

19-76

E 232/24

# Biochemische Zeitschrift

Unter Mitwirkung von

M. Ascoli-Catania, L. Asher-Bern, A. Bach-Moskau, M. Bergmann-Dresden, G. Bertrand-Paris, A. Bickel-Berlin, F. Blumenthal-Berlin, Fr. Boas-Weihenstephan, A. Bonanni-Rom, F. Bottazzi-Neapel, G. Bredig-Karlsruhe i. B., Wl. Butkewitsch-Moskau, M. Cremer-Berlin, R. Doerr-Basel, A. Durig-Wien, F. Ehrlich-Breslau, H. v. Euler-Stockholm, S. Flexner-New York, J. Forssman-Lund, S. Fränkel-Wien, E. Freund-Wien, H. Freundlich-Berlin, E. Friedberger-Berlin, E. Friedmann-Berlin, O. Fürth-Wien, F. Haber-Berlin, M. Hahn-Berlin, E. Hammarsten-Stockholm, P. Hári-Budapest, F. Hayduck-Berlin, E. Hägglund-Abo, V. Henri-Zürich, V. Henriques-Kopenhagen, R. O. Herzog-Berlin, K. Hess-Berlin, W. Heubner-Göttingen, R. Höber-Kiel, M. Jacoby-Berlin, P. Karrer-Zürich, B. Kisch-Köln, A. J. Kluyver-Delft, M. Kochmann-Halle a. S., R. Krimberg-Riga, F. Landolf-Buenos Aires, L. Langstein-Berlin, E. Laqueur-Amsterdam, O. Lemmermann-Berlin, P. A. Levene-New York, S. Loewe-Mannheim, A. Loewy-Davos, H. Lüers-München, Th. Madsen-Kopenhagen, A. Magnus-Levy-Berlin, E. Mangold-Berlin, L. Marchlewski-Krakau, P. Mayer-Karlsbad, J. Meisenheimer-Tübingen, O. Meyerhof-Berlin, L. Michaelis-Baltimore, H. Molisch-Wien, H. Murschhauser-Düsseldorf, W. Nernst-Berlin, C. v. Noorden-Frankfurt a. M., W. Ostwald-Leipzig, A. Palladin-Charkow, J. K. Parnas-Lemberg, W. Pauli-Wien, R. Pfeiffer-Breslau, E. P. Pick-Wien, L. Pincussen-Berlin, J. Pohl-Hamburg, Ch. Porcher-Lyon, D. N. Prianischnikow-Moskau, H. Pringsheim-Berlin, A. Rippel-Göttingen, P. Rona-Berlin, H. Sachs-Heidelberg, S. Salaskin-Leningrad, T. Sasaki-Tokio, B. Sbarsky-Moskau, A. Scheunert-Leipzig, A. Schlossmann-Düsseldorf, E. Schmitz-Breslau, J. Snapper-Amsterdam, S. P. L. Sörensen-Kopenhagen, K. Spiro-Basel, J. Stoklasa-Prag, W. Straub-München, K. Suto-Kanazawa, U. Suzuki-Tokio, K. Thomas-Leipzig, H. Thoms-Berlin, C. Tigerstedt-Helsingfors, P. Trendelenburg-Berlin, F. Verzár-Debreczen, O. Warburg-Berlin, H. J. Waterman-Delft, G. v. Wendt-Helsingfors, E. Widmark-Lund, A. Wohl-Danzig, J. Wohlgemuth-Berlin, N. Zelinsky-Moskau

herausgegeben von  
**C. Neuberg-Berlin**

*Sonderabdruck aus 210. Band, 4.—6. Heft*

F. Verzár und A. Kúthy:  
**Die Verbindung der gepaarten Gallensäuren mit Fettsäuren  
 und ihre Bedeutung für die Fettresorption. III.**



Berlin  
 Verlag von Julius Springer  
 1929

Die

## Biochemische Zeitschrift

erscheint zwanglos in Heften, die in kurzer Folge zur Ausgabe gelangen; je sechs Hefte bilden einen Band. Der Preis des Bandes beträgt *M* 28.—.

In der Regel können Originalarbeiten nur Aufnahme finden, wenn sie nicht mehr als  $1\frac{1}{2}$  Druckbogen umfassen. Sie werden mit dem Datum des Eingangs versehen und der Reihe nach veröffentlicht, sofern die Verfasser die Korrekturen rechtzeitig erledigen. — Kurze Mitteilungen wichtigen Inhalts können außerhalb der Reihenfolge des Einlaufdatums abgedruckt werden, wenn sie den Raum von 1—2 Druckseiten nicht überschreiten. — Abhandlungen polemischen Inhalts werden nur dann zugelassen, wenn sie eine tatsächliche Richtigstellung enthalten und höchstens zwei Druckseiten einnehmen.

*Manuskriptsendungen sind an den Herausgeber,  
Herrn Prof. Dr. C. Neuberg, Berlin-Dahlem, Hittorfstr. 18,  
zu richten.*

Das Honorar beträgt *M* 40.— für den 16seitigen Druckbogen.

Die Verfasser erhalten bis 100 Sonderabdrucke ihrer Abhandlungen kostenfrei bis zu einem Umfang von  $1\frac{1}{2}$  Druckbogen, von größeren Arbeiten nur bis 75. Der Verlag bittet, nur die zur tatsächlichen Verwendung benötigten Exemplare zu bestellen. Über die Freixemplare hinaus bestellte Sonderdrucke werden berechnet. Die Herren Mitarbeiter werden jedoch in ihrem eigenen Interesse gebeten, sich, wenn irgend möglich, mit der kostenfrei zur Verfügung gestellten Anzahl zu begnügen und, falls mehr Exemplare unbedingt erforderlich sind, deren Kosten vorher vom Verlage zu erfragen.

### Verlagsbuchhandlung Julius Springer

Berlin W 9, Linkstraße 23/24.

210. Band. **Inhaltsverzeichnis.** 4.—6. Heft.

	Seite
<b>Beznák, A. von.</b> Die Wirkung von Trypsin auf die gepaarten Gallensäuren . . . . .	261
<b>Verzár, F. und A. Kúthy.</b> Die Verbindung der gepaarten Gallensäuren mit Fettsäuren und ihre Bedeutung für die Fettresorption. II. Mitteilung: Löslichkeit und Diffusibilität . . . . .	265
— — Die Verbindung der gepaarten Gallensäuren mit Fettsäuren und ihre Bedeutung für die Fettresorption. III. Mitteilung: Oberflächenspannung . . . . .	281
<b>Diemair, W. und K. Siehert.</b> Beitrag zur Kenntnis der Wasserstoffionenkonzentration und ihre Bedeutung in der Brennerie. III. . . . .	286

*Fortsetzung des Inhaltsverzeichnisses siehe 3. Umschlagseite.*

# Die Verbindung der gepaarten Gallensäuren mit Fettsäuren und ihre Bedeutung für die Fettresorption.

III. Mitteilung:  
Oberflächenspannung.

Von

F. Verzár und A. Kúthy.

(Aus dem Physiologischen und allgemeinen Pathologischen Institut der  
Universität in Debreczen.)

(Eingegangen am 16. Mai 1929.)

Mit 3 Abbildungen im Text.

Zur physikalisch-chemischen Charakterisierung der in den vorigen Mitteilungen (1, 2) beschriebenen Verbindungen bzw. Lösungen von gepaarten Gallensäuren und Fettsäuren haben wir ihre Oberflächenspannung bestimmt. Im folgenden ist das an Verbindungen von Olein-, Palmitin- und Stearinsäure mit Glykocholsäure ausgeführt.

Wir benutzten zur Bestimmung der Oberflächenspannung zwei verschiedene Methoden: a) die Tropfmethode mit *Traubes* Stalagmometer. Alle Versuche sind mit demselben Stalagmometer ausgeführt und auf Normalstalagmometer, d. h. auf eine Tropfenzahl für Wasser = 100 umgerechnet. Die Zählung wurde bei 38° C ausgeführt. b) Als zweite Methode benutzten wir die Bestimmung mittels Torsionswaage-Platinring (*du Nouy, Brinkman*). Diese Methode ist bei Zimmer-temperatur nur mit Ölsäure ausführbar.

Die Lösungen sind ebenso hergestellt worden, wie in den vorigen Mitteilungen. Ihre Zusammensetzung war: auf 30 ccm Pufferlösung 0,4 ccm 5% ige alkoholische Fettsäurelösung und 3 ccm 5% iges glykochol-saures Natrium. Als Kontrolle ist die Oberflächenspannungskurve von Glykocholsäure in Puffer + Alkohol, in derselben Konzentration und bei denselben  $p_H$  bestimmt.

Wenn man vom alkalischen Gebiet ausgeht, so findet man von  $p_H = 11$  bis 7,5 etwa dieselbe geringe Tropfenzahl, d. h. hohe Oberflächenspannung (Abb. 1).

Bei Oleinsäure schon bei  $p_H = 8,5$ , bei anderen bei  $p_H = 7,5$ , nimmt die Oberflächenspannung rapid ab und erreicht bei  $p_H = 6,25$  ein Minimum.

$p_H = 6,25$  ist die Grenze, bis zu welcher die Fettsäurelösungen mit gepaarten Gallensäuren stabil sind (s. unsere 1. Mitteilung). Bis zu diesem Punkte geben sie klare Lösungen. Hierunter trüben sie sich rasch und die Fettsäuren fallen aus.

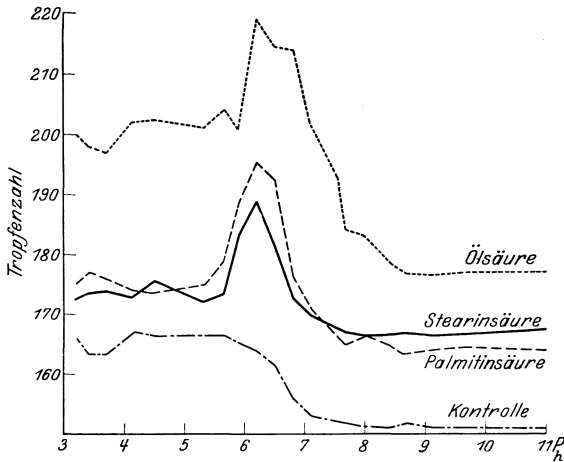


Abb. 1.

Tropfenzahl der Fettsäure-Gallensäure-Komplexe.

Zwischen  $p_H = 11$  und etwa 8 bestehen die Fettsäuren wahrscheinlich als Alkalseifen. Unterhalb  $p_H = 8$  können sie dagegen als Seifen nicht vorhanden sein. Hier ist der Komplex Gallensäure-Fettsäure vorhanden, dessen Oberflächenspannung um so geringer wird, je geringer das  $p_H$  ist. Bei  $p_H = 6,25$  zerfällt dieser Komplex.

Von  $p_H = 6,25$  bis etwa  $p_H = 5,5$  dauert die dadurch bedingte neuerliche Zunahme der Oberflächenspannung und diese stellt sich dann auf einen konstanten Wert ein, der bei allen drei Fettsäuren geringer ist als bei den entsprechenden Seifen, d. h. wie im alkalischen Teile. Es ist das die Oberflächenspannung eines Gemisches von freien Fettsäuren mit gallensauren Salzen.

Die als „Kontrolle“ bezeichnete Tropfenzahlkurve des glykocholsauren Natriums zeigt zwischen  $p_H = 7,5$  und 6 eine plötzliche Abnahme. Sie erklärt sich wohl daraus, daß hier aus dem Na-Salz der Glykocholsäure mit höherer Oberflächenspannung die dissoziierte Säure mit niedrigerer Oberflächenspannung entsteht.

Die Kurven sagen also aus, daß unterhalb  $p_H = 8$ , also gerade im physiologisch bedeutsamen Bereich, die Na-Salze der gepaarten Gallensäure zur freien gepaarten Gallensäure dissoziieren und sich gleichzeitig Komplexe mit Fettsäuren bilden. Dieser neu entstandene Komplex, die Verbindung von Fettsäure mit gepaarter Gallensäure, hat eine viel geringere Oberflächenspannung als die Seifen oder die gepaarten Gallensäuren allein, was sich aus der Wasserlöslichkeit des Komplexes erklärt. Es scheint uns dieses spezifische Verhalten der Oberflächenspannung ein Beweis für die molekulare Natur dieser Verbindung zu sein.

Die Bestimmung der Oberflächenspannung mit der Torsionswaage, die zwar keine so großen Ausschläge gibt wie die Tropfmethode, aber sehr exakt durchführbar ist und eine Bestimmung in Dyn ohne weiteres erlaubt, zeigte mit Oleinsäure und Glykocholsäure das Folgende (Abb. 2):

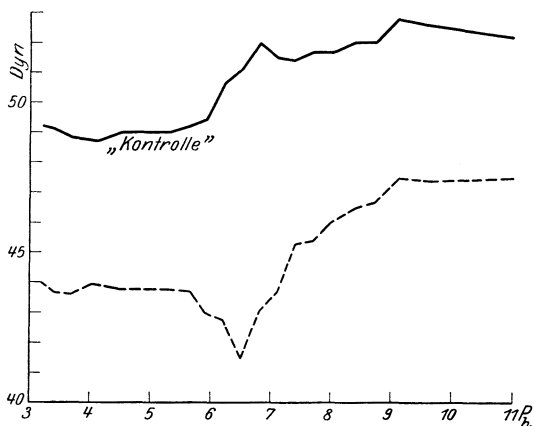


Abb. 2.

Oberflächenspannung in Dynen.

Etwa bei  $p_H = 6,5$  läßt sich auch hier ein Minimum der Oberflächenspannung nachweisen. Die Abnahme beginnt beim Zerfall der Seifen und entspricht der Entstehung der Verbindung von Fettsäure mit gepaarter Gallensäure, die eine sehr niedrige Oberflächenspannung hat. Wenn bei stärker saurer Reaktion diese Verbindung wieder gesprengt wird, stellt sich die Oberflächenspannung der freien Fettsäuren bzw. der freien Gallensäuren her. Die Kurve bestätigt das mit der Tropfmethode Gewonnene.

Zum Vergleich mit unseren Verbindungen soll das Verhalten der Natriumseifen der Fettsäuren besprochen werden, wie das aus

den Untersuchungen von *Jarisch* (3) bekannt ist. In Abb. 3 sind die Tropfenzahlkurven (2 bis 5) nach *Jarisch* abgebildet. Sie zeigen das Folgende:

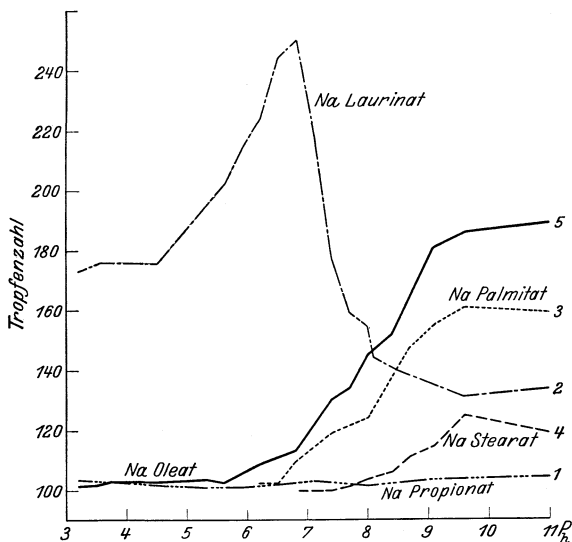


Abb. 3.  
Tropfenzahl von Fettseifen nach A. Jarisch.

Die Seifen der niedrigen Fettsäuren (z. B. Na-Propionat), die auch im sauren Gebiet gut löslich sind, geben eine fast gerade Tropfenzahllinie. Die der höheren Fettsäuren, wie Palmitin-, Stearin- und Oleinseife, zeigen einen starken Anstieg zwischen  $p_H = 7$  und 9 und verlaufen dann flach. Die Erklärung hierfür ist, daß diese Alkaliseifen nur bis  $p_H = 9$  stabil sind und unterhalb dieses rasch in die unlöslichen Fettsäuren dissoziieren. Etwa bei  $p_H = 7$  ist fast alle Fettsäure frei.

Ein ganz anderes Verhalten zeigen die Seifen der mittleren Glieder der Fettsäurereihe, von denen hier das Na-Laurinat angeführt ist. Diese Kurve hat ein Maximum bei etwa  $p_H = 6,8$ . Die Tropfenzahl nimmt links und rechts von diesem Punkte steil ab. Dieses abweichende Verhalten erklärt sich daraus, daß die Laurinsäure eine mittlere Stellung zwischen höheren und niederen Gliedern der Reihe einnimmt. Die freie Laurinsäure ist in Wasser viel besser löslich wie die freie Palmitin- oder Stearinsäure; das hört aber in dem stark sauren Gebiet, wo die Löslichkeit der Propionsäure noch unverändert groß ist, auf. Diese Wasserlöslichkeit der freien Laurinsäure führt zu einem Maximum der Oberflächenspannung bei etwa  $p_H = 6,8$ .

Es ist nun auffallend, daß die Form der Tropfenzahlkurve der gepaarten Gallensäuren mit den höheren Fettsäuren weitgehende

Ähnlichkeit mit jener der Laurinsäure zeigt, wie das aus einem Vergleich von Abb. 1 und 3 hervorgeht.

Ebenso, wie die Laurinseife von etwa  $p_H = 9$  angefangen dissoziiert, so tun das die Seifen der höheren Fettsäuren. Die freiwerdenden Säuren fallen aber in Gegenwart von gepaarten Gallensäuren nicht aus, sondern bilden den gut löslichen, oberflächenaktiven Komplex Fettsäure-gepaarte Gallensäure, und die Tropfenzahl nimmt daher zu. Ebenso entsteht bei der Laurinseife die oberflächenaktive Laurinsäure, was die Erhöhung der Tropfenzahl bedingt. Bei  $p_H = 6,8$  bis  $6,2$  enthält die Lösung ihren maximalen Gehalt an Laurinsäure bzw. an dem oberflächenaktiven Gallensäure-Fettsäurekomplex. Die Tropfenzahl hat deshalb auch hier ihr Maximum. Von diesem Punkte angefangen fällt die Laurinsäure aus der Lösung aus, bzw. zerfällt der Komplex gepaarte Gallensäure-Fettsäure in seine Bestandteile, was zu einer raschen Abnahme der Tropfenzahl führt.

#### Zusammenfassung.

Es wurden Oberflächenspannungsmessungen an Gemischen von höheren Fettsäuren mit gepaarten Gallensäuren ausgeführt, zum Teil mit dem *Traubesc*hen Stalagmometer, zum Teil mit der Torsionswaage-Platinring-Methode von *du Nouy-Brinkman*.

Die Änderungen der Oberflächenspannung bei verschiedenem  $p_H$  führen zur Bestätigung der Auffassung, daß im neutralen und schwach sauren Gebiet bis zu  $p_H = 6,25$  spezifische, wasserlösliche Komplexe zwischen Olein-, Stearin- und Palmitinsäure einerseits und gepaarter Gallensäure andererseits bestehen. Diese sind durch eine besonders niedrige Oberflächenspannung charakterisiert.

Ein Vergleich mit der Oberflächenspannung von Seifen bei verschiedenem  $p_H$  zeigt weitgehende Ähnlichkeit mit dem Verhalten der Laurinseife.

Die Versuche bestätigen die Annahme einer molekularen Verbindung zwischen gepaarter Gallensäure mit den höheren Fettsäuren.

#### Literatur.

1) *F. Verzár* und *A. Kúthy*, diese Zeitschr. **205**, 369, 1929. — 2) *Dieselben*, ebendasselbst **210**, 265, 1929. — 3) *A. Jarvisch*, ebendasselbst **134**, 163, 1922.

DEBRECENI EGYETEM KÖNYVTÁRA  
Lelt.  
1955

311

<i>Fortsetzung des Inhaltsverzeichnisses.</i>	Seite
<b>Ssadikow, W. S.</b> Über die Beziehungen zwischen Tanniden und Nicht-tanniden in Gerbextrakten. (Beiträge zu einer neuen Theorie der Gerbung) . . . . .	296
<b>Schepilewskaja, N. E.</b> Vitaminwirkung und Oberflächenaktivität. III. Mitteilung: Zur Frage nach dem Parallelismus zwischen den Veränderungen der antiskorbutischen Wirkung und der Oberflächenaktivität des Kohlsaftes . . . . .	334
<b>Veshnjakov, S. und A. Lipschütz.</b> Über Versuche zur Gewinnung des weiblichen Sexualhormons aus dem Harn der Schwangeren . . .	348
<b>Ludwig, Herbert.</b> Experimentelles zur Komplexbildungs-Therapie der chronischen Blei- und Quecksilbervergiftung . . . . .	353
<b>Resnitschenko, Michael S.</b> Die aktuelle Reaktion des Harns und deren Beziehung zur Ermüdung . . . . .	393
— Über die absolute Menge der Wasserstoffionen im Harn beim Marsch und Laufen. . . . .	403
<b>Sabalitschka, Th.</b> Über die Malzamylase. VI. Adsorption der Amylase an Blutkohle und Kaolin bei verschiedener Wasserstoffionenkonzentration unter Berücksichtigung der dextrinierenden und verzuckernden Wirkung. Von Th. Sabalitschka und R. Weidlich	414
<b>György, P. und W. Keller.</b> Weitere Beiträge zum Nierenstoffwechsel (Ammoniak-, Phosphatstoffwechsel, Zuckerverbrauch) . . . . .	434
<b>Bickel, A. und G. Nigmann.</b> Experimentelle Untersuchungen über das Verhalten des Leber-Glykogens nach peroraler Hefegabe . . . .	443
<b>Lieske, R. und E. Hofmann.</b> Untersuchungen über Hefegärung bei hohen Gasdrücken . . . . .	448
<b>Wolf, H.</b> Über die Milchsäurebildung aus Rohrzucker unter Druck	458
<b>Neuberg, Carl und Maria Kobel.</b> Weiteres über die Vorgänge bei der desmolytischen Bildung von Methylglyoxal durch Hefe . . .	466
Autorenverzeichnis . . . . .	489

*Vor kurzem erschienen:*

# Stoffwechsel und Energiewechsel

**Gesamtstoffwechsel — Energiewechsel  
Intermediärer Stoffwechsel**

Mit 48 Abbildungen. XV, 1325 Seiten. 1928

RM 118.—; gebunden RM 126.—

*(Band V vom „Handbuch der normalen und pathologischen Physiologie“)*

## Inhaltsübersicht:

**Gesamtstoffwechsel und Energiewechsel:** Aufgabe (Bilanz). Allgemeine Methodik. — Elementare Zusammensetzung, Verbrennungswärme und Verbrauch der organischen Nahrungsstoffe. Von Geheimrat Prof. Dr. Max Rubner-Berlin. — Stoffwechsel bei einseitiger und bei normaler Ernährung. Von Prof. Dr. Arthur Bornstein und Dr. Kurt Holm-Hamburg. — Das Eiweißminimum. Von Dr. Ferdinand Bertram und Prof. Dr. Arthur Bornstein-Hamburg. — Gesamtstoffwechsel der Pflanzenfresser. Von Privatdozent Dr. Fr. Wilhelm Krzywanek-Leipzig. — Physiologische Verbrennungswerte, Ausnutzung, Isodynamie, Calorienbedarf, Kostmaße. — Der Stoffwechsel bei Arbeit. — Stoffwechsel bei verschiedenen Temperaturen. Beziehungen zur Größe und Oberfläche. Von Geheimrat Prof. Dr. Max Rubner-Berlin. — Der Gesamtstoffwechsel im Wachstum. Von Prof. Dr. Paul Grosser-Frankfurt a. M. — Der Stoffwechsel bei psychischen Vorgängen. — Der Stoffwechsel bei Anomalien der Nahrungszufuhr. (Hunger, Unterernährung, Überernährung.) — Die Pathologie des Gesamtstoffwechsels (mit Ausschluß der inneren Sekretion). Von Prof. Dr. Erich Grafe-Würzburg. — Pharmakologie des Gesamtstoffwechsels. Von Prof. Dr. Arthur Bornstein-Hamburg. — Gesamtumsätze bei Pflanzen, insbesondere bei den autotrophen. Von Prof. Dr. Karl Borech-Prag, Tetschen/Liebwerd. — Vergleichende Physiologie des Stoffwechsels. Von Privatdozent Dr. Hans Jost-Frankfurt a. M. — **Intermediärer Stoffwechsel:** Physiologie und Pathologie des intermediären Kohlehydratstoffwechsels. Von Prof. Dr. Simon Isaac und Dr. Rudolf Siegel-Frankfurt a. M. — Der Aufbau der Kohlehydrate in der grünen Pflanze. Von Prof. Dr. Heinrich Schroeder-Hohenheim. — Intermediärer Fettstoffwechsel und Acidosis. Von Privatdozent Dr. Hans Jost-Frankfurt a. M. — Intermediärer Eiweißstoffwechsel. Von Prof. Dr. Otto Neubauer-München. — Stickstoff- und Schwefelassimilation. Von Prof. Dr. Gustav Klein-Wien. — Das Verhalten körperfremder Substanzen im intermediären Stoffwechsel. Von Privatdozent Dr. Konrad Fromherz-Basel. — Die Nucleine und der Nucleinstoffwechsel. Von Prof. Dr. Siegfried J. Thannhauser-Düsseldorf. — Der Cholesterinstoffwechsel. Von Prof. Dr. Ernst Leopold-Greifswald. — Die Vitamine. Von Prof. Dr. Wilhelm Stepp-Breslau. — Die Degenerationen und die Nekrose. (Stoffwechselstörungen, Dystrophien.) Von Geheimrat Prof. Dr. Paul Ernst-Heidelberg. — Sachverzeichnis.

VERLAG VON JULIUS SPRINGER IN BERLIN