

# Zur Frage des Vorkommens von Kieselsäure im Organismus.

Von

Dr. Carl Cerný.

(Aus dem Laboratorium für medizinische Chemie der böhmischen Universität in Prag.)

(Der Redaktion zugegangen am 25. August 1909.)

Die Frage nach dem Vorkommen und der Bedeutung der Kieselsäure im Organismus ist schon oft Gegenstand mehr oder weniger eingehender Untersuchungen gewesen. Es ist schon lange bekannt, daß die Aschen mancher Pflanzen besonders reich an Kieselsäure sind. Doch haben neuere Beobachtungen den Nachweis geliefert, daß die Kieselsäure zum Wachstum der Pflanzen nicht absolut notwendig ist und von der Pflanze auch völlig entbehrt werden kann. Jodin<sup>1)</sup> hat in seinen das Maiskorn betreffenden Versuchen gezeigt, daß man Maispflanzen auch in mehreren aufeinander folgenden Generationen in kiesel-säurefreien Medien züchten kann. Doch haben einige Beobachtungen ergeben, daß solche kiesel-säurearmen Pflanzen häufiger von Parasiten heimgesucht werden und mehr durch diese leiden, als die normal ernährten. Auf Grund dieser Erfahrungen wird angenommen, daß die Pflanze durch die Verkieselung der Zellwände gegen die Angriffe pflanzlicher und tierischer Schädlinge geschützt wird.

Auch im Tierkörper wurden geringe Mengen von Kieselsäure wiederholt gefunden; besonders die Federn der Vögel,<sup>2)</sup> Haare der Tiere,<sup>3)</sup> dann das Pankreas<sup>4)</sup> sollen die Kieselsäure konstant enthalten.

<sup>1)</sup> Zitiert nach Jahrb. f. Fortschr. d. Chem., 1883, S. 1392.

<sup>2)</sup> Gorup-Besanez, Zitiert nach Jahrb. f. Fortschr. d. Chem., 1847—48, S. 935.

<sup>3)</sup> F. Kall, Zitiert nach Maly, Jahrb., 1900, S. 512.

<sup>4)</sup> A. J. Kunkel, Zitiert nach Maly, Jahrb., 1898, S. 438.

In neuerer Zeit hat H. Schulz<sup>1)</sup> diese Frage zum Gegenstand ausführlicher Versuche gemacht und kommt auf Grund seiner Beobachtungen zum Schluß, daß «wo Bindegewebe im Tierkörper sich findet, da auch die Kieselsäure mit Sicherheit angetroffen wird» und daß «der Kieselsäuregehalt bei dem gleichen Gewebe in der Jugend des Individuums höher ist, wie im Alter und seinen höchsten Wert im embryonalen Bindegewebe (Whartonschen Sulze) erreicht.»

Mit der Bestimmung des Kieselsäuregehaltes der Whartonschen Sulze und der menschlichen Nabelstränge befaßte sich neuerdings Frauenberger,<sup>2)</sup> konnte aber die Schulzschen Angaben nicht völlig bestätigen. Er fand den Kieselsäuregehalt bedeutend geringer, als von Schulz angegeben wurde (0,0284 % gegen 0,5985 %  $\text{SiO}_2$  für die Asche).

Schon in den 70er Jahren sprach Ladenburg<sup>3)</sup> die Vermutung aus, daß die Kieselsäure im Organismus vielleicht wenigstens zum Teil auch in organischer Bindung vorkommt. Bald darauf zeigte aber Lange,<sup>4)</sup> «daß das Silicium im Saft von Equisetum hiemale in keiner andern Form, als der einer sehr verdünnten Kieselsäurehydratlösung enthalten sein könnte, als welche es auch von vielen Pflanzen aufgenommen wird.»

Im Jahre 1897 hat Drechsel<sup>5)</sup> eine vorläufige Mitteilung veröffentlicht, in welcher er über die unter seiner Leitung von Frl. Winogradow ausgeführten Versuche berichtete. Wenn die Federn mit alkoholhaltigem Äther extrahiert werden, bildet

<sup>1)</sup> H. Schulz, Über den Kieselsäuregehalt menschl. u. tierischer Gewebe, Pflügers Archiv, Bd. LXXXIV, S. 67. — Weitere Untersuchungen über den Kieselsäuregehalt usw., Pflügers Arch., Bd. LXXXIX, S. 112.

<sup>2)</sup> F. Frauenberger, Üb. den Kieselsäuregehalt der Whartonschen Sulze, Diese Zeitschrift, Bd. LVII, S. 17.

<sup>3)</sup> A. Ladenburg, Über die Natur der in den Pflanzen vorkommenden Siliciumverbindungen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellsch., Bd. V, S. 568.

<sup>4)</sup> W. Lange, Über die Natur der in den Pflanzen vorkommenden Siliciumverbindungen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellsch., Bd. XI, S. 822.

<sup>5)</sup> E. Drechsel, Vorläufige Mitteilung über einen natürlich vorkommenden Kieselsäureester, Zentralblatt f. Physiol., Bd. XI, S. 361.

sich beim Erkalten des Extraktes ein Niederschlag, welcher in Chloroform gelöst und aus dieser Lösung durch Alkohol gefällt werden kann. Die Analyse dieser Kieselsäure enthaltenden Substanz ergab: 80,19 % C, 12,11 % H und 2,98 % Asche. Die Asche löste sich in Flußsäure, und die erhaltene Lösung verflüchtigte sich beim Verdampfen auf dem Wasserbade bis auf einen geringen Rückstand. Dazu wird noch bemerkt, daß auch die benützte Flußsäure nicht ganz ohne Rückstand flüchtig war. Die erhaltene Substanz gab nicht die Cholesterinreaktion. Aus der Analyse berechnete Drechsel für dieselbe die Formel:  $\text{Si}(\text{O} \cdot \text{C}_{34}\text{H}_{59}\text{O})_4$  und erklärte sie für den Orthokieselsäureester eines zweiwertigen Alkohols  $\text{C}_{34}\text{H}_{60}\text{O}_2$ .

Drechsels Tod unterbrach offenbar weitere Versuche in dieser Richtung, weil jede weitere Mitteilung ausblieb.

Ich habe diese Versuche wiederholt und in der Hauptsache zwei Präparate nach dem von Drechsel angegebenen Verfahren dargestellt, eines aus Gänsefedern und ein zweites aus gemischtem, meistens aus Hühnerfedern bestehendem Gefieder.

Die Federn wurden in etwa 200 g-Portionen in einem zu diesem Behufe eigens konstruierten, um jede mögliche Verunreinigung (aus Korken usw.) bei der lange andauernden Extraktion zu vermeiden, bloß mit Glasschliffen versehenen Extraktionsapparate mit alkoholhaltigem Äther extrahiert. Der nach dem Erkalten des ätheralkoholischen Auszuges entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, getrocknet, dann in Chloroform unter Erwärmen am Wasserbade gelöst; zur Lösung wurde Alkohol bis zur dauernden Trübung zugesetzt und die Flüssigkeit in die Kälte gestellt. Die ausgeschiedene Substanz wurde dann abgesaugt und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

Die aus den Hühnerfedern gewonnene Substanz schied sich aus Ätheralkohol stark gelbbraun gefärbt aus. Zur Reinigung wurde dieselbe, nach dem Trocknen im Vakuum, in einem kleinen Soxhletschen Extraktionsapparat mit Chloroform behandelt, der Chloroformauszug dann mit Alkohol bis zum Eintreten dauernder Trübung versetzt und der nach dem Erkalten der Flüssigkeit ausgeschiedene Niederschlag durch Filtration von der Mutterlauge getrennt und getrocknet. Dieses Verfahren

wurde einigemal wiederholt, bis endlich ein nur schwach gelblich gefärbtes Präparat gewonnen wurde.

Außer den ganzen Federn habe ich in einem Versuche aus etwa  $\frac{1}{2}$  kg großen Federn die Stämme und die Fahnen separat verarbeitet.

Gorup-Besanez<sup>1)</sup> gibt auf Grund seiner Beobachtungen an, daß die Federn älterer Vögel reicher an Kieselsäure sind, als die der jüngeren Tiere. Man konnte erwarten, daß, wenn die Federn eine siliciumorganische Verbindung enthalten, denselben beim Wachstum in dieser Form aus Hautpapillen das Silicium zugeführt wird, später jedoch in Form der anorganischen Kieselsäure ausfällt. Es war demnach die Vermutung nahe, daß die Spule mit der Seele, dann die Marksubstanz des Schaftes eine solche Substanz in verhältnismäßig reichlicherer Menge enthalten werden, als die Fahnen oder die ganzen Federn, welche übrigens mit kieselsäurehaltigem Staube verunreinigt sind.

Etwa  $\frac{1}{2}$  kg Gänsefedern (meistens große Schwung- und Schwanzfedern) wurden gerupft und so im ganzen etwa 230 g Fahnen und 246 g Stämme gewonnen. Die Stämme wurden zuerst mittels Schere fein zerschnitten, dann auf kleines Korn zermahlen. Die so gewonnene Masse wurde dann 24 Stunden lang mit alkoholhaltigem Äther extrahiert, der nach dem Erkalten des Auszuges ausgeschiedene Niederschlag in Chloroform gelöst, die Lösung mit Alkohol gefällt, die ausgeschiedene Substanz abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Dann wurde das Präparat noch einmal aus Chloroformalkohol umkrystallisiert. (Präparat A.)

Auf ähnliche Art habe ich auch die Fahnen verarbeitet.

Bei diesem Versuche lieferten:

246 g Stämme	0,425 g,	entsprechend	0,17%	Substanz
230 » Fahnen	0,345 »	»	0,15%	»

Ein wesentlicher Unterschied in der Menge der gewonnenen Substanz ist also nicht bemerkbar, so daß die oben ausgesprochene Vermutung sich nicht bestätigte.

Die bei den übrigen Versuchen erhaltenen Werte waren:

<sup>1)</sup> l. c.

280 g Gänsefedern	gaben	0,31 g	=	0,11%	Substanz
870 „	„	1,12 „	=	0,13%	„
2560 „ Hühnerfedern	„	8,86 „	=	0,346%	„

Das aus den Stämmen erhaltene Präparat (A) zeigte einen Schmelzpunkt von  $76^{\circ}$  und die Analyse desselben lieferte folgende Zahlen:

0,1231 g Substanz (vakuumtrocken) gaben 0,1387 g  $H_2O$ , 0,3519 g  $CO_2$  und 0,0005 g Asche  
entsprechend 12,51% H, 77,94% C und 0,4% Asche.

Nach dem Umkrystallisieren wurden 0,2106 g Substanz zurückgewonnen (Präparat A 1); der Schmelzpunkt sank dabei auf  $65^{\circ}$ .

0,0939 g Substanz gaben 0,1094 g  $H_2O$ , 0,2730 g  $CO_2$  und 0,0004 g Asche  
entsprechend 12,94% H 79,29% C „ 0,42% „

Die gewonnene Substanz war schneeweiß, schied sich auf den Wänden des Gefäßes in Form von kleinen, kugeligen, oft stecknadelkopfgroßen Drusen aus, welche unter dem Mikroskope sich als aus feinen, säulenförmigen, radiär angeordneten Krystallen zusammengesetzte Rosetten erwiesen, in denen die an den Rändern hervorragenden Krystalle sich durch eine starke Lichtbrechung auszeichneten.

Der Nachweis von Kieselsäure wurde bei diesen ersten Versuchen, da keine absolut reine, ohne Rückstand flüchtige Flußsäure zu Gebote stand, in der Weise geführt, daß die im Platinschiffchen verbliebene Asche in der Phosphorsalzperle geprüft wurde.

Bekanntlich scheidet sich die Kieselsäure in der Phosphorsalzperle in Form einer mehr oder weniger durchscheinenden Masse, als sogenanntes Skelett aus. Dieses ändert sich durch das Flattern mit den äußeren Flammenschichten so, daß sich die Kieselsäure krystallinisch ausscheidet.

Löst man dann eine solche Perle am Objektträger in einem Tropfen Wasser auf und betrachtet die Lösung unter dem Mikroskope, so zeigt sich die Kieselsäure in Form rhombischer Krystalle und Drusen.

Bei der Prüfung der bei den erwähnten Analysen im Schiffchen verbliebenen Aschen zeigte die Perle immer eine Trübung, ein deutliches Skelett war jedoch nie bemerkbar;

bei der mikroskopischen Untersuchung wurden die Krystalle vermißt.

Zu den weiteren Versuchen wurde eine, durch wiederholte Destillation in Plattingefäßen gereinigte Flußsäure verwendet. Dieselbe hinterließ nach dem Verdampfen am Wasserbade gar keinen Rückstand. Die bei den folgenden Analysen erhaltenen Aschen wurden in der Weise geprüft, daß nach dem Wägen in das Platinschiffchen ein Tröpfchen verdünnter Schwefelsäure und etwa 1 ccm Flußsäure gebracht wurde und nach dem Verdampfen der Flüssigkeit das Schiffchen wieder gewogen wurde. Der Gewichtsverlust wurde als Kieselsäuregehalt gerechnet.

Eine größere Menge der fraglichen Substanz wurde aus 2560 g Federn (meistens Hühnerfedern) gewonnen. Sie wurde, wie schon oben angegeben ist, mehrmals umkrystallisiert und schließlich in Form eines nur schwach gelblich gefärbten Präparates (Präparat *B*) erhalten. Unter dem Mikroskope zeigte sie die oben beschriebenen Krystallformen und gab nicht die Cholesterinreaktion. Bei der ersten Krystallisation wurden aus Chloroformalkohol 7,56 g dieser Substanz gewonnen; aus der Mutterlauge schieden sich dann noch etwa 1,3 g aus. Die Mutterlauge von dieser zweiten Krystallisation lieferte noch eine geringe Menge Substanz, welche aber keine deutlichen Krystalle aufwies und nach dem Trocknen im Vakuum sich in eine hornartige Masse verwandelte.

Die bei der ersten Krystallisation gewonnene Substanz schmolz bei 54° und die Analyse derselben ergab folgende Werte:

- a) 0,1868 g gaben 0,2134 g H<sub>2</sub>O, 0,5570 g CO<sub>2</sub> und 0,0006 g Asche  
entsprechend 12,69% H    81,31% C    > 0,32%    >
- b) 0,1710 g gaben 0,2071 g H<sub>2</sub>O, 0,5085 g CO<sub>2</sub> und 0,0002 g Asche  
entsprechend 13,45% H    81,05% C    > 0,12%    >

Das Gewicht der im Platinschiffchen rückständigen Asche blieb nach der Behandlung mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und FH im ersten Versuch (a) unverändert; im zweiten (b) stieg es auf 0,0004 g.

Da die Extraktion der verarbeiteten größeren Menge von Federn eine längere Zeit in Anspruch nahm — im letzten Versuche dauerte sie mehr als 4 Wochen —, wobei der Äther

nur etwa dreimal erneuert wurde, war die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß unter diesen Umständen eine Zersetzung des vermutlichen Esters unter Abspaltung der Kieselsäure stattfand.

Deshalb wurde der nachfolgende Versuch so angeordnet, daß ein länger dauerndes Erhitzen des Extraktes auf höhere Temperatur möglichst vermieden wurde. Außerdem wurden auch die resultierenden Mutterlaugen (die ätheralkoholische und die chloroformalkoholische) auf den Kieselsäuregehalt geprüft.

870 g Gänsefedern (frisch und nicht gerupft) wurden portionsweise bei möglichst niedriger Temperatur im Extraktionsapparate mit Ätheralkohol behandelt; der Ätheralkohol wurde bei jeder neuen Portion erneuert. Die ätheralkoholischen Auszüge wurden dann vereinigt, etwas konzentriert und in die Kälte gestellt.<sup>1)</sup> Die ausgeschiedene weiße Substanz wurde filtriert, im Vakuum getrocknet, dann bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur im Chloroform gelöst und mit etwa  $\frac{1}{10}$  Volumen von Alkohol gefällt. Das Gemisch wurde dann über Nacht in der Kälte belassen, der entstandene Niederschlag abgesaugt und im Vakuum über  $H_2SO_4$  getrocknet. Die Ausbeute betrug 0,91 g. (Präparat C.) Aus der Mutterlauge wurden hierauf nach Zusatz von wenig Alkohol in der Kälte nach einigen Tagen noch 0,21 g dieser Substanz ausgeschieden. (Präparat C 1.)

Die in diesem Versuche erhaltene Substanz, welche absichtlich nicht umkrystallisiert wurde, zeigte wieder die oben erwähnten Krystallformen, gab keine Cholesterinreaktion und schmolz bei 77° (C) bzw. 67,8° (C 1).

Bei der Analyse des Präparats C wurden folgende Zahlen erhalten:

- a) 0,1096 g Substanz gaben 0,1267 g  $H_2O$ , 0,3236 g  $CO_2$  und 0,0011 g Asche  
entsprechend 12,84% H    80,52% C    > 1,00%    >
- b) 0,1604 g Substanz gaben 0,1786 g  $H_2O$ , 0,4615 g  $CO_2$  und 0,0009 g Asche  
entsprechend 12,36% H    78,46% C    > 0,55%    >

Der Gewichtsverlust nach der Behandlung der Asche im Platinschiffchen mit  $H_2SO_4$  und FH betrug in dem Versuche

<sup>1)</sup> Die Mehrzahl der Versuche wurde im Winter bei einer stetigen Temperatur unter 0° ausgeführt.

- a) 0,0005 g entsprechend 0,45%  $\text{SiO}_2$   
 b) 0,0002 „ „ 0,1% „

Die Analyse des Präparates C1 ergab:

0,1003 g Substanz lieferten 0,1154 g  $\text{H}_2\text{O}$ , 0,2965 g  $\text{CO}_2$  und 0,0004 g Asche  
 entsprechend 12,78% H 80,61% C > 0,4% „

Das Gewicht der Asche im Schiffchen blieb nach der Behandlung mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und FH unverändert.

Die chloroformalkoholische Mutterlauge wurde in einer Platinschale abgedampft, der ölige Rückstand bei  $110^\circ$  getrocknet; sein Gewicht betrug 0,3704 g. Nach der Verbrennung hinterließ er einen 0,0007 g (= 0,18%) wiegenden Rückstand, dessen Gewicht nach dem Abdampfen mit einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure und etwa 1 ccm Flußsäure auf 0,0009 g stieg.

Dieser Rückstand wurde dann in Wasser und einigen Tropfen Salzsäure gelöst, die Lösung mit Chlorbaryum heiß gefällt, das ausgefällte Baryumsulfat in üblicher Weise gesammelt, gewaschen und nach dem Glühen gewogen. Sein Gewicht betrug 0,0018 g entsprechend 0,00061  $\text{SO}_3$ . Der Gewichtsverlust als  $\text{SiO}_2$  berechnet beträgt demnach 0,00029 g = 0,08%.

Die ätheralkoholische Mutterlauge wurde in ähnlicher Weise verarbeitet. Der Abdampfrückstand derselben (bei  $110^\circ$  getrocknet) wog 4,0432 g und lieferte nach der Verbrennung in einer Platinschale 0,0086 g (= 0,2%) Asche, deren Gewicht nach der Behandlung mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und FH auf 0,0090 g stieg. Die Schwefelsäurebestimmung ergab: 0,0108 g  $\text{BaSO}_4$  entsprechend 0,0037 g  $\text{SO}_3$ . Demnach enthielt die Asche 0,0053 = 0,13%  $\text{SiO}_2$ .

Die bei den Elementaranalysen in den Platinschiffchen zurückgewogenen Aschen- resp. Kieselsäureanhydridmengen waren so gering, daß das Vorkommen der Kieselsäure überhaupt zweifelhaft erscheinen muß. Dagegen wurde das Vorhandensein des Eisens in den Aschen in allen Fällen sichergestellt. Um dem Einwande zu begegnen, daß bei den Elementaranalysen durch Zerstäubung im Verbrennungsrohre Verluste an Kieselsäure entstanden sein konnten, wurde eine



größere Menge des Präparats *C* vorsichtig im Platintiegel verbrannt; es wurde jedoch auch in diesem Falle nur eine geringe Menge von Kieselsäureanhydrid erhalten:

0,5415 g Substanz hinterließen 0,0019 g (= 0,35 %) Asche. Der Gewichtsverlust nach der Behandlung mit  $H_2SO_4$  und FH betrug 0,0006 g entsprechend 0,11 % Kieselsäureanhydrid.

Die bei den obigen Analysen erhaltenen Werte führen zu keinem befriedigenden Resultate, um daraus eine Vorstellung über die Natur der isolierten Substanz zu gewinnen, wie aus der folgenden Zusammenstellung hervorgeht. Zum Vergleich sind auch die von Drechsel gefundenen und die theoretisch für die Verbindung  $Si(O \cdot C_{34}H_{59}O)_4$  berechneten Zahlen angeführt:

	% C	% H	% Asche	% $SiO_2$
Berechnet:	80,66	11,65	2,97	2,97
Gefunden (Drechsel):	80,19	12,11	2,98	2,98
Präparat A	77,94	12,51	0,4	?
> A <sub>1</sub>	79,29	12,94	0,42	?
> B {	81,31	12,69	0,32	ø
> B {	81,05	13,45	0,12	ø
> C {	80,52	12,84	1,00	0,4
> C {	78,46	12,36	0,55	0,1
> C <sub>1</sub>	80,61	12,78	0,4	ø

Es ergibt sich zunächst, daß der Kieselsäuregehalt der untersuchten Präparate überhaupt nicht konstant ist. In einigen fehlt die Kieselsäure ganz, in anderen ist die Menge derselben so unbedeutend, daß man nicht dafür halten kann, daß es sich um eine Siliciumverbindung handelt.

Von Drechsel wurde die Vermutung ausgesprochen, daß in der fraglichen Verbindung die Kieselsäure an einen Alkohol gebunden ist. Die bei einigen Elementaranalysen erhaltenen Zahlen nähern sich auch tatsächlich den von Drechsel für diesen Alkohol berechneten.

$C_{34}H_{60}O_2$  erfordert nämlich: 81,6% C und 12,0% H.

Weitere Versuche ergaben jedoch, daß es sich nicht um einen Alkohol, sondern um einen Fettsäureester handelt. Fettsäureester hochmolekularer Alkohole sind schon einigemal im

Tierkörper nachgewiesen worden. So fand Hürtle<sup>1)</sup> im Serum Fettsäureester des Cholesterins; Liebreich<sup>2)</sup> nimmt die Existenz ähnlicher Ester in der Wolle, den Haaren und den Federn an; im Sekrete der Bürzeldrüse der Vögel sollen nach de Jonge<sup>3)</sup> Ester des Cetylalkohols, nach den neuesten Untersuchungen Röhmanns<sup>4)</sup> aber Ester des Oktadecylalkohols vorkommen.

Bei einem vorläufigen Versuche, bei dem 1,07 g Substanz mittels alkoholischer Kalilauge verseift wurden, ergab sich, daß die fragliche Substanz sich in einen Alkohol mit verhältnismäßig niedrigem Schmelzpunkte und ein Gemenge von bei 46—62,5° schmelzenden Säuren zerlegt.

Beim weiteren Versuche wurden 6,067 g Substanz im Kolben in 25 ccm absoluten Alkohols unter Erhitzen am Wasserbade gelöst; zur Lösung wurden 25 ccm einer frisch bereiteten 5%igen Na-Alkoholatlösung zugefügt und die Flüssigkeit wurde unter Benützung eines Rückflußkühlers 1 Stunde lang erhitzt. Da aber ein Teil der Substanz in Form einer an der Oberfläche der warmen Lösung schwimmenden Kruste sich ausschied, so wurden, um eine gleichmäßige Verseifung zu erzielen, noch 50 ccm Alkohol zugesetzt und die Flüssigkeit wurde noch 1 Stunde lang gekocht. Dann wurde der Alkohol abdestilliert, die Seifen im Wasser gelöst und die Seifenlösung mit Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherauszüge wurden durch Destillieren vom Äther befreit und der Rückstand im Vakuum getrocknet.

Die ausgeätherte wässerige Lösung wurde dann mit Salzsäure angesäuert und wieder mit Äther ausgeschüttelt. Dabei blieb aber, auch nach wiederholtem Ausschütteln eine Trübung, welche sich durch Äther nicht entfernen ließ. Daher wurde

<sup>1)</sup> K. Hürtle, Über Fettsäure-Cholesterin-Ester des Blutserums, Diese Zeitschrift, Bd. XXI, S. 331.

<sup>2)</sup> O. Liebreich, Zitiert nach Maly, Jahresh., Bd. XVIII, S. 18.

<sup>3)</sup> D. de Jonge, Über d. Sekret der Talgdrüsen der Vögel usw., Diese Zeitschrift, Bd. III, S. 225.

<sup>4)</sup> F. Röhmann, Über d. Sekret der Bürzeldrüsen, Hofmeisters Beiträge, Bd. V, S. 110.

die Flüssigkeit durch ein kleines aschenfreies Filterchen filtriert, der Niederschlag samt Filter getrocknet und in einem kleinen Soxhletschen Extraktionsapparate mit Äther behandelt. Die Ätherextrakte wurden dann vereinigt, der Äther durch Destillation entfernt und der erhaltene Rückstand im Vakuum getrocknet.

Das Filtrum mit dem im Äther unlöslichen Rückstand lieferte nach der Verbrennung im Platintiegel 0,0046 g Asche, deren Gewicht nach der Behandlung mit  $H_2SO_4$  und FH auf 0,005 g stieg.

Die wässrige, von der Ätherextraktion resultierende Flüssigkeit wurde dann in einer geräumigen Platinschale zur Trockne verdampft, der an NaCl reiche Rückstand verkohlt und verbrannt, dann mit Salzsäure zur Trockne abgedampft und einige Stunden lang bei  $115^\circ$  getrocknet. Dann wurde derselbe in Salzsäure gelöst, der ausgeschiedene Niederschlag wurde nach mehrstündigem Stehen auf ein aschenfreies Filter gebracht und Filtrum samt Niederschlag im Platintiegel verbrannt. Die Aschenmenge betrug 0,0248 g und der Gewichtsverlust derselben nach der Behandlung mit  $H_2SO_4$  und FH 0,0181 g entsprechend 0,29% Kieselsäureanhydrid.

Die in diesem Falle gefundene Menge von Kieselsäureanhydrid kann aber kaum als ausschlaggebend angesehen werden, da bei dem Versuche viele Operationen in gläsernen Gefäßen vorgenommen werden mußten, wobei durch Einwirkung des Na-Alkoholats etwas  $SiO_2$  sicher in Lösung überging.

Der unverseifbare Anteil (Alkohol) enthielt noch eine bedeutende Menge von Seifen, welche der Äther mitgelöst hat und es gelang nicht auch durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Weingeist, den fraglichen Alkohol rein zu isolieren. Derselbe wurde daher im warmen Weingeist gelöst und die Lösung nach Zusatz alkoholischer Kalilauge einige Minuten gekocht. Dann wurde dieselbe mit gleichem Volumen Wassers versetzt und noch ehe die Flüssigkeit vollkommen erkaltet war, mit Petroläther ausgeschüttelt. Der nach dem Abdestillieren des Petroläthers erhaltene Rückstand wurde in wenig Äther gelöst und die Lösung mit etwa 8fachem Volumen von Alkohol gefällt.

Nach dem Erkalten schied sich aber die Substanz — wie auch früher immer — in Form einer Gallerte aus, die nur äußerst langsam im Vakuum trocknete. Es war wahrscheinlich, daß die Substanz noch Seife enthielt. Sie wurde daher wieder im Alkohol unter Zugabe von etwas alkoholischer KOH gelöst, die erhaltene alkoholische Lösung durch einen Überschuß von Wasser gefällt, der Niederschlag filtriert, am Filter mit Wasser gewaschen, dann getrocknet und zuletzt im kleinen Soxhlet'schen Apparate mit Petroläther extrahiert. Der nach der Verjagung des Petroläthers verbliebene Rückstand wurde im Alkohol gelöst und mit einem Überschuß von Wasser niedergeschlagen, dann filtriert und getrocknet. Die gewonnene Substanz war minimal gelblich gefärbt, krystallisierte in feinen säulenförmigen Nadeln, schmolz bei  $50,5^{\circ}$  und lieferte bei der Analyse folgende Werte:

0,1316 g Substanz gaben 0,1536 g  $H_2O$  und 0,3803 g  $CO_2$ ,  
entsprechend 12,96% H     >     78,82% C.

Nach wiederholtem Auflösen im Alkohol schied sich wieder eine Gallerte aus. Von dieser wurde abfiltriert und das Filtrat mit Wasser gefällt. Der gesammelte schneeweiße krystallinische Niederschlag schmolz bei  $49,7^{\circ}$ . Die Analyse desselben ergab:

a) 0,1481 g Substanz lieferten 0,1726 g  $H_2O$  und 0,4380 g  $CO_2$ ,  
= 12,96% H     >     80,65% C.

b) 0,1389 g Substanz lieferten 0,1652 g  $H_2O$  und 0,4115 g  $CO_2$ ,  
= 13,21% H     >     80,79% C.

Cetylalkohol     fordert 14,05%     >     >     79,34%     >

Oktadecylalkohol     >     14,07%     >     >     80,00%     >

De Jonge fand im Bürzeldrüsensekret der Gänse und Enten Cetylalkohol. Röhmann, der die Angaben de Jonges nachprüfte, jedoch das ausschließlich von Gänsen stammende Bürzeldrüsensekret studierte, gelangte zu einem abweichenden Resultate, nämlich daß der im Sekrete enthaltene Alkohol Oktadecylalkohol ist.

Die obigen Analysen weisen etwas mehr Kohlenstoff und weniger Wasserstoff auf, als Oktadecylalkohol verlangt. Es läßt sich daher nicht entscheiden, ob der analysierte Alkohol Cetyl- oder Oktadecyl- oder ein noch anderer Alkohol ist. Die perzentuelle Zusammensetzung nähert sich derjenigen von

einem Alkohol  $C_{18}$ , der Schmelzpunkt dagegen demjenigen des Cetylalkohols. Auch Röhmann betont in seiner Arbeit, daß die aus den Mutterlaugen, aus denen sich der Oktadecylalkohol abgeschieden hatte, erhaltene Substanz einen niedrigeren Schmelzpunkt zeigte (bis  $50^{\circ}$ ), vermochte jedoch nicht den Cetylalkohol nachzuweisen. Es ist übrigens nicht unwahrscheinlich, daß eine isomere Verbindung vorliegt. Namentlich ist es bemerkenswert, daß der Versuch, den Alkohol aus alkoholischer Lösung krystallinisch zu erhalten, mißlang, obzwar der Alkohol vielmals umkrystallisiert wurde. Der Schmelzpunkt sank dabei allmählich von  $58,7^{\circ}$  auf  $57,3^{\circ}$ ,  $56,5^{\circ}$  . . .  $50,5^{\circ}$  endlich  $49,7^{\circ}$  und doch schied sich derselbe aus weingeistiger Lösung immer in Form einer Gallerte aus.

Die Substanz, welche ich zur Verseifung benützt habe, stammte aus gemischtem, meistens Hühnerfedern enthaltendem Gefieder (Präparat *B*). Es ist nicht unmöglich, daß in diesem Gemische andere Alkohole vorkommen als in den Gänsefedern.

Das Gemenge von Fettsäuren, welche durch Ätherauschüttelung isoliert wurden, erstarrte zu einer gelben Masse, deren Schmelzpunkt bei  $54^{\circ}$  lag. Dieselbe wurde mit absolutem Alkohol gekocht, wobei sich alles bis auf einen geringen Rückstand löste. Die gewonnene alkoholische Lösung wurde mit Soda gekocht, die Flüssigkeit zur Trockne verdampft, der erhaltene Rückstand wurde bei  $115\text{--}120^{\circ}$  getrocknet, dann mit absolutem Alkohol aufgenommen und die Seifenlösung heiß mit Baryumchlorid fraktioniert gefällt.

Es wurden drei Fraktionen Barytseifen erhalten, aus denen durch Ansäuern mit Salzsäure und Ausschütteln mit Äther die Säuren in Freiheit gesetzt wurden:

Fraktion I	mit dem Schmelzpunkt	$57,8^{\circ}$ ,	Erstarrpunkt	$53,5^{\circ}$
"  II	"  "  "  "	"  "  "	"  "	"  "
"  III	"  "  "  "	"  "  "	"  "	"  "

Sämtliche drei Fraktionen wurden einzeln durch Kochen ihrer alkoholischen Lösungen mit Soda usw. abermals in Na-Seifen übergeführt und diese mit alkoholischer Baryumacetatlösung fraktioniert gefällt, heiß filtriert, die ausgeschiedenen Barytseifen mit Alkohol gewaschen und bei  $115^{\circ}$  getrocknet.

Eine abgewogene Portion wurde dann im Platintiegel verascht und in der Asche das Baryum quantitativ, nach dem üblichen Verfahren als  $\text{BaSO}_4$  bestimmt.

Die dabei erhaltenen Zahlen sind aus folgender Tabelle ersichtlich:

Fraktion	Abgewogen g	Gefunden $\text{BaSO}_4$ g	Entsprechend Ba g	% Ba	
I. 1.	0,2593	0,0858	0,0504	19,41	
I. 2.	0,2448	0,0876	0,0516	21,07	
II. {	1. a	0,2443	0,0790	0,0464	18,99
	1. b	0,2025	0,0644	0,0379	18,71
	2. a	0,2076	0,0684	0,0402	19,36
	2. b	0,1246	0,0406	0,0239	19,18
III. 1.	0,0423	0,0160	0,0093	21,98	

Im Filtrat von der Fraktion II entstand in der Wärme nach Zusatz von Baryumacetat keine Fällung mehr; doch bildete sich nach dem Erkalten der Lösung ein Niederschlag, der neben Barytseifen wahrscheinlich auch noch die infolge des Erkaltes ausgeschiedene Natronseife enthielt, da 0,2476 g von demselben 0,0717  $\text{BaSO}_4$  entsprechend 0,0422 Ba = 17,0 % lieferten.

Aus dem Filtrat von diesem Niederschlage wurde der Alkohol abdestilliert, der Rückstand mit Wasser vermisch, mit Salzsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterließ nach dem Verjagen des Äthers eine bei 43,6° schmelzende und bei 42,8° erstarrende Säure. Diese wurde wieder im Alkohol gelöst, die Lösung mit einer  $\frac{1}{2}$ -n-alkoholischen Kalilauge neutralisiert, dann mit Silbernitrat gefällt.

In ähnlicher Weise habe ich auch das mit Baryumacetat sich nicht mehr trübende Filtrat von der Fraktion III<sub>1</sub> verarbeitet. Die aus diesem erhaltene Säure schmolz bei 35,6° und erstarrte bei 35,0°.

In den gewonnenen Silberseifen wurde Ag bestimmt:

Fraktion II: 0,1082 g Ag-Seife lieferten 0,0308 g Ag = 28,46%  
 , III: 0,0220 , , , 0,0062 , , = 28,1%

Aus dem Vergleiche der bei diesen Versuchen erhaltenen Werte mit denen der am häufigsten vorkommenden Säuren geht hervor, daß die I. Fraktion der Fettsäuren aus einem Gemisch von Stearin- und Palmitinsäure bestand.

Gemische von 20 Teilen Stearinsäure und 80 Teilen Palmitinsäure schmelzen nach Heintz bei  $57,5^{\circ}$  und erstarren bei  $53,8^{\circ}$ .

Stearinsaures Baryum fordert  $19,5\%$  Ba

Palmitinsaures „ „  $21,2\%$  „

Die bei der Prüfung der II. Fraktion gefundenen Zahlen weichen von denjenigen, die bei der Fraktionierung gewöhnlich erhalten werden, gänzlich ab. Anstatt einer Säure mit etwa  $C_{14}$ , die erwartet werden konnte, deren Barytseife  $23,2\%$  Ba enthält, wurden Werte gefunden, die einer Säure vom Molekulargewicht etwa der Ölsäure entsprechen (ölsaures Baryum enthält  $19,65\%$  Ba, ölsaures Silber  $27,7\%$  Ag). Ein Fehler bei der Analyse wurde kaum begangen, da bei der wiederholten Baryumbestimmung übereinstimmende Zahlen erhalten wurden. Das überraschende Resultat erklärt sich damit, daß ich leider unterlassen habe, aus dem ursprünglichen Säuregemische, das einen hohen Schmelzpunkt ( $54^{\circ}$ ) aufwies, Ölsäure resp. ungesättigte Säuren als Bleiseifen zu entfernen.

Der Schmelzpunkt der fraglichen Säure nähert sich demjenigen der Elaidinsäure:  $45^{\circ}$ .<sup>1)</sup> Daß der Ba- und Ag-Gehalt der bezüglichen Seifen auch dieser Säure entspricht, wurde schon früher erwähnt. Die Elaidinsäure kommt im Tierkörper nicht vor, aber die nachträgliche Umwandlung der Ölsäure in diese Säure wäre aus dem Grunde nicht unmöglich, weil die meisten Operationen im Laboratorium vorgenommen wurden, in welchem auch andere Arbeiten ausgeführt werden.

Es ist aber auch folgendes zu erwägen: Die in den Federn gefundenen Ester sind verschiedenen atmosphärischen Einflüssen ausgesetzt und können sich vielleicht schon in dem Gefieder ändern. Es ist möglich, daß dabei ein ähnlicher oder analoger Prozeß verläuft, wie bei der Umwandlung trocknender Fette, wobei sich die flüssigen Ester (Oleate) in harte, schwer

<sup>1)</sup> Nach neueren Angaben (Beilstein, Handb. d. Org. Ch., Ergänzung.-Bd. I, 1901, S. 206)  $51-52^{\circ}$ .

schmelzende (Elaidinate) umwandeln.<sup>1)</sup> Es ist aber auch möglich, daß es sich nicht um Ölsäure, sondern um eine andere, ähnliche Säure handelt.

Aus einer kleinen Portion von Fettsäuren, welche aus den bei der Reinigung des Alkohols gewonnenen Seifen erhalten wurden, wurde in der schon geschilderten Weise (Kochen mit Alkohol und Soda usw.) die Natronseife bereitet und die alkoholische Lösung derselben mit Bleiacetat gefällt. Nach dem Verjagen des Alkohols wurde der Rückstand in Äther aufgenommen. In dem Ätherauszuge wurde die Säure durch Schütteln mit Salzsäure in Freiheit gesetzt, der Äther verdunstet und der bei 43,1° schmelzende und bei 42,9° erstarrende Rückstand wieder im Alkohol gelöst und durch Neutralisation mit  $\frac{1}{2}$ -n-alkoholischer Kalilauge in Kaliseife übergeführt. Die heiße Seifenlösung lieferte mit Baryumacetat einen Niederschlag, in dem nach dem Trocknen bei 115° Baryum bestimmt wurde. Aus dem durch Baryumacetat sich nicht mehr trübenden Filtrate wurde mit Silbernitrat die Silberseife dargestellt, deren Silbergehalt ermittelt wurde.

0,1461 g Ba-Seife gaben 0,0468 g BaSO<sub>4</sub> entspr. 0,0274 g Ba = 18,79%  
 0,0901 g Ag-Seife „ 0,0279 g Ag = 30,96%.

(Ölsaures Baryum fordert 19,65% Ba, ölsaures Silber 27,7% Ag,  
 myristinsaures Silber 32,2% Ag.)

Die im Äther unlöslichen Bleiseifen wurden mit Salzsäure zerlegt und die Säuren in Äther aufgenommen. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieb ein weißer krystallinischer Rückstand, der bei 56,6° schmolz und bei 48,4° erstarrte.

Das Ergebnis der Untersuchung der in der III. Fraktion enthaltenen Säuren spricht für ein Gemisch einer Säure vom Molekulargewicht der Ölsäure mit einer Säure C<sub>14</sub>.

(Myristinsaures Baryum fordert 23,2% Ba — gefunden: 21,98%.)

Röhm ann fand bei seinen Versuchen in den im Äther löslichen Bleiseifen neben Ölsäure auch Säuren, deren Molekulargewicht jenem der Myristinsäure und Laurinsäure entsprach.

<sup>1)</sup> Trocknende Fette wurden im Tierkörper besonders beim Hasen, wilden Kaninchen, Wildschwein und beim Auerhahn nachgewiesen. Siehe C. Amthor und J. Zink, Beitrag zur Chemie der Tierfette, Zeitschrift f. anal. Chem., Bd. XXXVI, S. 1.



Er hält dieselben für Isomere der genannten Säuren, da sie flüssig waren. Die bei meinen Untersuchungen erhaltenen Säuren zeigten, ähnlich wie oben bei der Ölsäure erwähnt wurde, einen ziemlich hohen Schmelzpunkt.

Aus den mitgeteilten Ergebnissen der ausgeführten Versuche kann geschlossen werden, daß die von Drechsel beschriebene und als Orthokieselsäureester bezeichnete Substanz keine einheitliche Verbindung ist, sondern ein Gemisch von Fettsäureestern eines hochmolekularen Alkohols, möglich auch mehrerer Alkohole darstellt. Der Ursprung dieser Ester ist wahrscheinlich in dem Bürzeldrüsensekret, mit dem sich die Vögel ihre Federn einfetten, zu suchen. Das Vorkommen der Kieselsäure in dieser Substanz ist wahrscheinlich bloß ein zufälliges und läßt sich dadurch erklären, daß entweder von den Siliciumverbindungen, mit denen die Federn verunreinigt sind, eine geringe Menge in Lösung übergehen kann oder, was noch mehr wahrscheinlich ist, daß bei der Filtration der Fettlösungen von dem feinsten kieselsäurehaltigen Staube etwas durchgeht und bei der Krystallisation mechanisch mitgerissen wird. Dadurch läßt sich auch erklären, warum die Kieselsäure vornehmlich in den ersten Krystallisationsanteilen enthalten ist.

Im Anschlusse an die im vorstehenden mitgeteilte Untersuchung habe ich noch einige Versuche angestellt zur Beantwortung der Frage, ob nicht etwa andere Organe des Vogelorganismus eine siliciumorganische Verbindung enthalten.

In erster Reihe wurde das Vogelblut geprüft. Die käuflichen Blutkuchen (gemischtes Gänse-, Hühner- und Taubenblut) wurden in kleine Stücke zerschnitten, mit einer dreifachen Gewichtsmenge von 96 %igem Alkohol übergossen, und nach drei Tagen wurde der Alkohol erneuert. Nach abermaligem dreitägigen Stehen wurden die Alkoholauszüge vereinigt und destilliert; der Rückstand wurde nach vollständiger Verjagung des Alkohols am Wasserbade und nach dem Erkalten mit Äther ausgeschüttelt.

Das koagulierte Blut wurde dann zerrieben und noch feucht mit Äther im Extraktionsapparate erschöpft. Die ver-

einigten Ätherauszüge wurden durch Destillation konzentriert und nach Zusatz von etwas Alkohol in die Kälte gestellt. Es schied sich hierauf ein krystallinisches Gemenge aus, das ein ähnliches mikroskopisches Bild wie das oben beschriebene zeigte, jedoch auch Cholesterinkrystalle enthielt. Auch die Cholesterinreaktion war positiv. Da die Menge der gewonnenen Substanz zu gering war, unterblieb die Reindarstellung derselben.

1. Im ersten Versuche wurde die aus Ätheralkohol erhaltene Substanz in Chloroform gelöst und die Lösung mit Alkohol gefällt, dann die noch feuchte Substanz geprüft. 592 g Blut gaben dabei etwa 0,2 g Substanz, die 0,0063 g Asche lieferten. Die Alkohol und Chloroform enthaltende Lösung wurde verdampft; der Rückstand wurde verbrannt und lieferte 0,299 g Asche. Die Aschen von den beiden Versuchen wurden mit Salzsäure zur Trockne abgedampft, bei  $115^{\circ}$  getrocknet, dann in Salzsäure gelöst; die erhaltene Lösung wurde durch ein ganz kleines aschenfreies Filterchen filtriert, welches samt Niederschlag auf einem Platintiegeldeckel verbrannt wurde. In beiden Fällen blieb ein weißgrauer minimaler Rückstand übrig, welcher in der Phosphorsalzperle geprüft wurde. Die mikroskopische Untersuchung der Perle ergab ein zweifelhaftes Resultat.

2. Im zweiten Versuche wurden aus 690 g Blut durch Behandlung mit Ätheralkohol 1,02 g Substanz erhalten. Diese Substanz wurde direkt untersucht. Der Aschengehalt betrug: 0,0097 g ( $= 0,94\%$ ), der Gewichtsverlust derselben nach Behandlung mit  $H_2SO_4$  und FH ergab sich zu 0,0006 g entsprechend  $0,05\%$   $SiO_2$ .

3. In einem weiteren Versuche wurden 1050 g Blut in Arbeit genommen. Die aus Ätheralkohol erhaltene Substanz wurde, um ein möglichst reines Präparat zu gewinnen, einige Male aus Chloroformalkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute war ganz gering: etwa 0,10 g.

0,0832 g dieser Substanz lieferten 0,0046 g ( $= 5,5\%$ ) Asche, deren Gewichtsverlust nach der Behandlung mit  $H_2SO_4$  und FH 0,0007 g betrug, entsprechend  $0,8\%$   $SiO_2$ .

Der bei  $110^{\circ}$  getrocknete Abdampfrückstand der ätheralkoholischen Lösung wog 2,3254 g und lieferte nach der

Verbrennung 0,0706 g = 3,04% Asche, deren Gewicht nach der Behandlung mit  $H_2SO_4 + FH$  um 0,0107 g abnahm = 0,46%  $SiO_2$ .

Der bei  $110^\circ$  getrocknete Rückstand der Chloroformlösung wog 1,231 g und lieferte 0,0164 g = 1,3% Asche, deren Gewicht nach der Behandlung mit  $H_2SO_4$  und FH unverändert blieb.

In ähnlicher Weise wurde in einem Versuche auch die Gänseleber verarbeitet.

Sechs Stück Gänselebern (absichtlich wurden fettarme verwendet) wurden fein zerhackt und 650 g von diesem Brei wurden mit Ätheralkohol behandelt. Aus der heißen ätheralkoholischen Lösung schied sich eine Substanz in Form von weißen, erbsengroßen, aus strahlig geordneten nadelförmigen Kristallen zusammengesetzten Drusen aus, die aus Chloroformlösung durch Alkoholzusatz ausgefällt wurde. Die absichtlich nicht umkristallisierte Substanz schmolz bei  $46^\circ$  und gab bei der Analyse folgende Werte:

- a) 0,1261 g Substanz lieferten 0,1403 g  $H_2O$ , 0,3324 g  $CO_2$  und 0,0027 g Asche  
entsprechend 12,35% H    71,88% C    > 2,1%    >
- b) 0,1268 g Substanz lieferten 0,1351 g  $H_2O$ , 0,3397 g  $CO_2$  und 0,0018 g >  
entsprechend 11,84% H    73,06% C    > 1,43%    >

Der Gewichtsverlust nach der Behandlung der Aschen im Platinschiffchen mit  $H_2SO_4$  und HF betrug bei

- a) 0,0004 g = 0,3%  $SiO_2$   
b) 0,0003 > = 0,23% >

Welche Beziehungen zwischen dieser aus der Leber und jener aus Federn dargestellten Substanz bestehen, ob eine einheitliche Verbindung oder ein Gemenge vorliegt, konnte ich vorläufig nicht entscheiden.