrat E. Ludwig
in Wien.)

(Der Redaktion zugegangen am 6. April 1909.)

Die Zusammensetzung des fettigen Hautsekretes beim Menschen ist für Chemiker und Dermatologen von Interesse. Einerseits sind in demselben sehr verschiedenartige Körper. Cholestearin und verwandte Stoffe, enthalten, andererseits ist die Art der Bildung des Hautfettes durchaus nicht aufgeklärt. Während die allgemeine Ansicht dahin geht, daß der Hauttalg nur aus den Talgdrüsen stamme, schreibt z. B. Unna¹⁾ den Schweißdrüsen eine maßgebende Rolle zu. Ganz unbekannt sind aber die chemischen Vorgänge bei der Bildung des fettigen Sekretes in den Talgdrüsen. Sicher ist, daß die Zellen derselben sich fortwährend vermehren, und von der Peripherie der Acini gegen die Mitte gedrängt werden, um hier zu zerfallen und zugrunde zu gehen. (Ein Vorgang, der analog zu stellen ist dem kontinuierlichen Neubilden, Verhornen und Abgestoßenwerden der stammverwandten Epidermiszellen.) Ob aber, wie man annimmt, diese Zelleiber den Talg bilden, ob sich aus ihrem Eiweiß tatsächlich Fett bildet, ist keineswegs so unbedingt feststehend. Die Bildung von Fett aus Eiweiß kann nur als ein sehr komplizierter Vorgang gedacht werden, wobei das Eiweißmolekül weitgehend gespalten, dann aber durch synthetische Vorgänge Fett gebildet wird.

Es scheint nun, um der Lösung dieser Fragen näher zu

¹⁾ Histopathologie der Hautkrankheiten.

kommen, gewiß nicht überflüssig, einmal das fertige Produkt einer möglichst genauen Untersuchung zu unterziehen.

Nun schien die Aussicht sehr gering, normalen Talg von der Haut von Menschen in solcher Menge rein zu gewinnen, daß man in der Lage wäre, die voraussichtlich ziemlich komplizierten Analysen vorzunehmen; ebenso ist der Inhalt von Atheromen, Dermoiden und ähnlichen pathologischen Gebilden durchaus nicht sicher als gleichwertig anzusehen, so wenig wie fettartige Sekrete von Tieren (Bürzeldrüse). Dagegen bietet sich in der Vernix caseosa eine Substanz, welche man sich in ziemlich reichlicher Menge verschaffen kann; dieselbe hat außerdem den Vorteil, daß sie nicht wie der Talg von Erwachsenen verunreinigt, vielleicht an der Luft oxydiert, und mit anderen Drüsensekreten (Schweiß) vermischt ist.

Es war dem Verfasser, dank dem liebenswürdigen Entgegenkommen der Vorstände der geburtshilflichen Kliniken, der Herren Professoren Chrobak, Schautu, Pikacek und v. Rosthorn, und deren Assistenten, denen hiermit der verbindlichste Dank ausgesprochen sei, möglich, eine beträchtliche Menge von Vernix caseosa zu erhalten.

Bevor die Versuchsanordnung und deren Ergebnisse besprochen werden, sei noch auf die früheren Untersuchungen von Vernix hingewiesen:

Die älteste in Betracht kommende Untersuchung ist wohl die von Buk.¹⁾ Er extrahierte Vernix caseosa mit Äther und fand in verschiedenen Proben einen Fettgehalt von 10,15%, 14,80% und 9,31%. Die Menge der ätherunlöslichen Bestandteile (Epithelien, Haare usw.) betrug 5,4%, die des Wassers 84,15%, der Aschengehalt 0,02—0,3% im Mittel.

Lehmann²⁾ gibt als Bestandteile Wasser, Asche, Härchen, Epithelzellen, eiweißartige Substanzen und Lipide an. Dem Zahlenverhältnis nach 66,98% Wasser, 6,5% Asche, 4% stickstoffhaltiger Substanz, und, offenbar aus einem anderen Präparat, 47,5% Ätherextrakt.

¹⁾ De Vernice caseosa. Inaugur.-Dissertation Halle 1844. zit. nach Ruppel. s. u.

²⁾ Lehrbuch der physiol. Chemie. 1853. II. Bd., S. 327.

Lehmann betont dabei, daß das Ätherextrakt zum Teil aus Fetten (Fettsäureglyceriden), zum Teil aus sogenannten Lipoiden bestehe. Unter den Fettsäuren wies er Elain und Margarinsäure in beträchtlicher Menge nach, als Lipotide treten hauptsächlich Cholesterin und ein ähnlicher Körper auf, aber keine phosphorhaltigen Lipotide.

Im Handbuch von Frey¹⁾ wird über die Vernix lediglich gesagt, daß sie eine fettige, mit Epidermiszellen durchsetzte Masse sei.

Mehrfache Untersuchungen über die fettigen Hauptsekrete sind von Liebreich²⁾ ausgegangen, sie haben unsere Kenntnisse beträchtlich erweitert: Liebreich hat besonders das Wollfett der Schafe zum Ausgangspunkt der Untersuchungen gemacht, er beschrieb dabei die Aufnahme von Wasser durch dasselbe, welchen Vorgang er als das Lanolisieren bezeichnete. Was die Herkunft des Hautfetts betrifft, so soll es nach Liebreich nicht allein aus den Talgdrüsen stammen, sondern sich auch beim Verhornungsprozeß direkt in den Epidermiszellen bilden. So konnte er in Oberhaut und Haaren des Faultieres (Bradypus), welches keine Talgdrüsen besitzt, durch die Cholestolreaktion Cholesterin nachweisen. Er macht die Annahme, daß sich Hautfett als nekrobiotisches Fett, wie dies Virchow bezeichnet, aus den Eiweißsubstanzen der verhornenden Epidermiselemente bilde. Das Eleidin ist eine Zwischenstufe zwischen Eiweiß und Fett (resp. Lipoid). In verschiedenen Proben von Vernix caseosa fand er 6,04⁰/₀, 10,44⁰/₀, 13,39⁰/₀, 8,87⁰/₀ und 18,36⁰/₀ Chloroformextrakt.

Mit histologischen Methoden suchte Wallace Beatty³⁾ die Herkunft der Vernix festzustellen. Er behandelte Haut von Föten mit reichlicher Vernix mit Osmiumsäure und konstatierte, daß die geschwärzten Massen auf der Oberfläche direkt mit geschwärzten Strömen, die aus den Talgdrüsen herausführten, in Zusammenhang standen.

¹⁾ Handbuch der Histologie und Histochemie, 1870, S. 166.

²⁾ Berliner klin. Wochenschr., 1885, Nr. 47; Virchows Archiv, 1890, Bd. CXXI; Archiv f. Anat. u. Physiol., 1890.

³⁾ British Journal of Dermatology, 1893, S. 213.

Dagegen wurden die Knäueldrüsen und deren Ausführungsgänge weder in ihrer Substanz, noch die Lumina, geschwärzt.

Am ausführlichsten beschäftigt sich mit dem Wesen und der Zusammensetzung unseres Körpers Ruppel:¹⁾ Die Schmiere wurde mit einem Spatel vorsichtig von neugeborenen Kindern abgeschabt und sofort untersucht. Es ergab sich bei verschiedenen Portionen ein Wassergehalt von 30,42, 47,216 und 26,92 %., der Ätherextrakt betrug 12,59, 16,38 resp. 9,20 %.. Im Durchschnitt 34,852% Wasser, 13,872% Ätherextrakt. Nach der Extraktion mit Äther bleibt ein feines, geschmeidiges Pulver zurück.

Der wässrige Auszug ergibt Spuren flüchtiger Fettsäuren, Spuren von Chlor und deutlich die Biuretreaktion.

Im Ätherextrakt konnte Cholesterin nachgewiesen werden. Derselbe wurde mit Alkohol gekocht, um etwa vorhandene Cholesterinfettsäuren zu zerlegen. Neben Cholesterin fand sich auch Isocholesterin. Die Fettsäuren, welche verseift worden waren, wurden mit Schwefelsäure frei gemacht und untersucht: der wässrige Rückstand nach Ausschüttelung der Fettsäuren wurde neutralisiert, eingeengt, mit Alkohol aufgenommen: nach Wiederholung der Prozedur blieb ein süßschmeckender Sirup zurück, der beim Erhitzen Acrolein entwickelte. Also ist auch Glycerin nachgewiesen.

Linser²⁾ kommt aus verschiedenen Gründen zu dem Schlusse, die Vernix caseosa könne mindestens nicht allein aus den Epidermiszellen stammen, sondern sicher auch aus dem Sekret der Talgdrüsen.

Jacquet und Rondeau³⁾ haben von 6 Neugeborenen 20 g Vernix zusammengemischt und untersucht. Sie stellten einen Wassergehalt von 71,15% fest und erhielten durch Extraktion mit Äther eine fettige, im Aussehen an Butter erinnernde Masse, welche bei 34° schmolz, sich mit Osmiumsäure schwärzte und die Cholesterinreaktion gab. Der Ätherrückstand, meist aus Epithelien bestehend, betrug 19,75%, das Fett und

¹⁾ Diese Zeitschrift, 1896. Bd. XXI. S. 122.

²⁾ Habilitationsschrift 1904, bei Lippert in Naumburg

³⁾ Annales de dermatologie et de syphiligr., 1904.

Cholesterin 9,05%, die Asche 0,80% der Masse. Die Autoren konnten auf histologischem Wege, durch Osmierung nachweisen, daß das Fett aus den Talgdrüsen stammt.

Wenn man diese Untersuchungen in Vergleich zieht, so fällt neben der geringen Zahl derselben in erster Linie die Verschiedenheit der Resultate auf. Eine tabellarische Zusammenstellung der Werte ergibt folgendes:

	Autor		Wasser %	Asche %	N-haltige Substanz %	Fettige Substanz %
1.	Buk	I.	—	—	—	10,15
		II.	—	—	—	14,80
		III.	—	—	—	9,31
		Durchschnitt . . .	84,15	0,02—0,30	5,4	11,42
2.	Lehmann		66,98	6,5	4	47,5(?)
3.	Liebreich	I.	—	—	—	6,04
		II.	—	—	—	10,44
		III.	—	—	—	13,39
		IV.	—	—	—	8,87
		V.	—	—	—	18,36
	Durchschnitt . . .	—	—	—	11,42	
4.	Ruppel	I.	30,42	—	—	12,59
		II.	47,216	—	—	16,38
		III.	26,92	—	—	9,20
		Durchschnitt . . .	34,852	—	—	13,872
5.	Jacquet u. Rondeau		71,15	0,80	19,75	9,05

Über die Mengenverhältnisse der gefundenen Fettsäuren, des Glycerins, des Cholesterins und der anderen Lipoiden sind nirgends Angaben gemacht.

Was die großen Differenzen im Wassergehalt betrifft, so sind sie wohl darauf zurückzuführen, daß die einen Untersucher den Wassergehalt sofort nach dem Abstreichen der Vernix von dem noch durch Fruchtwasser feuchten Neugeborenen

untersucht haben dürften, während vielleicht andere das Präparat länger der Luft ausgesetzt bearbeiteten, wo es schon einzutrocknen begann.

Sehr auffallend und nicht ohne weiteres erklärbar ist die Verschiedenheit der Werte von Aschengehalt und ätherunlöslicher Substanz: doch konnte auch Verfasser konstatieren, daß die einzelnen Portionen der Substanz sich bei ganz gleicher Behandlung sehr verschieden verhielten. Während manche in der kürzesten Zeit vollständig extrahiert waren, und nur ein feines, weiches Pulver im Fettlösungsmittel zurückblieb, klumpten sich andere zusammen und gaben an häufig gewechselte Flüssigkeit immer wieder Spuren fettiger Substanz ab. Es wäre nicht undenkbar, daß Verunreinigungen (Vaginalsekret od. dgl.) in solchen Fällen die Ursache sind, wenn unvollständige Extraktion erzielt wurde und die Werte schwanken.

Bevor wir auf die eigenen Resultate eingehen, sei die Methode der Materialgewinnung und Verarbeitung kurz beschrieben: Bei Kindern, die mit reichlicher Vernix bedeckt waren, wurde dieselbe mittels eines reinen Spatels vorsichtig abgeschabt, so daß kein Blut und kein Meconium beigemischt wurde. Die Ausbeute von einem Neugeborenen ist dabei oft recht beträchtlich, oft ein fast hühnereigroßer Klumpen. Wenn nicht Bestimmungen gemacht wurden, bei welchen die Substanz unverändert notwendig ist, wurde dieselbe sofort in ein Glas mit Glasstopfel geworfen, welches mit reinem Aceton halb angefüllt war. Dies geschah, um die Lösung der fettigen Massen einzuleiten, um das Wasser, welches bei einer Äther- oder Chloroformextraktion hindert, wegzubringen und um zu verhindern, daß die Substanz an der Luft ranzig werde. Im Aceton, welches öfters gewechselt wurde, konnten die Ballen zu kleinen Bröckeln zerstampft werden, was mittels eines zugerichteten Glasstabes geschah: diese Bröckel wurden dann in Schleicher-Schüllsche Hülsen gefüllt und in Soxhlet'schen Extraktionsapparaten mit Äther erschöpft. Aus dem abfiltrierten Aceton wurde das Fett so gewonnen, daß bei gelinder Wärme in Schalen abgedampft wurde, bis stärkeres Schäumen anzeigte, das Aceton sei zum größten Teil fort.

Nach dem Erkalten schied sich das Fett in Scheiben an der Oberfläche der wässerigen Flüssigkeit ab: es wurde durch Ausschütteln mit Äther vom Wasser getrennt.

Die nach dem Abdestillieren des Äthers bleibenden Rückstände bildeten, mit dem aus dem Aceton gewonnenen vereinigt, die Gesamtheit der Fette und fettartigen Stoffe der Vernix (das Destillieren geschah im Wasserstoffstrom), während der ätherunlösliche Teil aus den Extraktionshülsen gesammelt wurde.

Im ganzen dürften etwa 1800—2000 g Vernix in Arbeit genommen worden sein, genau läßt sich die Menge nicht angeben, weil eine Wägung der acetongefüllten Gläser keinen Wert gehabt hätte, denn es konnte bei den Manipulationen an den Kliniken leicht etwas verschüttet werden.

Die einzelnen Untersuchungen, die, wie bemerkt, teils mit frischer Vernix, teils mit den getrennten Teilen vorgenommen wurden, ergaben folgende Werte:

Der Wassergehalt: 1,670 g frischer, feuchter Vernix hinterließ, in einem Wägegias bei 110° C. zum konstanten Gewicht getrocknet, 0,3470 g, was einem Verlust von 1,3240 g Wasser (und andern flüchtigen Beimengungen?) entspricht.

Es beträgt also der Wassergehalt 80,33 %.

Derselbe Versuch ergab, mehrmals wiederholt, ganz verschiedene Werte, so daß daraus hervorgeht, daß die Vernix nicht in allen Fällen mit Wasser ganz gesättigt ist oder daß vielleicht ihr Aufnahmevermögen schwankt. Man muß nämlich in Betracht ziehen, daß ja das Wasser nicht chemisch vereinigt wird, sondern in winzigen Tröpfchen in der Substanz verteilt, mit dem Mikroskop sichtbar gemacht werden kann, so daß der Wassergehalt keine konstante Größe bilden kann. Um zu sehen, wieviel Wasser die Vernix aufnehmen kann, ohne dabei makroskopisch das Aussehen einer homogenen, salbenartigen Masse zu verlieren, wurde eine Portion mit Wasser durch eine Stunde in der Reibschale verrührt. Eine Bestimmung des Wassergehaltes zeigte, daß die Vernix mit Wasser ziemlich gesättigt ist, denn es fanden sich 24,19 % Rückstand, 0,4898 g aus 2,0244 g, was einem Wassergehalt von 75,81 % entspricht.

Größere eingeschlossene Wassertropfen waren durch Auskneten der verriebenen Substanz in Filtrierpapier entfernt worden.

Da die Vernix immer in Kontakt mit dem Fruchtwasser ist, schien es zwar an sich nicht wahrscheinlich, daß sie irgend welche nennenswerten wasserlöslichen Bestandteile enthält; doch wurde eine Portion frischer, von Blut und Meconium reiner Vernix durch längere Zeit in einer Reibschale mit destilliertem Wasser und dann mit 10%iger Kochsalzlösung verrieben.

Die abfiltrierte, wässrige Flüssigkeit ist leicht trüb, opalisierend, blaßgelblich, sie reagiert schwach alkalisch. Das Resultat der Biuretreaktion ist zweifelhaft, vielleicht schwach positiv; die Murexidprobe fällt negativ aus, ebenso die Jodreaktion auf Glykogen. Von den Eiweißreaktionen zeigt Ferrocyankalium-Essigsäure und die Kochprobe schwache Trübung, ebenso entsteht eine minimale Fällung mit Gerbsäure. Phosphormolybdänsäure erzeugt keine Trübung. Der Kochsalzlösungsextrakt sieht ganz ähnlich aus, ergibt beim Kochen mit Essigsäure ebenfalls Spuren von Trübung, weiters auch mit Ferrocyankalium. Die Biuretprobe, die Proben mit Phosphormolybdänsäure und mit Gerbsäure sind negativ.

Es war vorherzusehen, daß die Mengenverhältnisse von ätherlöslicher Substanz und Rückstand in einzelnen Fällen sehr verschiedene sein würden: erstens haben die früheren Untersucher sehr verschiedene Resultate gewonnen, dann aber erscheint ein wechselndes Verhalten wahrscheinlich: die Menge der abgestoßenen Haare und Epidermiszellen einerseits, die Menge des ausgeschiedenen Talgs andererseits können ja naturgemäß bei verschiedenen Fällen sehr verschieden sein.

Es wurde eine Bestimmung in der Weise ausgeführt, daß Vernix, die im Wägglas zum konstanten Gewicht getrocknet war, so oft mit Äther übergossen wurde, bis sich kein Gewichtsverlust der getrockneten, vom Äther befreiten Substanz einstellte:

0,3470 g trockener Vernix gab 0,1631 g an den Äther ab, was einem Prozentsatz von 47,00% entspricht.

Bei einem zweiten Versuch hinterließen 0,3700 g Vernix nur 0,0909 g ätherunlöslichen Rückstand: es waren also 75,4% in Äther löslich.

Nach Feststellung dieser Werte wurde daran gegangen, die Produkte der oben beschriebenen Aceton- und Ätherbehandlung der Vernix zu untersuchen.

Erstens wurde die wässrige Flüssigkeit untersucht, die nach dem Abdampfen des Acetons und Ausschütteln der fettigen Massen restierte.

Zweitens der ätherunlösliche Rückstand, drittens als wichtigster Teil die ätherlösliche Substanz.

Die wässrige Flüssigkeit nimmt, sobald der Acetongeruch geschwunden ist, einen widerlichen Ziegen- oder Schafgeruch an, sie ist gelbbraun, leicht trüb. Ein Teil wird direkt untersucht, ein Teil eingedampft und mit Wasser aufgenommen. Bei beiden Portionen ist die Biuretreaktion, die Urobilinreaktion mit Zinkchlorid und Ammoniak, sowie die Gmelinsche Gallenprobe negativ. Im spärlichen Sediment sind lediglich unbestimmbare Partikelchen und Krümel zu sehen, die Asche, welche man aus ihr erhält, ist sehr spärlich, sie besteht fast ganz aus Chlornatrium.

Der ätherunlösliche Anteil, welcher in den Extraktionshülsen zurückbleibt, ist nach dem Trocknen ein gelbliches, sich mild und weich anführendes Pulver, das sehr leicht ist; beim Erhitzen auf dem Platinblech riecht es nach verbrannten Haaren und hinterläßt minimale Mengen rötlicher Asche. Unter dem Mikroskop sieht man lauter unregelmäßige Partikelchen von ziemlich gleicher Größe, ab und zu sind sie zu größeren Klümpchen zusammengeballt; zwischen denselben liegen massenhaft Lanugohärchen. Läßt man Wasser unter das Deckglas strömen, so hellen sich die Partikel mehr auf und man erkennt, daß sie zum Teil ganze Epidermiszellen, zum Teil Fragmente von solchen sind. Es wurde nun noch der Stickstoffgehalt der Substanz nach Kjeldahl bestimmt, und 14,53% resp. 13,46% und 14,00% Stickstoff gefunden. Die Werte sind niedriger als die von verschiedenen Autoren für Keratine angegebenen, welche sich zwischen 16,43% und 17,51% bewegen. Dies ist vielleicht darauf zurückzuführen, daß eben doch noch Spuren von fettartigen oder anderen stickstofffreien Körpern beigemischt waren.

Der Schwefelgehalt aus 0,2404 g resp. 0,6709 g, nach

Carius bestimmt, betrug 0,80% resp. 0,84%. Er ist ebenfalls wesentlich niedriger als der für die Keratine bestimmte. Dies könnte dadurch zu erklären sein, daß die Epidermiszellen im Fötalleben vielleicht nicht vollständig keratinisiert werden.

Aus 1,0034 g zum konstanten Gewicht getrockneter Substanz, welche beim Trocknen 9,24% Wasser abgegeben hatte, wurde durch vorsichtiges Glühen im Porzellantiegel der Aschengehalt bestimmt. Es blieben 0,0327 g Asche zurück, 3,26% der ätherunlöslichen Substanz, 0,81% der trockenen, wasserfreien Vernix.

Die Asche war rötlich gefärbt, zum Teil in Wasser löslich, sie reagierte schwach alkalisch und enthielt Chlorwasserstoff, Schwefelsäure, keine Phosphorsäure. Natrium war deutlich, Kalium nur in Spuren nachweisbar, kein Calcium, dagegen deutliche Spuren von Eisen. Sie brauste auf Säurezusatz nicht auf. Der wasserlösliche Anteil betrug 0,0171 g, der wasserunlösliche Teil 0,0156 g.

Um noch einmal festzustellen, ob sicher keine Phosphorsäure da wäre, wurde das Produkt der Schwefelbestimmungen in folgender Weise untersucht:

Die vom schwefelsauren Baryum abfiltrierte Flüssigkeit, mit dem Waschwasser vereinigt, wurde eingengt, mit Schwefelsäure das Chlorbaryum gefällt und abfiltriert. Das Filtrat wurde mit Ammoniakwasser stark alkalisch gemacht und mit Magnesiumamixtur gefällt. Der Niederschlag, dessen Menge unwägbare klein war, auf einem ganz kleinen Filterchen gesammelt, gewaschen, mit warmer Salpetersäure gelöst. Auf Zusatz von molybdänsaurem Ammon entstand auch nicht die Spur eines gelben Niederschlags. Also konnte auch so keine Phosphorsäure nachgewiesen werden.

Der ätherlösliche Anteil der Vernix wurde durch Abdestillieren von der Hauptmenge des Äthers befreit: sodann wurde die Masse durch 6 Stunden im Wasserstoffstrom auf 120° erhitzt, um alle Spuren der Lösungsmittel und eventuell beigemengtes Wasser auszutreiben.

Das so behandelte Präparat ist gelblich gefärbt, durchscheinend, riecht eigentümlich scharf, ähnlich wie Dermoidfett

recht, nach flüchtigen Fettsäuren. Die Konsistenz ist weich, salbenartig, eher weicher als Butter, fast wie Vaseline, die Reaktion neutral. Im ganzen waren etwa 380 g Fettmasse gewonnen worden.

Die Untersuchung des Fettes geschah in der Weise, wie sie in Benedikt's Lehrbuch, Analyse der Fette und Wachsarten, herausgegeben von Ulzer, angegeben wird. Alle Werte sind die Mittel aus Doppelbestimmungen:

Spezifisches Gewicht, mit dem Pyknometer bestimmt	0,9003 g
Schmelzpunkt	34,0°
Erstarrungspunkt	29,2°
Säurezahl	8,11
Verseifungszahl	128,9
Ätherzahl somit	120,79
Reichert-Meisslsche Zahl für 5 g (nach Meissl)	0,720
Jodzahl	47,42

Um zu erfahren, ob phosphorhaltige Lipide in der Vernix enthalten seien, wurden 1,2000 g im Porzellantiegel vorsichtig verascht. Hierbei trat ein intensiver, stechender Acrolein-geruch auf, als Beweis für das Vorhandensein von Glycerin. Die Menge der Asche betrug nur 0,0120 g. Diese wurde in verdünnter Salpetersäure gelöst und mit molybdänsaurem Ammon, das auch in Salpetersäure gelöst wurde, versetzt. Es zeigte sich keine Spur von Gelbfärbung oder Niederschlag.

Sodann wurden 63 g von der Fettmasse mit alkoholischer Kalilauge, 30 g Ätzkali auf 500 g reinsten absoluten Alkohol, verseift. Es wurde im Wasserstoffstrom 6 Stunden auf dem Wasserbade mit Rückflußkühler gekocht. Die Seifenlösung wurde mit Wasser verdünnt und im Wasserstoffstrom eingedampft, der Rückstand abermals mit ca. 1000 g Wasser aufgelöst und eingedampft, um allen Alkohol zu entfernen.

Dann wurde die ganze Masse mit Wasser in einen großen Scheidetrichter gebracht und mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther wurde so oft erneuert, bis er nichts mehr aus der Seifenlösung aufnahm und dieselbe von den Cholesterinkörpern befreit war.

Nach Abdampfen des Äthers im Wasserstoffstrom wurden die cholesterinartigen Körper in einem wohlverschlossenen Glas, in einem evakuierten Exsikkator über Schwefelsäure dunkel aufbewahrt.

Damit die Cholesterinportion sicher frei von Seifen sei, wurde der Äther vor dem Eindampfen mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt.

Die Seife wurde mit Salzsäure zerlegt und die Fettsäuren mit Äther vollständig ausgeschüttelt, der Äther im Wasserstoffstrom vollständig vertrieben und die Substanz ebenso aufbewahrt wie die Cholesterinportion.

Die ausgeätherte wässrige Flüssigkeit wird auf ca. 500 ccm eingedampft, auf 1000 ccm aufgefüllt und in einer dunklen Flasche mit Glasstopfen versiegelt.

Geringe Verluste ließen sich bei der Manipulation mit der Fettmasse nicht vermeiden, im ganzen wurden ca. 19 g Fettsäuren und 38 g unverseifbare, ätherlösliche Substanz gewonnen.

Zu einem späteren Zeitpunkte wurde eine zweite Portion Vermixfettmasse (120 g) in analoger Weise verseift, von Alkohol befreit, und dann versucht, mit Äther die Cholesterinkörper auszuschütteln. Dies scheiterte aber, trotz starker Verdünnung der Seifenlösung, daran, daß der Äther mit der Flüssigkeit ein Magma bildete, aus welchem sich auch nach wochenlangem Stehen nichts abschied. Es wurde daher der Äther abgedampft und durch vorsichtiges Zusetzen von Chlorcalciumlösung eine Kalkseife gebildet. Diese ist in Äther ganz unlöslich. Die ganze Masse wurde abfiltriert, im Wasserstoffstrom getrocknet und zerrieben. Dann wurden die Cholesterinkörper in Soxhlet'schen Extraktionsapparaten mit Petroleumäther extrahiert. Der Petroleumäther war durch zweimaliges Abdestillieren bei 70° von schwerflüchtigen Beimischungen befreit worden. Die Cholesterinkörper wurden bei 110° im Wasserstoffstrom von Petroleumäther befreit und wie die erste Portion verwahrt.

Die Kalkseifen wurden dann mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt und mit Äther ausgeschüttelt wie bei der ersten Portion.

Die Kalksalze der flüchtigen Fettsäuren mußten bei der Fällung der anderen Kalkseifen im Wasser bleiben. Daher

wurde dieses Filtrat mit Schwefelsäure angesäuert und destilliert. Das Destillat, in welchem die flüchtigen Fettsäuren enthalten sein müssen, ist wasserhell, reagiert sauer und riecht deutlich nach flüchtigen Fettsäuren.

Silbernitrat wird in der Wärme reduziert, Eisenchlorid erzeugt in der neutralisierten Flüssigkeit keine Rotfärbung. Es scheint also Ameisensäure vorhanden zu sein, während Essigsäure nicht nachgewiesen werden konnte.

Durch tropfenweisen Zusatz von verdünntem Barytwasser zum Destillat kann kein Niederschlag erzeugt werden. Erst beim Eindampfen auf ein kleines Volumen scheidet sich eine geringe Menge weißen Niederschlages ab, der sich jedoch, abfiltriert, getrocknet und mit Salzsäure behandelt, unter Aufbrausen zum größten Teil löst.

Dieser Niederschlag wird mit Wasser aufgenommen, mit Schwefelsäure versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdunsten des Äthers bleiben in der Schale einige winzige Tröpfchen zurück, die nach flüchtigen Fettsäuren riechen. Die Menge ist zu klein, um einen weiteren Versuch anzustellen.

Die etwa vorhandenen wasserlöslichen Barytseifen werden auch zerlegt, ausgeäthert, doch bleibt kein merklicher Rückstand.

Aus der zweiten Portion Vernixfett (120 g) wurden 40 g nicht flüchtige Fettsäuren und 71 g cholesterinartige Fettmasse erhalten.

Die vom Äther vollständig befreiten Fettsäuren sind gelb gefärbt, von fettig wachsartiger Konsistenz, fast geruchlos. Ihre Untersuchung ergibt:

Schmelzpunkt	53°
Erstarrungspunkt	40°
Jodzahl	31.3.

Um zu bestimmen, wieviel an Säuren der Ölsäurereihe vorhanden sei, wurde das Verfahren nach Röse eingeschlagen: 1 g Fettsäure wurde in 80 ccm reinstem Äther in einem Meßkolben gelöst, mit $\frac{1}{2}$ g feinstverteiltem reinen Bleioxyd versetzt und tüchtig geschüttelt. Nach 24stündigem Stehen wurde Äther auf 100 ccm aufgefüllt und 50 ccm mit der Pipette entnommen. Dieses Quantum wurde in einem Porzellantageß abgedunstet

und dann verascht. Aus der Menge des vorfindlichen Bleioxyds wurde die gelöst gewesene Ölsäure errechnet. Der aus zwei Bestimmungen erhaltene Mittelwert betrug 41,2% Ölsäure.

Um nun die Ölsäure von den festen Fettsäuren zu trennen, wurde die gesamte Fettsäureportion mit Bleioxyd verseift, die Bleiseife fein verrieben und mit Äther vollständig extrahiert.

Das gelöste ölsäure Blei und die Bleiseife der festen Fettsäuren wurden dann mit verdünnter Salzsäure zerlegt, mit Äther ausgeschüttelt und vom Äther im Wasserstoffstrom befreit.

Die festen Fettsäuren sind geruchlos, ziemlich hart, gelb; die Untersuchung ergibt folgende Werte:

Schmelzpunkt . . . 56,5°

Erstarrungspunkt 48°

Jodzahl 25,84.

Die Trennung und Bestimmung der einzelnen Fettsäuren, die quantitative Glycerinbestimmung und die Untersuchung der nicht verseifbaren Fettsubstanzen ist in Durchführung und wird später veröffentlicht.