

Der Stickstoff-Gehalt betrug, auf 100 g Käsebruch berechnet, 0,1101 g und beim Säurequark auf 100 g Substanz 0,18816 g. In beiden Fällen war der Hauptbestandteil Ammoniak, beim Säurequark betrug der Anteil an Ammoniak-Stickstoff 0,17024 g.

Die Methode von Mai und Rheinberger muß also zu hohe Resultate geben und ist somit im Prinzip nicht richtig, sie kann es erst dann werden, wenn ein Destillationsmittel gefunden wird, welches trotz niedrigeren Siedepunktes alles Wasser mitfortnimmt. Die diesbezüglichen Versuche von E. Reuchlin und F. Rachel lassen leider wenig Hoffnung in dieser Richtung zu.

Erwähnt sei noch, daß gleich zu Beginn der Versuche sowohl zur Prüfung der Kalibrierung der Vorlage wie zugleich zur Prüfung des Petroleums ein blinder Versuch unter Zufügung eines bestimmten Volumens Wasser vorgenommen worden ist und sowohl die Kalibrierung richtig, als auch das Petroleum wasserfrei befunden wurde, d. h. die zum Petroleum hinzugefügte Menge Wasser sich im Destillate wieder fand.

Die Zersetzung der Fette durch höhere Pilze.

II. Der Abbau der Fettsäuren.

Von

A. Spieckermann.

Mitteilung aus der Landwirtschaftlichen Versuchsstation Münster i. W.

Die ersten exakten experimentellen Untersuchungen über die Assimilation und den Abbau der in Wasser unlöslichen Fettsäuren stammen von Schmidt¹⁾, der 1891 nachwies, daß Ölsäure und Palmitinsäure bei Abwesenheit aller anderen organischen Stoffe verschiedenen Schimmelpilzen (Aspergilleen, Penicillien, *Mucor racemosus*, *Phycomyces nitens*) eine normale Entwicklung ermöglichen und dabei selber allmählich an Gewicht abnehmen. Die Abnahme war bei Ölsäure erheblich; bei Palmitinsäure betrug sie in einem Versuch nach 30 Tagen erst 60 mg, was einem Verlust von 8,1% entsprach. Spieckermann und Bremer²⁾ zeigten 1901, daß nicht nur Ölsäure, sondern auch Palmitin- und Stearinsäure bei geeigneter Versuchsanordnung von zahlreichen Pilzarten (Aspergilleen, Penicillien, *Mucoreen*, *Monilien*, *Oidien*, *Mycodermen*, *Saccharomyceten*) in größeren Mengen innerhalb kurzer Zeit zerstört werden.

Es betrug z. B. der Verlust an Palmitinsäure bei Anwendung von 1,6—1,8 g in 2 bis 4-wöchigen Kulturen von

<i>Aspergillus glaucus</i>	19%	<i>Monilia</i> 13	8%
<i>Aspergillus flavus</i>	45 "	" 8	52 "
<i>Penicillium glaucum</i>	52 "	" 3	25 "
<i>Monilia</i> sp.	64 "	" 17	52 "
" 7	11 "	" 10	75 "

Die *Monilien* stammten allesamt aus verschimmeltem Baumwollensaatmehl.

¹⁾ Flora 1891, 74 [49], 300.

²⁾ Landw. Jahrbücher 1902, 31, 88.

Die bei der Untersuchung verschimmelten Baumwollsaatöls nach Wallenstein und Finck erhaltenen Zahlen ließen auf eine Bevorzugung der Ölsäure vor den gesättigten Säuren mit gleicher oder benachbarter Kohlenstoffatomzahl schließen. Einige Versuche über die Abbauprodukte der Fettsäuren sprachen für eine glatte Oxydation zu Kohlensäure und Wasser.

Rahn¹⁾ hat 1906 in *Penicillium*-Kulturen auf Palmitin- und Stearinsäure ebenfalls eine Abnahme der Fettsäuren — im äußersten Falle allerdings nicht mehr als 32 mg — festgestellt. Ebenso hat de Kruyff²⁾ in Kulturen von Bodenbakterien eine Zerstörung von Palmitin- und Stearinsäure bis in Höhe von 90 mg beobachtet. Aus dem Grade der Zersetzung verschiedener Triglyceride in gleichzeitig angesetzten Kulturen hat er den Schluß gezogen, daß die Assimilierbarkeit mit der Zahl der Kohlenstoffatome abnimmt, und daß die Glyceride der ungesättigten Säuren mit doppelter Bindung vor denen der gesättigten mit gleicher Kohlenstoffatomzahl bevorzugt werden. Es wurden in den Versuchen de Kruyff's in 12 Tagen oxydiert von Tripalmitin 102 mg, Tristearin 91 mg, Triolein 100 mg. Diese Unterschiede sind so gering, daß der Schluß de Kruyff's doch nicht genügend begründet erscheint, zumal wenn man die erheblichen Schwankungen erwägt, die in Kulturen der Fettsäuren in Nährlösungen eintreten können. Man vergleiche hierzu meine Ausführungen an früherer Stelle³⁾. Auch die Angaben de Kruyff's über den glatten Zerfall der Fettsäuren in Kohlensäure und Wasser verlieren durch den geringen Gesamtumsatz an Masse an Sicherheit.

Die Untersuchungen, über die in der vorliegenden Arbeit berichtet werden soll, erstrecken sich auf die Assimilierbarkeit einer größeren Reihe gesättigter Fettsäuren der Reihe $C_nH_{2n}O_2$ mit normaler Kette, einiger weniger Glieder der ungesättigten Reihen $C_nH_{2n-2}O_2$, $C_nH_{2n-4}O_2$, sowie der daraus abgeleiteten Oxy- und Ketosäuren, den Abbau der Fettsäuren, den Nährwert der verschiedenen Fettsäuren und seine Beeinflussung durch Molekulargröße und Konstitution. Auch bei diesen Versuchen ist von Pilzen nur das in der ersten Mitteilung genannte *Penicillium* herangezogen worden. Von den Versuchen sind vorläufig die wasserlöslichen Fettsäuren von C_{10} an abwärts ausgeschlossen worden; über die Gründe vergleiche man die Angaben in der ersten Mitteilung⁴⁾.

Versuchsanordnung.

Als Grundlage der Versuche diente die in der ersten Mitteilung genauer beschriebene Kieselgurkultur mit den Nährlösungen S (Stickstoff als Nitrat), A (Stickstoff als Ammoniumsalz), P (Stickstoff als Pepton). Da Umfang und Schnelligkeit der Assimilation der schwerlöslichen Fettsäuren vom Grade der Verteilung abhängen werden, so wurden die geeignetsten Mischungsverhältnisse von Fettsäuren, Kieselgur und Nährlösung an der am schnellsten assimilierten Laurinsäure und der schwerer angreifbaren Palmitinsäure festgestellt. Für ähnliche Versuche mit anderen Pilzarten wird man diese Vorprobe stets von neuem ausführen müssen. Bei den Versuchen mit *Penicillium* ergab sich folgendes:

Versuch 1. Je 1 g Laurin- und Palmitinsäure wurde mit 5, 10, 15, 20

¹⁾ Zentralbl. Bakteriöl. II. Abt., 1906, 15, 422.

²⁾ Bull. Dep. de l'Agric. aux Indes Néerlandaises. No. IX. Buitenzorg 1907.

³⁾ Diese Zeitschrift 1912, 23, 308.

⁴⁾ Diese Zeitschrift 1912, 23, 310.

25 g Kieselgur und 7,5, 15, 22,5, 30, 37,5 ccm Nährlösung S angesetzt. Nach 3 Wochen wurden in den Kulturen wiedergefunden:

Angew. Kieselgur	5 g	10 g	15 g	20 g	25 g
Wieder- { Laurinsäure	0,0485 g	0,0250 g	0,0290 g	0,0380 g	0,0270 g
gefunden { Palmitinsäure	0,6600 „	0,4460 „	0,2930 „	0,1810 „	0,1220 „

Versuch 2. Je 0,5 g Palmitinsäure wurden mit Kieselgur und Nährlösung S in folgenden Verhältnissen gemischt:

Reihe I			Reihe II		
1. 5 g Kieselgur +	7,5 ccm S		1. 5 g Kieselgur +	7,5 ccm S	
2. 10 „ „ +	15 „		2. 10 „ „ +	7,5 „	+ 7,5 ccm dest. Wasser
3. 15 „ „ +	22,5 „		3. 15 „ „ +	7,5 „	+ 15 „ „ „
4. 20 „ „ +	30 „		4. 20 „ „ +	7,5 „	+ 22,5 „ „ „

Reihe III		
1. 5 g Kieselgur +	7,5 ccm S	
2. 5 „ „ +	7,5 „	+ 0,0375 g Natriumnitrat
3. 5 „ „ +	7,5 „	+ 0,0750 „ „
4. 5 „ „ +	7,5 „	+ 0,1125 „ „

Die Kulturen der Reihe III enthielten soviel Stickstoff wie die entsprechenden der Reihe I.

Die drei Reihen konnten nicht gleichzeitig angesetzt werden, sodaß sie untereinander nur bis zu einem gewissen Grade vergleichbar sind. Nach 4 Wochen wurden in den verschimmelten Kulturen folgende Mengen Palmitinsäure wiedergefunden:

	Reihe I	Reihe II	Reihe III.
Kultur 1.	0,1770 g	0,2215 g	0,2665 g
„ 2.	0,0410 „	0,2140 „	0,0550 „
„ 3.	0,0570 „	0,2330 „	0,0210 „
„ 4.	0,0560 „	0,1860 „	0,0170 „

Aus dem Versuch 1 geht hervor, daß Laurinsäure auch in starker Konzentration (1:5) und mit den Stickstoffmengen in 7,5 ccm Lösung S ebenso schnell und vollständig assimiliert wird wie bei erheblich größerer Verdünnung (1:25) und bei Darbietung der fünffachen Stickstoffmenge, daß dagegen für Palmitinsäure das Optimum erst bei einer Verdünnung von etwa 1:25 erreicht zu sein scheint. Der Versuch 2 bestätigt dies, zeigt aber weiter, daß neben der genügend feinen Verteilung der ausschlaggebende Faktor der Stickstoff ist, während die Wassermenge erheblich vermindert werden kann.

Für alle Versuche ist daher, sofern nicht Abweichungen vermerkt sind, eine Mischung von 1 g Fettsäure, 20 g Kieselgur und 30 ccm Nährlösung verwendet worden. Diese Mischungsverhältnisse ermöglichen eine gleichmäßige Verarbeitung der Kulturmasse, während diese bei Anwendung geringerer Mengen Lösung erschwert wird. Auch treten bei ihnen entwicklungshemmende Veränderungen im Laufe der Zersetzung in den darunter am ersten leidenden Nitratkulturen weniger leicht hervor.

Über das Ausgangsmaterial zu den Versuchen ist folgendes zu sagen: Die gesättigten Fettsäuren $C_{12}H_{24}O_2$ bis $C_{18}H_{36}O_2$, Öl- und Erucasäure wurden von Kahlbaum in reinsten käuflicher Form bezogen und durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt. Aus der käuflichen Erucasäure wurde durch Ausfrieren der gesättigten alkoholischen Lösung bei 0° und noch tieferen Temperaturen noch vorhandene gesättigte Säuren (Arachinsäure) entfernt. Ölsäure wurde nach Farnsteiner mittels des Barytsalzes gereinigt. Arachinsäure erhielt ich in reiner Form von

Herrn Prof. Bömer. Alle anderen Fettsäuren wurden aus diesen Ausgangsmaterialien hergestellt, Elaidin- und Brassidinsäure durch Einleiten von salpetrigsauren Dämpfen in die entsprechenden stereoisomeren Säuren, Stearol- und Behenolsäure nach Holt¹⁾ und Baruch²⁾, Dioxystearin- und Dioxybehensäure nach Albitzky²⁾ und Saytzeff³⁾ aus Öl- und Erucasäure und deren Stereoisomeren, Ketostearin- und Ketobehensäure nach Baruch⁴⁾ aus Stearol- und Behenolsäure, Diketobehensäure aus Behenolsäure nach Haußknecht⁵⁾.

Über die Beschaffenheit des Ausgangsmaterials gibt folgende Übersicht Auskunft.

Säuren	Schmelzpunkt	Neutralisationszahl	Jodzahl	Säuren (Schmp. der reinen Säure)	Schmelzpunkt	Neutralisationszahl	Jodzahl
Laurinsäure . . .	43°	278,4	—	Dioxystearinsäure			
Myristinsäure . .	53°	242,1	—	(Schmp. 136,5°) .	136°	177,9	—
Palmitinsäure . .	62°	216,4	—	Dioxystearinsäure			
Stearinsäure . . .	69°	197,0	—	(Schmp. 100°) . .	99,5°	174,5	—
Arachinsäure . . .	76,5°	178,5	—	Dioxybehensäure			
Ölsäure	—	198,5	89,1—89,8	(Schmp. 133°) . .	132°	151,5	—
Elaidinsäure . . .	46°	199,6	88,8	Dioxybehensäure			
Erucasäure	32°	164,0	72,0—73,3	(Schmp. 99°) . .	99°	149,8	—
Brassidinsäure . .	60°	164,5	72,5	Ketostearinsäure .	76°	188,8	—
Stearolsäure . . .	48°	199,7	—	Ketobehensäure . .	83°	157,3	—
Behenolsäure . . .	58°	165,0	—	Diketobehensäure .	95°	152,0	—
Oxystearinsäure . .	84°	190,0	—				

Für die chemische Untersuchung wurden die verschimmelten Fettsäuren nach dem in der ersten Mitteilung⁶⁾ beschriebenen Verfahren aus den Kulturen gewonnen. Die Neutralisationszahl wurde durch Titration mit alkoholischer $\frac{1}{10}$ -N.-Kalilauge in kalter ätherisch-alkoholischer Lösung, die Jodzahl nach Wijs bestimmt. Für die quantitative Bestimmung der Stearinsäure in Gemischen mit leichter löslichen Fettsäuren diente das Verfahren von Hehner — Krystallisieren bei 0° aus bei 0° mit Stearinsäure gesättigtem Alkohol. Auch für die Bestimmung der Arachinsäure neben leichter löslichen Säuren ist das Verfahren benutzt worden. Von der benutzten Arachinsäure lösten sich bei 0° in 100 ccm Spiritus von 94,9 Vol.-% 20,7 mg. Das Farnsteiner'sche Verfahren zur Bestimmung der Ölsäure neben festen Säuren hat sich bei verschimmelten Säuregemischen weniger bewährt, da es sehr schwer ist, die Bleiseifen quantitativ abzuscheiden.

Die Konstanten der Fettsäuren zeigen, wenn man diese nach $\frac{1}{2}$ -ständiger Sterilisation im strömenden Dampf aus den Kieselgurkulturen extrahiert, oft eine geringe

¹⁾ Holt, Versuche zur Stereochemie der Eruca- und Brassidinsäure. Inaug.-Diss. Rostock 1892.

²⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. **27**, 172; Inaug.-Diss. Bern 1894. Über die Konstitutionsbestimmung der Behenol-, Eruca- und Brassidinsäure.

³⁾ Journ. f. prakt. Chemie 1903, **67**, 357.

⁴⁾ Dasselbst 1886, **33**, 300.

⁵⁾ Annal. Chem. u. Pharm. **143**, 40.

⁶⁾ Diese Zeitschrift 1912, **23**, 309.

Veränderung um einige Einheiten. Es ist dies wohl weniger auf eine Veränderung der Säuren — von der Ölsäure abgesehen — als auf geringe fremde Beimengungen zurückzuführen, die auch bei sorgfältigster Verarbeitung der Kieselgurkulturen nicht ausgeschlossen werden können. Dies ist bei der Beurteilung der Konstanten der Kontrollkulturen in den nachfolgenden Versuchen zu berücksichtigen.

1. Einfluß der Stickstoffernährung auf die Zersetzung der Fettsäuren.

Zur Deckung des Stickstoffbedarfes des Pilzes sind meist Nitrate und anorganische Ammoniumsalze, seltener organische Verbindungen benutzt worden. Auf den Umfang der Zersetzung wirkt die Art der Stickstoffquelle bei den Säuren mit geringerem Kohlenstoffgehalt wie Laurin- und Myristinsäure nicht ein. Dagegen bemerkt man zuweilen in den mit Ammoniumsalzen angesetzten Kulturen der Säuren mit höherem Molekulargewicht einen schnelleren und stärkeren Abbau als in den Nitratkulturen. In diesen wirkt anscheinend das bei der Verarbeitung der Nitrate sich anhäufende Alkali (vergl. die erste Mitteilung), das wegen der geringen Löslichkeit der höheren Säuren schwer gebunden wird, entwicklungshemmend. Diese schädliche Wirkung kann durch genügende Verdünnung der Fettsäuren mit Kieselgur wesentlich vermindert werden. Jedenfalls aber hängt die Schnelligkeit und der Umfang des Abbaues der höheren Fettsäuren in Nitratkulturen in viel höherem Maße von dem jeweiligen physiologischen Zustand des Impfmateriales ab als in den Ammoniumsalzkulturen.

Einen Einblick in diese Verhältnisse geben folgende Versuche:

1. Angewendet je 1 g Laurinsäure mit 10 g Kieselgur und 15 cem Nährlösung. Diese enthielt in 1 l 2 g Kaliummonophosphat (KH_2PO_4), 1 g Magnesiumsulfat, ferner als Stickstoffquelle 5 g Natriumnitrat (I), 5 g Kaliumnitrat (II), 5 g Ammoniumnitrat (III), 5 g Ammoniumsulfat (IV). In einer weiteren Lösung (V) mit Ammoniumsulfat war das primäre Kaliumphosphat durch das sekundäre Salz (K_2HPO_4) ersetzt. Der Versuch dauerte $3\frac{1}{2}$ Wochen; die Ergebnisse waren folgende:

Nährlösung	Reihe a			Reihe b	
	Zurück erhalten	Verlust	Aus dem Extraktionsrückstande durch Salzsäure freigemacht	Zurück erhalten	Verlust
I	0,0237 g	97,6 %	0,0138 g	0,0207 g	97,9 %
II	0,0291 „	97,1 „	0,0128 „	—	—
III	0,0297 „	97,0 „	0,0348 „	0,0279 „	97,2 „
IV	0,0371 „	96,3 „	0,0089 „	0,0600 „	94,0 „
V	0,0608 „	93,9 „	0,0379 „	0,0190 „	98,1 „

2. Je 1 g Myristinsäure wurde wie in Versuch 1 behandelt. Als Stickstoffquelle trat Calciumnitrat (III^a) hinzu.

Es wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Nährlösung	Nach 2 Wochen		Nach 5 Wochen				Aus dem Extraktionsrückstände der Reihe b durch Salzsäure freigemacht
	Zurück- erhalten	Verlust	Zurück- erhalten		Verlust		
			a	b	a	b	
I Kontrolle	0,3013 g —	69,9 % —	0,1849 g 0,9501 „	0,1792 g —	81,5 % —	82,1 % —	0,0334 g —
II Kontrolle	0,3753 „ —	62,5 „ —	0,1199 „ 0,9394 „	0,1600 „ —	88,0 „ —	84,0 „ —	0,0215 „ —
III Kontrolle	0,1318 „ —	86,8 „ —	0,0473 „ 0,9612 „	0,0908 „ —	95,3 „ —	90,9 „ —	0,0190 „ —
IIIa Kontrolle	0,5175 „ —	48,2 „ —	0,2497 „ 0,9478 „	— —	75,5 „ —	— —	0,0284 „ —
IV Kontrolle	0,3382 „ —	66,2 „ —	0,1777 „ 0,9568 „	— —	82,2 „ —	— —	0,0181 „ —
V Kontrolle	0,4594 „ —	54,1 „ —	0,2662 „ 0,9051 „	0,0180 „ —	73,4 „ —	98,2 „ —	0,0301 „ —

Das Wachstum in den Kulturen mit Natrium- und Kaliumnitrat war von Anfang an gut, in denen mit Ammoniumnitrat anfangs etwas langsamer, dann aber am üppigsten. In den Kulturen mit Ammoniumsulfat und Calciumnitrat entwickelte der Pilz sich langsamer. Im Endeffekt aber sind, wie die Zahlen nach 5 Wochen zeigen, wesentliche Unterschiede nicht vorhanden.

3. Je 1 g Fettsäure wurde wie im Versuch 1 mit Lösung I (S) und IV (A) angesetzt. Der Verlauf der Zersetzung war folgender:

Säure		Nähr- lösung	a) Nach 2 Wochen		b) Nach 3 Wochen		Aus dem Extraktionsrückstände der Reihe b durch Salzsäure freigemacht
			Zurück- erhalten g	Verlust %	Zurück- erhalten g	Verlust %	
Myristinsäure	Versuch	S	0,4735	56,7	0,1925	80,7	0,0446 g
	„	A	0,4325	52,6	0,1665	83,3	0,0462 „
	Kontrolle	S	—	—	1,0507	—	—
Palmitin- säure	Versuch	S	0,8026	19,7	0,8100	19,0	0,0426 g
	„	A	0,4920	50,8	0,2141	78,6	0,0237 „
	Kontrolle	S	—	—	0,9184	—	—
Stearinsäure	Versuch	S	0,9547	4,2	0,9234	7,7	0,0567 g
	„	A	0,5960	40,4	0,5360	46,4	0,0245 „
	Kontrolle	S	—	—	0,9266	—	—
Erucasäure	Versuch	S	0,8308	16,9	0,8133	18,7	0,0428 g
	„	A	0,4302	57,0	0,2868	71,3	0,0245 „
	Kontrolle	S	—	—	0,9975	—	—

In diesen Versuchen tritt die weniger günstige Wirkung der Alkalinitrate in den Kulturen der Säuren mit mehr als 14 Kohlenstoffatomen klar zutage. Der etwas

höhere Stickstoffgehalt des Ammoniumsulfates (21,2 % gegenüber 16,5 % des Natriumnitrates), der bei diesen Versuchen nicht ausgeglichen ist, kann für diese sehr erheblichen Unterschiede nicht verantwortlich gemacht werden. Auch werden unter gleichen äußeren Verhältnissen in Nitratkulturen, wie aus später aufgeführten Versuchen zu ersehen ist, erhebliche Mengen der hochmolekularen Säuren zerstört. Es spielen bei diesen an sich als Nährstoff nicht sehr geeigneten Verbindungen die physiologischen Verhältnisse des jeweiligen Pilzimpfmateri als zweifellos eine große Rolle, wenn auch die Ursachen solcher Verschiedenheiten oft nicht zu erkennen sind.

2. Die Assimilierbarkeit der Fettsäuren.

Das für die Versuche verwendete *Penicillium* assimilierte alle ihm in Form der Kieselgurkultur dargebotenen Fettsäuren, die auf S. 86 aufgeführt sind. Über den Umfang der Zersetzung, den Einfluß der Stickstoffernährung geben die nachfolgenden Übersichten Aufschluß. Eine Würdigung der darin aufgeführten Konstanten der ersetzten Säuren wird im folgenden Abschnitt stattfinden.

A. Säuren der Reihe $C_nH_{2n}O_2$. (Gesättigte Säuren mit normaler Kette.)

Reihe	Bezeichnung der Säure		Nähr- lösung	Versuchs- dauer	Fettsäuren			Neutrali- sations- zahl	Jodzahl	Schmelz- punkt
					ange- wendet g	zurück- erhalten g	Ver- lust %			
I.	Laurin- säure	Versuch	S	28 Tage	2,0000	0,1700	91,1	—	—	—
		Kontrolle	S	„	1,0000	0,9970	—	—	—	—
	Myristin- säure	Versuch	S	„	2,0000	0,1730	91,3	241,4	—	53
		Kontrolle	S	„	1,0000	1,0000	—	238,8	—	53,5
	Palmitin- säure	Versuch	S	„	2,0000	1,7670	11,6	212,5	0,4	62
		Kontrolle	S	„	1,0000	0,9930	—	214,5	0,16	62
	Stearin- säure	Versuch	S	42 Tage	2,0000	1,6890	15,5	185,7	1,3	68,5
		Kontrolle	S	„	1,0000	0,9920	—	192,6	0,85	69
II.	Laurin- säure	Versuch	S	28 Tage	3,0000	0,3270	89,1	253,3	—	—
		Kontrolle	S	„	1,0000	0,9920	—	278,9	—	—
	Myristin- säure	Versuch	S	„	3,0000	0,3810	87,3	216,2	—	—
		Kontrolle	S	„	1,0000	0,9860	—	245,7	—	—
	Palmitin- säure	Versuch	S	„	3,0000	0,4655	84,5	198,7	—	—
		Kontrolle	S	„	1,0000	0,9890	—	216,7	—	—
	Stearin- säure	Versuch	S	„	3,0000	0,6190	79,4	—	—	—
		Kontrolle	S	„	1,0000	0,9850	—	—	—	—
III.	Palmitin- säure	Versuch	S	42 Tage	10,0000	6,7505	32,5	—	—	—
		Kontrolle	S	„	5,0000	4,8120	—	—	—	—
	Stearin- säure	Versuch	S	72 Tage	10,0000	3,9625	60,0	—	—	—
		Kontrolle	S	„	5,0000	5,1105	—	—	—	—
IV.	Stearin- säure	Versuch	S	42 Tage	1,0000	0,4480	55,2	—	—	—
		„	S	„	1,0000	0,1640	83,6	—	—	—
		Kontrolle	S	„	1,0000	0,9800	—	—	—	—
V.	Arachin- säure	Versuch	S	90 Tage	5,0000	4,8280	3,4	—	—	—
		Kontrolle	S	„	3,0000	2,9840	—	—	—	—

Einige weitere Reihen, in denen auch die Nährlösung A berücksichtigt ist, werden an anderer Stelle folgen; ferner vergleiche man die Angaben auf S. 95. Auch in den hier vorliegenden Reihen tritt zutage, daß bei den Säuren mit größerem Molekulargewicht der Umfang der Zersetzung von Fall zu Fall stark schwankt, und daß man unter Umständen zu Fehlschlüssen gelangen muß, wenn man aus dem Verhalten von Parallelkulturen verschiedener Säuren Folgerungen auf ihren Assimilationswert ableiten will.

B. Säuren der Reihe $C_nH_{2n-2}O_2$.

(Ungesättigte Säuren mit einer doppelten Bindung.)

Von dieser Reihe konnten nur die Öl- und Erucasäure, sowie die Elaidin- und Brassidinsäure geprüft werden. Betreffs der Jodzahl ist zu bemerken, daß bei der Elaidin-, Eruca- und Brassidinsäure weder durch das $\frac{1}{2}$ -stündige Sterilisieren in Dampf von 100°, noch durch mehrwöchige Aufbewahrung in der Kieselgurkultur eine erhebliche Veränderung festzustellen war. Bei der Ölsäure veränderte die Sterilisierung die Jodzahl nur um wenige Einheiten. Die höchste bei zahlreichen Versuchen beobachtete Erniedrigung der Jodzahl betrug 3 Einheiten. Dagegen nimmt die Jodzahl der Ölsäure in den Kieselgurkulturen zuweilen durch rein chemische Oxydation erheblich ab und zwar in den Kontrollen meist schneller als in den Pilzkulturen. In diesen schützt vermutlich der Sauerstoffverbrauch des Pilzes die Säure vor der rein chemischen Oxydation. Auch in Ölsäurekulturen auf Nährlösungen, in denen die Säure ganz von einer Pilzdecke überzogen und dadurch gegen den Luftsauerstoff abgeschlossen wird, sinkt die Jodzahl der Kontrolle viel stärker.

Säure	Nähr- lösung	Versuchs- dauer	Fettsäuren			Jodzahl		Neutrali- sationszahl		
			ange- wendet	zurück- erhalten	Ver- lust	vor dem Versuch	nach dem Versuch	vor dem Versuch	nach dem Versuch	
										g
Ölsäure	Versuch	S	28 Tage	3,1560	1,4970	52,6	89,4	81,9	195,5	188,1
	„	S	„	3,2140	1,2190	62,1	89,4	84,2	195,5	188,1
	Kontrolle	S	„	2,3150	2,3370	—	89,4	76,1	195,5	192,1
	„	S	„	2,1540	2,0970	—	89,4	77,3	195,5	192,6
Ölsäure	Versuch	S	28 Tage	4,2540	2,6420	37,9	89,5	76,2	—	—
	Kontrolle	S	„	2,9050	2,9370	—	89,5	68,7	—	—
Ölsäure	Versuch	S	28 Tage	2,2000	1,4930	32,1	89,3	59,9	—	—
	„	A	„	2,2000	1,2760	42,0	89,3	75,9	—	—
	Kontrolle	S	„	2,2000	2,2100	—	89,3	69,6	—	—
Ölsäure	Versuch	S	28 Tage	2,2000	0,0200	99,1	89,7	—	—	—
	„	A	„	2,2000	1,4000	36,3	89,7	61,3	—	—
	Kontrolle	S	„	2,2000	2,1860	—	89,7	58,4	—	—
Ölsäure	Versuch	auf der Lösung S schwim- mend	42 Tage	1,9610	1,4070	28,3	89,5	78,1	—	—
	„		„	1,9200	0,7480	61,0	89,5	76,0	—	—
	„		„	3,9590	2,9270	26,1	89,5	77,4	—	—
	„		„	3,9725	3,1520	20,7	89,5	77,4	—	—
	Kontrolle	„	0,9590	0,8890	—	89,5	67,0	—	—	
Elaidin- säure	Versuch	S	35 Tage	2,0000	1,2880	35,6	88,2	86,8	194,6	192,6
	„	S	„	2,0000	1,2380	38,1	88,2	86,1	194,6	192,6
	Kontrolle	S	„	1,0000	1,0480	—	88,2	88,1	194,6	194,6

Säure	Nähr- lösung	Versuchs- dauer	Fettsäuren			Jodzahl		Neutrali- sationszahl	
			ange- wendet g	zurück- erhalten g	Ver- lust %	vor dem Versuch	nach dem Versuch	vor dem Versuch	nach dem Versuch
Elaidin- säure	Versuch	S	28 Tage	3,0000	0,9050	69,8	89,8	86,6	—
	Kontrolle	S	„	2,0000	2,0080	—	89,8	89,8	—
Elaidin- säure	Versuch	S	49 Tage	1,0000	0,2280	77,2	—	—	194,0
	Kontrolle	S	„	1,0000	0,9005	—	—	—	195,0
Eruca- säure	Versuch	S	49 Tage	1,0000	0,6600	—	—	—	—
	„	S	„	1,0000	0,7200	—	—	—	—
	Kontrolle	S	„	1,0000	0,9960	—	—	—	—
Eruca- säure	Versuch	S	28 Tage	2,0000	1 5370	23,2	70,8	72,5	165,1
	„	S	42 Tage	2,0000	1,4490	27,5	70,8	71,3	165,1
	Kontrolle	S	„	1,0000	1,0270	—	70,8	70,8	165,1
Eruca- säure	Versuch	S	56 Tage	1,0000	0,7225	27,7	—	—	165,3
	„	P	„	1,0000	0,1790	82,1	—	—	165,3
	Kontrolle	S	„	1,0000	0,9580	—	—	—	165,3
Brassidin- säure	Versuch	S	56 Tage	1,0000	0,7605	23,9	—	—	166,0
	„	P	„	1,0000	0,7875	21,2	—	—	166,0
	Kontrolle	S	„	1,0000	0,9835	—	—	—	166,0
Brassidin- säure	Versuch	S	49 Tage	1,0000	0,9260	7,4	—	—	—
	„	S	„	1,0000	0,9580	4,2	—	—	—
	Kontrolle	S	„	1,0000	1,0220	—	—	—	—

C. Säuren der Reihe $C_nH_{2n-4}O_2$.

(Ungesättigte Säuren mit einer dreifachen Bindung.)

Von dieser Reihe sind die Stearolsäure $[(C_8H_{17}) C \equiv C (C_7H_{14}) COOH]$ und die Behenolsäure $[(C_8H_{17}) C \equiv C (C_{11}H_{22}) COOH]$ geprüft worden. Die Ergebnisse waren folgende:

Säure	Nähr- lösung	Versuchs- dauer	Fettsäuren			Neutrali- sations- zahl	Schmelz- punkt
			ange- wendet g	zurück- erhalten g	Verlust %		
Stearol- säure	Versuch	S	28 Tage	3,000	2,4870	17,1	202,1
	„	P	„	3,000	1,1460	61,8	—
	Kontrolle	S	„	2,000	2,0150	—	199,7
Behenol- säure	Versuch	S	49 Tage	1,000	0,9730	2,7	—
	„	S	„	1,000	0,9960	0,4	—
Behenol- säure	Versuch	P	49 Tage	1,000	0,7345	26,6	—
	„	P	„	1,000	0,6900	31,0	—
	Kontrolle	S	„	1,000	0,9980	—	—
	„	P	„	1,000	1,0050	—	—
Behenol- säure	Versuch	S	56 Tage	1,000	0,7985	20,2	163,2
	„	P	„	1,000	0,4510	54,9	156,2
	Kontrolle	S	„	1,000	0,9890	—	166,7

D. Säuren der Reihe $C_nH_{2n-2}O_3$ und $C_nH_{2n-4}O_4$.

(Keto- und Diketosäuren.)

Von diesen Reihen wurden geprüft die 10-Ketostearinsäure $[(C_8H_{17})CO C_8H_{16})COOH]$, die 14-Ketobehensäure $[(C_8H_{17})CO(C_{12}H_{24})COOH]$ und die 13 14-Diketobehensäure [(Behenoxylsäure $(C_8H_{17})COCO(C_{11}H_{22})COOH$)]. Die Ergebnisse waren folgende:

Bezeichnung der Säure	Nähr- lösung	Versuchs- dauer	Fettsäuren			Neutrali- sations- zahl	Schmelz- punkt
			an- gewendet g	zurück- erhalten g	Verlust %		
Ketostearin- säure	Verlust	P 28 Tage	0,5000	0,0570	88,6	—	—
	"	S "	2,0000	0,3720	81,4	—	68°
	"	S "	1,0000	0,3490	65,1	—	67,5°
	"	S "	1,0000	0,3720	62,8	—	68°
	Kontrolle	S "	0,5000	0,4980	—	—	68°
Ketobehen- säure	Verlust	P 56 Tage	1,0000	0,9315	6,9	154,6	84°
	"	S "	1,0000	0,9615	3,8	153,7	84°
	"	P "	0,5000	0,4390	12,2	151,2	82°
	"	P "	1,0000	0,6840	31,6	154,2	82°
	Kontrolle	S "	1,0000	0,9870	—	158,5	84°
Behenoxylsäure "	S	56 Tage	0,4000	0,3310	17,2	—	95°
	P	"	0,4000	0,3395	15,1	—	95°

In Kulturen der Behenoxylsäure, die noch länger stehen, scheint sich diese Säure ganz zu verändern. Vielleicht spielen hier ähnliche Erscheinungen mit, wie sie bei der Belichtung ihrer Lösungen beobachtet worden sind. Eine eingehende Untersuchung ist wegen der Schwierigkeit der Materialbeschaffung unterblieben.

E. Säuren der Reihe $C_nH_{2n}O_3$ und $C_nH_{2n}O_4$.

(Oxy- und Dioxysäuren.)

Von diesen Reihen sind Oxystearinsäure und die vier von der Öl-, Erucasäure und deren Stereoisomeren abgeleiteten Dioxysäuren geprüft worden. Die Ergebnisse waren folgende:

Säure	Nähr- lösung	Versuchs- dauer	Fettsäuren			Neutrali- sations- zahl.
			ange- wendet g	zurück- erhalten g	Verlust %	
Oxystearin- säure	Versuch . . .	P 28 Tage	0,5000	0,0930	81,4	—
	" . . .	S " "	2,0000	0,8895	55,5	178,6
	Kontrolle . . .	S " "	1,0000	1,0265	—	186,9

Säure		Nähr- lösung	Versuchs- dauer	Fettsäuren			Neutrali- sations- zahl
				ange- wendet g	zurück- erhalten g	Verlust %	
Dioxystearin- säure (Schmp. 136,5°)	Versuch . . .	P	28 Tage	0,5000	0,1000	80,0	—
	Kontrolle . .	P	„ „	0,5000	0,4997	—	—
Dioxystearin- säure (Schmp. 100°)	Versuch . . .	S	28 Tage	1,0000	0,0330	96,7	—
	„ . . .	P	„ „	0,5000	0,0530	89,4	—
	Kontrolle . .	S	„ „	0,5000	0,5060	—	—
Dioxybehen- säure (Schmp. 99°)	Versuch . . .	P	28 Tage	0,5000	0,2370	52,6	—
	Kontrolle . .	P	„ „	0,5000	0,5013	—	—
Dioxybehen- säure (Schmp. 132°)	Versuch . . .	P	28 Tage	0,5000	0,1750	56,0	—
	Kontrolle . .	P	„ „	0,5000	0,4895	—	—

3. Die Abbauprodukte.

Wenn man die im vorigen Abschnitt veröffentlichten Konstanten der verschimmelten Fettsäuren betrachtet, so ergibt sich folgendes:

1. Die Neutralisationszahl zeigt ganz allgemein eine Abnahme um einige Einheiten, die um so größer ist, je weiter die Zersetzung vorgeschritten war. Niemals ist eine Zunahme der Neutralisationszahl beobachtet worden.

2. Die Jodzahl der Ölsäure zeigt stets eine mehr oder minder erhebliche Abnahme, die aber wieder meist erheblich geringer ist als die in den Kontrollen. Die gesättigten Säuren zeigen nach dem Verschimmeln häufig ein geringes Jodadditionsvermögen, das das der Säuren aus den Kontrollen übertrifft (vergl. dazu S. 87) und um so stärker wird, je weiter die Säuren zersetzt sind. Besonders Laurinsäure zeigt bei starkem Verschimmeln zuweilen eine ziemlich hohe Jodzahl. Ergänzend zu den früheren Angaben sei hier noch folgender Versuch angeführt, bei dem 1 g der Fettsäuren mit Nährlösung S und A benutzt wurden.

Säure		Nährlösung	Fettsäuren		Jodzahl
			zurück- erhalten g	Verlust %	
Laurinsäure	Versuch	S	0,1130	88,7	16,6
	„	A	0,3370	66,3	2,3
	Kontrolle	S	0,9756	—	0,7
Myristinsäure	Versuch	S	0,4115	58,8	3,4
	„	A	0,2250	77,5	2,8
	Kontrolle	S	0,9917	—	0,2
Palmitinsäure	Versuch	S	0,6980	30,2	1,3
	„	A	0,8310	16,9	1,3
	Kontrolle	S	0,9920	—	0,3
Stearinsäure	Versuch	S	0,9810	1,9	0,5
	„	A	0,9550	4,5	0,7
	Kontrolle	S	1,0020	—	0,4

Weiteres Material hierzu findet sich S. 101.

3. Der Schmelzpunkt der verschimmelten Säuren ist meist etwas, aber nicht erheblich niedriger als der der Säuren aus den Kontrollkolben.

Aus dem Verhalten der Neutralisationszahl und dem Schmelzpunkt geht hervor, daß beim Schimmeln nichtflüchtige Spaltungsprodukte, wenn überhaupt, nur in geringer Menge gebildet werden, und daß sie keine höhere Neutralisationszahl als die unzersetzten Säuren besitzen können. Dadurch scheiden Säuren mit kleinerem Molekulargewicht und mehreren Carboxylgruppen als Abbauprodukte von vornherein aus. Destilliert man zersetzte Fettsäuren mehrere Stunden mit Dampf, so reagiert das Destillat nur ganz schwach sauer und besitzt den stechend sauren Geruch des ätherischen Extraktes von *Penicillium*-Rasen. Mehrbasische Säuren, die besonders im Rückstand der mit Äther extrahierten Kieselgurkulturen zu suchen wären, sind dort nie aufgefunden worden.

Es fragt sich nun, worauf die Erniedrigung der Neutralisationszahl und die Jodbindung der verschimmelten Säuren zurückgeführt werden kann. Am nächsten liegt die Vermutung, daß bei der Extraktion der Fettsäuren auch Inhaltsstoffe des Pilzmycels mitgelöst werden. Über extrahierbare Stoffe von auf Fettsäuren gewachsenem Mycel läßt sich aus naheliegenden Gründen experimentell nichts feststellen. Dagegen ist der Ätherextrakt von auf Glycerinlösung (20 g in 1 l der Nährlösungen S und A) gewachsenem *Penicillium*-Mycel auf sein Jodbindungsvermögen untersucht worden; für eine Bestimmung der Neutralisations- und Verseifungszahl konnte genügendes Material nicht beschafft werden. Es wurden erhalten 3,4 g bzw. 3,6 g lufttrockenes Mycel. Aus diesem wurde durch Äther extrahiert 0,0660 g (S) bzw. 0,0270 g (A). Die Jodzahl dieser Extrakte betrug 86,0 (S) bzw. 72,3 (A).

In den verschimmelten Fettsäuren waren in Ligroin schwerlösliche wachsartige Stoffe in geringen Mengen nachzuweisen. Die Verseifungszahl solcher Fettsäuren war stets höher als die Neutralisationszahl. Folgende Versuche geben einen Einblick in diese Verhältnisse.

Säure		Fettsäuren			Neutralisationszahl	Verseifungszahl
		angewandt g	zurück- erhalten g	Verlust %		
Myristinsäure	Versuch .	5,0000	2,3560	52,5	224,0	240,1
	Kontrolle .	3,0000	3,0130	—	240,0	242,1
Myristinsäure	Versuch .	3,0000	2,2371	25,4	234,6	243,6
	Kontrolle .	2,0000	1,9422	—	246,9	246,4
Palmitinsäure	Versuch .	5,0000	3,6865	26,2	196,2	210,1
	Kontrolle .	3,0000	2,9740	—	213,7	216,8
Palmitinsäure	Versuch .	5,0000	4,1730	16,5	206,6	219,8
	Kontrolle .	3,0000	2,9890	—	219,8	224,0
Erucasäure	Versuch .	5,0000	3,9800	20,4	163,4	185,8
	Kontrolle .	3,0000	3,0450	—	164,0	173,4

Faßt man alle diese Erscheinungen zusammen, so gewinnt man den Eindruck, daß die Fettsäuren von *Penicillium* im wesentlichen glatt zu Kohlensäure und Wasser verbrannt werden. Intermediäre Spaltungsprodukte erscheinen außerhalb der Zelle jedenfalls nicht.

Den klarsten Einblick geben auch hier Stoffwechselversuche, bei denen das Schicksal des Kohlenstoffs quantitativ verfolgt werden kann. Für solche Versuche sind ebenfalls Kieselgurkulturen verwendet worden. Im übrigen sind die Versuche genau so wie in der ersten Mitteilung (S. 316) beschrieben ist, ausgeführt worden. Die Kieselgur wurde, nachdem am Schluß des Versuches alle Kohlensäure durch Luft verdrängt war, getrocknet, mit Äther extrahiert, dann auf einem Saugfilter mit warmem Wasser zur Entfernung der Nitrate und Ammoniumsalze gewaschen und wieder getrocknet. Sie wurde dann mit pulverigem Kupferoxyd gemischt und verbrannt, um den Kohlenstoff des in ihr enthaltenen Pilzmyzels festzustellen. Ebenso wurde der Fettsäurerückstand verbrannt. Es ergaben sich aus mehreren Versuchsreihen die in folgender Übersicht zusammengestellten Zahlen.

Bezeichnung der Säure	Nähr- lösung	Kohlen- stoff in der Fett- säure eingeführt	Kohlenstoff wiedergefunden							Von dem in den Stoffwechsel gezogenen Kohlenstoff entfallen auf	
			in der Kohlensäure		im Mycel		im Fett- säurenrück- stand		im Gan- zen	Kohlen- säure %	Mycel %
			g	%	g	%	g	%	%		
Laurinsäure	S	0,3600	0,2202	65,6	0,1080	32,2	0,0072	2,1	93,2	67,1	32,9
	S	0,3600	0,2240	66,9	0,1046	31,3	0,0062	1,9	93,4	68,2	31,8
	A	0,3600	0,2058	62,9	0,1071	32,7	0,0140	4,3	90,8	65,6	34,4
Laurinsäure	S	0,3600	0,1885	52,4 ¹⁾	—	43,8 ²⁾	0,0137	3,8 ¹⁾	—	54,5	45,5
	S	0,3600	0,1908	53,0 ¹⁾	—	43,3 ²⁾	0,0133	3,7 ¹⁾	—	55,0	44,9
	A	0,3600	0,2058	57,2 ¹⁾	—	38,9 ²⁾	0,0140	3,9 ¹⁾	—	59,5	40,5
	A	0,3600	0,1911	53,1 ¹⁾	—	43,1 ²⁾	0,0138	3,8 ¹⁾	—	55,2	44,8
Laurinsäure	S	0,7200	0,4503	62,6 ¹⁾	—	31,0 ²⁾	0,0461	6,4	—	66,8	33,2
	A	0,7200	0,4337	60,2 ¹⁾	—	28,1 ²⁾	0,0123	1,7	—	61,3	38,7
	A	0,7200	0,4610	64,0 ¹⁾	—	33,8 ²⁾	0,0158	2,2	—	65,3	34,7
Myristinsäure	S	0,3683	0,1992	55,9	0,1248	34,6	0,0368	10,2	95,3	61,5	38,5
	S	0,3683	0,1149	31,5	0,1126	30,9	0,1370	37,6	99,0	50,5	49,5
Palmitinsäure	S	0,3743	0,1442	41,4	0,0877	25,2	0,1192	34,2	93,0	61,7	38,3
	S	0,3743	0,1524	42,2	0,1167	32,3	0,0922	25,5	96,5	56,7	43,3
	S	0,3743	0,0752	20,2	0,0675	18,1	0,2305	61,8	99,7	52,7	47,3
Stearinsäure	S	0,3802	0,1355	37,3	0,1190	32,7	0,1093	30,0	95,7	53,2	46,8
Ölsäure	S	0,4025	0,1293	34,4	0,1443	38,4	0,1022	27,2	93,3	47,3	52,7
	S	0,3680	0,1207	32,9	0,1269	34,6	0,1190	32,4	99,6	48,8	51,2
Erucasäure	S	0,3905	0,0746	19,4	0,0953	24,7	0,2153	55,9	98,6	43,9	56,1

Aus den Versuchen mit Laurinsäure, in denen ein so gut wie vollständiger Umsatz der Fettsäure erzielt worden ist, geht hervor, daß tatsächlich eine glatte Verbrennung zu Kohlensäure und Wasser stattfindet und daß für energetische Zwecke $\frac{1}{2}$ — $\frac{2}{3}$ des in den Stoffwechsel gezogenen Kohlenstoffs, der Rest für plastische Zwecke verwendet worden ist. Ein Einfluß der Stickstoffernährung ist hierbei nicht zu erkennen.

Bei den anderen Säuren, die nicht vollständig verzehrt worden sind, liegen die Verhältnisse nicht ohne weiteres so klar. Hier muß die Zusammensetzung der Rück-

¹⁾ Auf den eingeführten Kohlenstoff bezogen.

²⁾ Diese Zahlen sind aus der Differenz berechnet.

stände berücksichtigt werden. Diese weicht von der der angewandten Säuren nicht wesentlich ab, wie auch aus der Gesamtmenge des wiedergefundenen Kohlenstoffs hervorgeht. Man muß also auch bei den anderen Fettsäuren analog der Laurinsäure eine glatte Verbrennung zu Kohlensäure und Wasser annehmen. Auch die Verwendung des Kohlenstoffs für energetische und plastische Zwecke bewegt sich ungefähr in denselben Bahnen. Diese Zahlen werden voraussichtlich je nach den äußeren Verhältnissen, besonders auch nach der mechanischen Verteilung der Fettsäuren schwanken. Als Beispiel dafür kann der folgende Versuch gelten, bei dem ein mit dem Grad der Verdünnung mit Kieselgur steigender Verbrauch des Kohlenstoffs für den Aufbau des Mycels deutlich hervortritt.

Es wurden gleiche Mengen Palmitinsäure mit 10, 20, 30, 40 g Kieselgur und 20 ccm Nährlösung S, bezw. dieser + 20, 40, 60 ccm Wasser angesetzt. In den mit Kieselgur stark verdünnten Kulturen war die Konidienbildung sehr schwach. Angewandt wurden 0,3743 g Kohlenstoff; die Ergebnisse waren folgende:

Kieselgur g	Flüssigkeit ccm	Kohlenstoff, wiedergefunden				Auf das Myzel entfiel an Kohlenstoff % (berechnet)
		in der Kohlensäure		im Fettsäurerückstand		
		g	%	g	%	
10	20 S	0,2153	57,5	0,0289	7,5	34,8
20	20 S + 20	0,1952	52,2	0,0135	3,7	44,1
30	20 S + 40	0,1944	51,9	0,0203	5,4	42,7
40	20 S + 60	0,1500	40,1	0,0105	2,8	57,1

4. Beziehungen zwischen molekularem Aufbau und Assimilierbarkeit der Fettsäuren.

Beziehungen zwischen dem molekularen Aufbau, insbesondere Molekulargröße und Konstitution, und der Assimilierbarkeit der Fettsäuren sind verschiedentlich vermutet worden. Daß solche Beziehungen bestehen, zeigen die erheblichen Unterschiede bei der Zerstörung der Fettsäuren in Kieselgurkulturen, ferner die Bilder, die man auf Fettsäureagarplatten (vergl. die erste Mitteilung) erhält. Auch die verschiedenartige Veränderung der Konstanten der Fette bei Schimmeln, über die weiter unten berichtet werden wird, spricht dafür. Einen klaren Einblick in diese Verhältnisse erhält man nur, wenn man Gemische zweier Säuren, in denen sie in gleicher Menge und Verteilung vorhanden sind, dem Schimmeln durch *Penicillium* überläßt.

A) Veränderungen der Konstanten der Fette beim Verschimmeln durch *Penicillium*.

Von den festen Fetten sind Cocos- und Palmkernfett, von den fetten Ölen Baumwollsaat-, Erdnuß- und Rüböl untersucht worden. Von der Untersuchung der trocknenden Öle und ihrer Säuren mit mehreren ungesättigten Bindungen (Leinöl- und Linolensäure) hat abgesehen werden müssen, da es nicht möglich gewesen ist, die rein chemischen Veränderungen dieser Säuren während der Versuchsdauer auf ein erträgliches Maß zu reduzieren. Von den festen Fetten hat leider auch das Butterfett nicht mehr in die Untersuchung einbezogen werden können.

Feste Fette.

Cocosfett. Als Versuchsmaterial diente fein gemahlenes, $\frac{1}{2}$ Stunde bei 125° in gespanntem Wasserdampf sterilisiertes Cocosnußendosperm und mit Kieselgur und Nährlösung gemischtes Cocosfett.

Palmkernfett. Versuchsmaterial waren gestoßene Palmkerne, die bei 125° ½ Stunde sterilisiert wurden.

Bezeichnung der Fette		Fett- verlust durch Verschimmeln %	Neutrali- sations- zahl	Ver- seifungs- zahl	Jodzahl	
I. Cocos- endosperm	Verschimmelte Probe	84,2	188,9 ¹⁾	224,0	22,2	
	Kontrolle	—	8,4 ¹⁾	257,3	8,0	
II. Cocosfett	Verschimmelte Proben.	1	1,0	34,3	249,6	5,3
		2	8,2	42,5	243,6	6,8
		3	24,0	47,7	242,3	7,7
		4	29,4	38,4	244,8	8,2
		5	37,1	35,4	236,8	8,2
		6	45,5	36,4	236,2	9,3
		7	55,8	34,8	234,3	8,2
	Kontrolle	—	0,3	251,8	6,2	
III. Cocosfett	Verschimmelte Probe	—	141,5	253,0	8,6	
	Kontrolle	—	3,8	263,4	7,2	
	Verschimmelte Probe	—	38,8	238,9	10,0	
	Kontrolle	—	2,2	256,3	6,6	
IV. Palm- kernfett	Verschimmelte Probe	78,6	204,1	232,8	22,3	

In einer zweiten Probe Palmkerne stieg beim Verschimmeln die Jodzahl von 17,0 auf 35,5, nachdem 87,3% des Fettes zersetzt waren.

Weiteres Analysenmaterial hat Rahm geliefert, das hier zur Ergänzung angeführt sei. Palmkernfett, das in einer anorganischen Nährlösung der Zersetzung durch verschiedene Pilze unterworfen wurde, zeigte nach 14 Tagen folgende Veränderungen:

Bezeichnung der Pilze	Neutralisationszahl	Reichert-Meißl'sche Zahl	Jodzahl
Kontrolle	0,3	6,2	4,2
Penicillium glaucum	9,7	4,7	7,4
	10,2	3,2	8,0
Gelbes Penicillium	8,1	5,2	7,7
	15,8	3,6	8,7
Weißer Schimmel	18,3	3,6	9,0
	20,0	5,7	7,3
Grauer Schimmel	3,1	4,9	6,1
	3,3	4,2	—
Bacillus α	14,0	4,1	5,9
Bacillus β	5,8	3,8	6,0

¹⁾ Die Neutralisationszahl der aus 1 g durch Wasserdampf übertreibbaren Säuren betrug bei der verschimmelten Probe 7,8 und bei der Kontrolle 30,0.

Rahn hat auch einige Analysenzahlen über die Veränderung des Butterfettes beim Verschimmeln veröffentlicht, die allerdings, da der Grad der Zersetzung gering war, nur ein Bild von den Anfangsstadien geben; er fand

	Verlust an Fett beim Schimmeln	Neutralisations- zahl	Reichert-Meißl'sche Zahl	Jodzahl
Kontrolle	—	0,3	24,1	28,9
Penicillium glaucum	9,2%	25,1	8,2	31,6
Gelbes Penicillium .	4,6 „	18,1	13,3	29,7
Weißer Schimmel. .	4,6 „	15,3	18,2	29,2
Grauer Schimmel. .	0	2,7	25,3	28,7
Bacillus α	15,3 „	16,7	—	27,5
Bacillus β	0,8 „	6,3	—	29 0

Fette Öle.

Baumwollensaatöl. Das untersuchte Material war teils Fett aus spontan geschimmeltem Baumwollensaatmehl, teils waren es verschimmelte Kulturen von Baumwollensaatöl, das mit Kieselgur oder mit Äther und Petroläther tagelang bis zur Erschöpfung extrahiertem Baumwollensaatmehl und Nährlösung bezw. Wasser gemischt worden war.

1. Angewendet 10,2860 bzw. 9,9034 g, mit extrahiertem, zweimal je $\frac{1}{2}$ Stunde im Autoklaven bei 125° sterilisiertem Baumwollensaatmehl und Wasser gemischt, $\frac{1}{2}$ Stunde in Wasserdampf von 100° sterilisiert.

Bezeichnung	Verlust an Fett	Neutralisationszahl	Verseifungszahl	Jodzahl
I. Kontrolle, bei Beginn des Versuches untersucht	1,7 %	8,2	197,4	103,5
Kontrolle, am Schluß des Versuches untersucht	2,0 %	6,3	199,8	102,5
Verschimmelt I	2,9 %	59,9	191,0	104,8
„ II	37,5 %	119,7	195,3	99,5
„ III	65,6 %	102,0	188,9	88,8
II. Kontrolle	0,2 %	2,0	—	106,7
Verschimmelt I	1,2 %	104,0	—	104,6
„ II	26,3 %	121,2	—	104,5

Alle verschimmelten Fette waren krystallinisch.

Betreffs des Verhaltens der Verseifungszahl beim Verschimmeln seien hier ergänzend eigene ältere Analysen von Kieselgurkulturen mit Nährlösung P angeführt.

	Verlust an Fett	Verseifungszahl
Kontrolle	—	194,2
Aspergillus flavus	73,5 %	204,0
Monilia sp.	{ 52,7 % 41,7 %	{ 194,0 194,0
Eurotium repens	{ 8,3 % 8,7 %	{ 196,2 194,2

Das Fett einer Probe spontan geschimmelten Baumwollsesaatmehls zeigte eine Jodzahl von 103,0 gegenüber einer solchen von 102,3 in dem nicht verdorbenen Mehl.

Rüböl. Das Untersuchungsmaterial war gleicher Herkunft wie das beim Baumwollsesaatöl.

1. Kieselgurkulturen mit Nährlösung S und P. Angewendet 300 g (I u. II) und 60 g (III).

Bezeichnung	Nährlösung	Verlust an Fett	Neutralisationszahl	Verseifungszahl	Jodzahl
I. { Kontrolle	S	3,3 %	2,0	177,0	100,8
{ Verschimmelt . .	S	52,0 „	155,7	168,4	90,8
II. { Kontrolle	S	3,0 %	4,3	—	95,3
{ Verschimmelt . .	S	21,7 „	168,2	—	95,0
III. { Kontrolle	P	4,0 %	1,4	172,8	83,9
{ Verschimmelt . .	P	80,0 „	76,2	164,8	88,5

Die Fettsäuren aus Versuch I zeigten folgendes Verhalten :

	Neutralisationszahl	Jodzahl
Kontrolle	162,4	101,0
Verschimmelt	162,4	88,0

2. Rüböl, mit extrahiertem Rübmehl und Wasser gemischt. Angewendet etwa 10 g.

Bezeichnung	Verlust an Fett	Neutralisationszahl	Verseifungszahl	Jodzahl
I. { Kontrolle	0,1 %	7,3	—	93,9
{ Verschimmelt 1 .	64,7 „	106,0	—	89,7
{ „ 2 .	70,1 „	138,4	—	83,4
II. { Kontrolle	—	19,0	172,4	99,9
{ Verschimmelt 1 .	18,9 %	126,6	172,6	87,6
{ „ 2 .	29,8 „	126,1	168,3	101,4
{ „ 3 .	33,0 „	135,3	163,5	103,6

Alle verschimmelten Proben waren krystallinisch. Fett aus einer Probe spontan geschimmelten Rübmehts hatte eine Jodzahl von 90,7 gegenüber einer solchen von 104,6 in dem nicht verdorbenen Mehl.

Erdnußöl. Das Untersuchungsmaterial war gleicher Herkunft wie das Baumwollsesaatöl.

Die Versuchsergebnisse waren folgende:

Bezeichnung		Verlust an Fett	Neutralisationszahl	Verseifungszahl	Jodzahl
I. Kieselgurkultur mit Nährlösung P. Angewendet 60 g	Kontrolle . .	30 %	0,2	184,1	81,5
	Verschimmelt	79,1 „	82,1	175,6	94,4
II. Erdnußöl mit extrahiertem Erdnußmehl und Wasser gemischt. Angewendet 20 g	Kontrolle . .	—	14,9	183,4	80,9
	Verschimmelt 1	9,4 %	108,1	176,1	88,8
	„ 2	19,2 „	—	183,9	90,6
	„ 3	38,8 „	144,5	181,4	92,0
	„ 4	51,7 „	135,8	180,9	90,3

Das Fett einer spontan geschimmelten Probe hatte die Jodzahl 87,2 gegenüber einer solchen von 89,6 des unverdorbenen Mehles.

Die Analysenzahlen aller verschimmelten Fette zeigen als eine gemeinsame Erscheinung die starke Zunahme der Acidität, die schon mit dem geringsten Grade des Verschimmeln einsetzt, schnell ansteigt und später wieder etwas sinkt. Diese Veränderung kann im wesentlichen nur auf die Spaltung der Glyceride in Glycerin und Fettsäuren zurückgeführt werden. Diese Spaltung ist aber auch bei starker Fettzerstörung, wie die Verseifungszahlen in den Analysen zeigen, meist nicht vollständig. Mit der Spaltung der Glyceride im Zusammenhang steht die krystallinische Struktur der verschimmelten fetten Öle. Die Verseifungszahlen verändern sich bei den fetten Ölen nicht wesentlich; diese Erscheinung erklärt sich aus der glatten Verbrennung der Fette zu Kohlensäure und Wasser. Bei den festen Fetten, die neben Glyceriden hochmolekularer Säuren beträchtliche Mengen solcher mit kleinerem Molekulargewicht enthalten, zeigt die Verseifungszahl beim Verschimmeln eine deutliche Neigung zum Sinken. Besonders bei den Rahn'schen Butteranalysen tritt dies trotz der erst geringen Zersetzung sehr auffällig zutage; parallel hiermit geht eine Abnahme der flüchtigen Säuren. Diese Erscheinungen legen die Vermutung nahe, daß diese Säuren schneller als die mit größerem Molekül verbrannt werden.

Nicht so gleichmäßig sind die Veränderungen der Jodzahl. Bei den festen Fetten zeigt sie meist eine Steigerung um einige Einheiten. Indessen können bei den Fehlerquellen, die gerade der Bestimmung dieser Zahl in verschimmelten Fetten anhaften, so geringe Änderungen nicht als Grundlage für irgendwelche Folgerungen benutzt werden. In den fetten Ölen zeigt die Jodzahl je nach dem Grade des Verschimmeln bald eine geringe Abnahme, bald eine ebensolche Zunahme. Für die Lösung der hier in Betracht kommenden Fragen sind die Fett-Massenkulturen nicht geeignet.

B. Die Zersetzung von Gemischen der Säuren der Reihe $C_nH_{2n}O_2$.

Über die Vorgänge bei der Zersetzung von Gemischen der normalen gesättigten Reihe unter verschiedenen Versuchsbedingungen geben folgende Versuche Aufschluß:

1. Gemische von je 1 g der Säuren, Nährlösung S. Versuchsdauer 2 (I) bzw. 4 (II) Wochen.

Die Ergebnisse waren folgende:

Bezeichnung des Gemisches		Fettsäuren		Neutralisations- zahl	Jodzahl
		zurück- erhalten	zersetzt	der zurück- erhaltenen Fett- säuren	
Stearin- und Laurinsäure	Kontrolle . . .	1,9640 g	—	230,4	0,7
	Verschimmelt I	1,1530 „	42,3 %	211,5	2,4
	„ II	0,7120 „	64,4 „	188,9	2,7
Stearin- und Myri- stinsäure	Kontrolle . . .	1,9780 g	—	214,4	—
	Verschimmelt I	1,1750 „	41,2 %	198,6	—
	„ II	1,2720 „	36,4 „	195,7	—
Stearin- und Pal- mitinsäure	Kontrolle . . .	1,9560 g	—	205,8	0,9
	Verschimmelt I	1,2795 „	36,0 %	201,7	2,5
	„ II	1,4775 „	26,1 „	197,6	2,6
Palmitin- und Myri- stinsäure	Kontrolle . . .	1,9830 g	—	230,3	0,9
	Verschimmelt I	1,4590 „	27,0 %	221,9	1,0
	„ II	1,5700 „	21,5 „	221,9	1,9
Myristin- und Laurinsäure	Kontrolle . . .	1,9730 g	—	254,0	1,3
	Verschimmelt I	1,3250 „	33,7 %	243,3	3,0
	„ II	0,5880 „	70,6 „	222,2	7,6

Diese Versuchsreihe zeigt zunächst, daß entsprechend den früheren Angaben über die schnelle Zersetzung der Laurinsäure die Abnahme in den Gemischen mit dieser Säure die schnellste und umfangreichste ist. Sie zeigt weiter, daß die Neutralisationszahl in diesen Gemischen stetig und erheblich sinkt, daß dieselbe Erscheinung auch in den anderen Säuregemischen, aber in viel geringerem Maße, zutage tritt, und zwar um so weniger, je näher sich die Molekulargröße der Säuren rückt. Aus dieser Veränderung der Neutralisationszahl ohne weiteres einen Schluß auf die schnellere Zersetzung der Säuren mit kleinerem Molekulargewicht zu ziehen, geht aber nach den früheren Mitteilungen über die Veränderungen dieser Zahl beim Schimmeln nicht an.

Ein ähnlich angelegter Versuch (Säuren im Verhältnis 3 + 3 g, in Kontrollen 1 + 1 g), bei dem auch noch Arachinsäure (2 + 2 g, in der Kontrolle 0,5 + 0,5 g) hinzugezogen wurde, ergab nach 8 Wochen folgendes Bild:

Bezeichnung des Gemisches		Fettsäuren		Neutrali- sationszahl	Jodzahl
		zurück- erhalten	zersetzt	der zurück- erhaltenen Fett- säuren	
Stearin- und Laurinsäure	Kontrolle . . .	1,9660 g	—	231,1	1,3
	Verschimmelt .	1,9115 „	68,1 %	193,4	5,9
Stearin- und Myristinsäure	Kontrolle . . .	2,0080 „	—	220,8	0
	Verschimmelt .	4,0000 „	66,7 %	210,6	2,7
Arachin- und Palmitinsäure	Kontrolle . . .	1,0160 „	—	199,1	0,8
	Verschimmelt .	2,1620 „	45,9 %	186,1	2,3

2. Fettsäuren im Gemisch 1 + 1 g; Nährlösungen S und A. Die Dauer des Versuches betrug 4 Wochen.

Bezeichnung der Gemische		Fettsäuren		Neutralisations- zahl d. zurücker- haltenen Säuren
		zurückerhalten	zersetzt	
Stearin- und Laurin- säure	Kontrolle	1,8800 g	—	225,0
	Verschimmelt A	0,8170 "	59,1 %	193,4
	" A	0,8575 "	57,1 "	197,1
	" S	0,8470 "	57,6 "	192,2
	" S	0,9275 "	53,6 "	189,1
Stearin- und Myristin- säure	Kontrolle	1,8700 g	—	209,5
	Verschimmelt A	1,0530 "	47,3 %	204,6
	" A	0,9998 "	50,0 "	205,8
	" S	1,1250 "	43,7 "	200,2
	" S	1,1190 "	44,0 "	199,0
Stearin- und Palmitin- säure	Kontrolle	1,9970 g	—	202,7
	Verschimmelt A	1,1750 "	41,2 %	200,2
	" A	1,0649 "	46,7 "	196,5
	" S	1,4240 "	28,8 "	200,9
	" S	1,4045 "	29,8 "	195,9

Diese Reihe zeigt das Herabgehen der Neutralisationszahl beim Schimmeln gleichmäßig bei der Ernährung mit Alkalinitraten und Ammoniumsalzen. Bemerkenswert ist die entwicklungshemmende Wirkung der bei der Zersetzung der Alkalinitrate entstehenden alkalischen Stoffe in dem Gemisch von Stearin- und Palmitinsäure, während die Entwicklung in den anderen Gemischen unabhängig von der Art der Stickstoffernährung geblieben ist.

Die zersetzten Fettsäuren dieser Reihe sind nach Hehner quantitativ auf Stearinsäure untersucht worden. Leider sind die Versuche, abgesehen von den Laurin-Stearinsäure-Gemischen mit Lösung A verunglückt. Die Untersuchung dieser Kolben ergab:

	Stearinsäure	Vom Gesamtverlust entfielen auf Laurinsäure
I	69,5 %	62,5 %
II	77,8 "	70,9 "
Kontrolle	49,3 "	—

3. Fettsäuren im Verhältnis 0,5 + 0,5 g; Nährlösung S und P. Die Dauer des Versuches betrug 6 Wochen.

Bezeichnung des Gemisches		Fettsäuren		Neutralisations- zahl d. zurücker- haltenen Säuren
		zurückerhalten	zersetzt	
Arachin- und Laurinsäure	Kontrolle	1,0180 g	—	229,4
	Verschimmelt P . . .	0,4190 „	58,1 %	157,9
	„ S . . .	0,4960 „	50,4 „	174,7
Arachin- und Myristin- säure	Kontrolle	0,9950 g	—	204,9
	Verschimmelt P . . .	0,4050 „	59,5 %	154,0
	„ S . . .	0,6700 „	33,0 „	179,2
Stearin- und Laurinsäure	Kontrolle	1,0180 g	—	237,9
	Verschimmelt P . . .	0,4790 „	52,1 %	192,6
	„ S . . .	0,5445 „	45,6 „	196,0
Stearin- und Myristin- säure	Kontrolle	1,0420 g	—	222,2
	Verschimmelt P . . .	0,3390 „	66,1 %	187,6
	„ S . . .	0,7880 „	26,2 „	203,8

Hier ist besonders die starke Substanzabnahme in den Gemischen mit Arachin-säure bemerkenswert.

4. Säuren im Verhältnis 3 + 3 g, in den Kontrollen 2 + 2 g. Nährlösungen S und A; Dauer 6 Wochen. Sämtliche Versuche sind nach Hehner auf Stearinsäure untersucht worden. Der Schmelzpunkt der erhaltenen Stearinsäure lag in keinem Fall unter 68,5°.

Bezeichnung der Gemische		Nähr- lösung	Fettsäuren		Stearinsäure in dem zurückerhal- tenen Ge- misch	Vom Gesamt- verlust entfielen auf die Säure mit kleinerem Mole- kulargewicht
			zurück- erhalten	zersetzt		
Stearin- und Laurin- säure	Kontrolle . .	S	3,7100 g	—	50,0 %	—
	Verschimmelt	S	3,3080 „	44,9 %	83,7 „	91,4 %
		S	3,2880 „	45,2 „	83,4 „	90,5 „
		A	3,7270 „	37,9 „	73,7 „	88,9 „
		A	3,0960 „	48,4 „	82,8 „	85,0 „
Stearin- und Myri- stin- säure	Kontrolle . .	S	3,8200 g	—	48,3 %	—
	Verschimmelt	S	3,9810 „	33,7 %	57,7 „	65,2 %
		S	4,5380 „	24,4 „	60,4 „	82,3 „
		A	4,3330 „	27,8 „	59,8 „	75,5 „
		A	4,3680 „	27,2 „	55,7 „	65,3 „

Bei einem weiteren Versuch mit Stearin- und Laurinsäure (3 + 3 g) stieg der Gehalt der zersetzten Säuren an Stearinsäure in 8 Wochen auf 90 %. An dem Gesamtverlust war die Laurinsäure mit 89,9 % beteiligt.

Ein Versuch mit Arachin- und Palmitinsäure (2 + 2 g) verlief folgendermaßen:

Bezeichnung	Fettsäuren		Arachinsäure in dem Rückstand	Vom Gesamtverlust entfielen auf Palmitinsäure
	zurückgehalten	zersetzt		
Kontrolle .	1,9750 g	—	48,9 %	—
Geimpft . .	0,8330 „	58,3 %	75,5 „	68,2 %

In diesen Versuchsreihen tritt wieder der schnelle Abbau der laurinsäureenthaltenden Gemische zutage. Ferner ergaben sie mit großer Klarheit, daß Laurin- und Myristinsäure schneller verbraucht werden als Stearinsäure und Laurinsäure wieder schneller als Myristinsäure. Bei Anwesenheit von Laurinsäure deckt der Pilz seinen Kohlenstoffbedarf zum allergrößten Teil (85,0—91,4 %) mit dieser, während in Gemischen der Stearin- und Myristinsäure auch die erstere stärker mitherangezogen wird. Ähnlich liegen die Verhältnisse in Gemischen von Arachin- und Palmitinsäure.

Man darf aus diesen Versuchen wohl den Schluß ziehen, daß in der Reihe $C_nH_{2n}O_2$, soweit es sich um Säuren mit normaler Kette handelt, von der Laurinsäure ab ganz allgemein die Assimilierbarkeit mit dem Molekulargewicht abnimmt, daß in Gemischen die Säuren mit dem kleineren Molekulargewicht schneller zersetzt werden, und zwar um so schneller, je größer der Abstand zwischen den einzelnen Komponenten ist.

C. Die Zersetzung von Gemischen der Fettsäuren anderer Reihen.

Mit Fettsäuren der anderen Reihen haben so eingehende Untersuchungen wie mit der Reihe $C_nH_{2n}O_2$ nicht ausgeführt werden können, da nur wenige Glieder zur Verfügung standen, deren Molekülgröße verhältnismäßig nahe beieinander liegt. Von der Reihe $C_nH_{2n-2}O_2$ standen nur Ölsäure und Erucasäure, sowie deren Stereoisomere zur Verfügung, von der Reihe $C_nH_{2n-4}O_2$ und den Oxy- und Ketosäuren, die sich von der Öl- und Erucasäure bzw. deren Stereoisomeren ableitenden Glieder. Bei diesen hochmolekularen Säuren geht der Abbau meist so langsam vor sich, daß wesentliche Unterschiede von vornherein nicht zu erwarten sind.

Ich kann also zusammenfassend kurz mitteilen, daß eine wesentliche Änderung der Jodzahl in Gemischen von Öl- und Erucasäure, Elaidin- und Brassidinsäure nie beobachtet worden ist.

Die hierher gehörende Frage nach dem Verhalten der Stereoisomeren in Gemischen hat ebenfalls noch keine befriedigende Antwort mangels geeigneter Trennungsvorgängen gefunden. Nach einigen Versuchen an Eruca- und Brassidinsäure-Gemischen scheint es nicht ausgeschlossen, daß Brassidinsäure aus ihnen nach einem dem Hehner'schen nachgebildeten Verfahren mit einer für die vorliegenden Zwecke genügenden Genauigkeit ausgeschieden werden kann. Indessen ist es bisher nicht gelungen, aus verschimmelten Gemischen dieser Säuren auf diese Weise Brassidinsäure auszufällen. Welche Ursachen hier wirken, bedarf weiterer Untersuchungen.

D. Die Zersetzung von Gemischen der Ölsäure mit Säuren der Reihe $C_nH_{2n}O_2$.

1. Die Gemische enthielten 2 bzw. 1 g der gesättigten Säuren und etwa 2 bzw. 1 g Ölsäure. Jod- und Neutralisationszahl jeder Mischung wurden vor dem Versuch festgestellt. Nährlösung S. Versuchsdauer 4 Wochen.

Die Ergebnisse waren folgende:

Bezeichnung der Gemische		Fettsäuren			Jodzahl		Neutralisationszahl	
		ange- wendet g	zurück- erhalten g	Ver- lust o/o	vor dem Versuch	nach dem Versuch	vor dem Versuch	nach dem Versuch
Ölsäure allein	Kontrolle . .	2,3150	2,3370	—	89,4	76,1	195,5	192,1
	" . .	2,1540	2,0970	—	89,4	77,2	195,5	192,6
	Verschimmelt I	3,1560	1,4970	52,6	89,4	81,9	195,5	188,1
	" II	3,2140	1,2190	62,1	89,4	84,2	195,5	188,1
Öl- und Laurin- säure	Kontrolle . . ¹⁾	2,1210	2,0930	—	46,0	39,7	232,7	230,4
	" . . ¹⁾	2,1660	2,1370	—	46,8	41,8	232,0	230,0
	Verschimmelt I ²⁾	2,0900	0,5450	74,0	47,4	64,0	233,3	131,0
	" II ²⁾	2,1980	0,5890	73,2	45,4	83,7	231,4	—
Öl- und Myristin- säure	Kontrolle . .	2,2010	2,1810	—	44,1	47,5	216,2	214,7
	" . .	2,1790	2,0820	—	44,7	47,1	216,4	216,7
	Verschimmelt I	2,1060	0,5510	73,9	47,9	45,7	217,1	192,0
	" II	2,2820	0,7680	66,4	52,6	48,9	215,5	200,2
Öl- und Palmitin- säure	Kontrolle . .	4,1020	4,0790	—	44,5	39,9	207,0	203,3
	" . .	8,1080	8,1530	—	44,1	39,6	207,1	201,9
	Verschimmelt I	4,1850	2,8910	30,9	45,4	34,1	206,8	200,9
	" II	4,3830	2,9180	33,4	52,3	34,8	206,3	199,9
Öl- und Stearin- säure	Kontrolle . .	4,3410	4,3088	—	46,9	43,6	193,5	189,8
	" . .	4,2810	4,0320	—	46,4	40,9	193,5	192,9
	Verschimmelt I	4,2700	2,9500	30,9	46,3	30,7	193,6	187,9
	" II	4,3700	3,2380	25,9	47,2	33,9	193,5	189,9
Öl- und Arachin- säure	Kontrolle . .	2,5870	2,5950	—	53,3	47,0	180,7	178,4
	" . .	2,1990	2,1280	—	47,4	40,6	178,1	176,8
	Verschimmelt I	2,0790	0,9880	52,5	45,2	14,1	177,0	153,8
	" II	2,1530	0,8080	62,5	46,5	8,4	177,7	154,8

2. Säuren mit Verhältnis 1 + 1 g. Nährlösung S. Versuchsdauer 4 Wochen.
Jodzahl der benutzten Ölsäure 89,5. Die Ergebnisse waren folgende:

Bezeichnung des Gemisches		Fettsäuren			Jodzahl der zurück- erhaltenen Fettsäuren
		angewendet	zurück- erhalten	Verlust	
Ölsäure allein	Kontrolle . .	2,9050 g	2,9320 g	—	68,7
	Verschimmelt	4,2540 „	2,6420 „	37,9 %	76,2
Laurin- u. Ölsäure	Kontrolle . .	1,4190 g	1,4070 g	—	36,9
	Verschimmelt	2,6410 „	0,9760 „	63,0 %	70,0
Myristin- u. Ölsäure	Kontrolle . .	2,0000 g	1,9880 g	—	34,9
	Verschimmelt	2,0000 „	0,3170 „	84,1 %	30,5
Palmitin- u. Ölsäure	Kontrolle . .	2,0000 g	2,0280 g	—	36,3
	Verschimmelt	2,0000 „	0,7380 „	63,1 %	20,0
Stearin- u. Ölsäure	Kontrolle . .	2,0000 g	1,9760 g	—	33,6
	Verschimmelt	2,0000 „	0,5320 „	73,4 %	14,1

¹⁾ Das Säuregemisch war fest.

²⁾ Das Säuregemisch war flüssig.

3. Gemisch von 2 g gesättigter Säure mit 2,2 g Ölsäure. Nährlösungen S und A. Versuchsdauer 4 Wochen. Jodzahl der benutzten Ölsäure 89,3. Versuchsergebnisse:

Bezeichnung der Gemische		Nährlösung	Fettsäuren		Jodzahl der zurückerhaltenen Säuren
			zurück- erhalten	zersetzt	
Ölsäure allein	Kontrolle . . .	S	2,2100 g	—	69,6
	Verschimmelt .	S	1,4930 "	32,1 %	59,9
	"	A	1,2760 "	42,0 "	75,9
Laurin- und Ölsäure	Kontrolle . . .	S	4,3020 g	—	49,2 ²⁾
	Verschimmelt I	S	2,0670 "	50,8 %	68,2 ¹⁾
	" II	S	2,0800 "	50,5 "	71,0 ¹⁾
	" I	A	3,0980 "	26,2 "	36,5 ²⁾
	" II	A	3,0040 "	28,5 "	38,7 ²⁾
Myristin- und Ölsäure	Kontrolle . . .	S	4,3040 g	—	38,1
	Verschimmelt I	S	3,3070 "	21,2 %	47,8
	" II	S	3,3690 "	19,8 "	46,0
	" I	A	3,1130 "	25,2 "	32,6
	" II	A	3,0680 "	26,9 "	34,6

4. Gemisch von 2 g gesättigter Säure mit 2,2 g Ölsäure. Nährlösung S und A. Versuchsdauer 4 Wochen. Jodzahl der benutzten Ölsäure 89,7. Versuchsergebnisse:

Bezeichnung der Gemische		Nähr- lösung	Fettsäuren		Jodzahl der zurückerhaltenen Säuren
			zurückerhalten	zersetzt	
Ölsäure, allein	Kontrolle . . .	S	2,1860 g	—	58,4
	Verschimmelt	S	0,0200 "	—	—
	"	A	1,4000 "	36,3 %	61,3
Laurin- und Ölsäure	Kontrolle . . .	A	4,2620 g	—	40,6
	Verschimmelt I	S	1,7330 "	41,3 %	70,9
	" II	S	1,8600 "	55,7 "	68,2
	" I	A	1,9120 "	54,5 "	64,7
	" II	A	1,9100 "	54,5 "	70,1
Myristin- und Ölsäure	Kontrolle . . .	A	4,1660 g	—	42,4
	Verschimmelt I	S	2,8550 "	32,0 %	54,7
	" II	S	2,7290 "	35,0 "	55,4
	" I	A	2,3910 "	43,1 "	44,1
	" II	A	2,1250 "	49,4 "	41,4
Palmitin- und Ölsäure	Kontrolle . . .	A	2,9410 g	—	40,2
	Verschimmelt I	S	2,6110 "	37,8 %	34,8
	" II	S	3,2390 "	22,9 "	35,7
	" I	A	3,1840 "	24,2 "	31,2
	" II	A	3,1990 "	23,8 "	32,4
Stearin- und Ölsäure	Kontrolle . . .	A	4,2620 g	—	39,5
	Verschimmelt I	S	3,2380 "	22,9 %	33,0
	" II	S	3,3570 "	20,1 "	34,1
	" I	A	3,3100 "	21,2 "	29,5
	" I	A	3,1760 "	24,4 "	30,5

1) Das Säuregemisch war flüssig.

2) Das Säuregemisch war fest.

5. Die Öl- und Stearinsäure-Gemische aus Versuch 1 ergaben bei der Untersuchung nach Hehner folgende Zahlen:

	Stearinsäure im Rückstand	Vom Gesamtverlust entfielen auf Ölsäure
Kontrolle	43,6 %	
Versuch 1	60,8 „	84,4 %
„ 2	58,2 „	89,8 „

6. Öl- und Stearinsäure im Verhältnis 3 + 3 g; in der Kontrolle 2 + 2 g; Nährlösung S und A. Versuchsdauer 6 Wochen. Die Ergebnisse waren folgende:

Bezeichnung	Fettsäuren		Stearinsäure in den zurück- erhaltenen Säuren	Von dem Gesamt- verlust entfielen auf Ölsäure
	zurückgehalten	zersetzt		
Kontrollé	4,0610 g	—	46,4 %	—
Versuch 1, A	4,4575 „	25,7 %	63,7 „	81,8 %
„ 2, A	4,2480 „	29,2 „	70,2 „	99,0 „
„ 1, S	4,8390 „	19,3 „	64,1 „	108,7 „
„ 2, S	4,4275 „	26,2 „	61,2 „	91,5 „

Die Analysenzahlen der Versuche bestätigen zunächst die auf S. 90 mitgeteilte Tatsache, daß die Jodzahl in den verschimmelnden Ölsäure-Kulturen im allgemeinen langsamer zurückgeht als in den Kontrollen. In den Gemischen mit gesättigten Säuren zeigt die Jodzahl ein sehr wechselndes Verhalten. In den Gemischen mit Laurinsäure steigt sie ganz erheblich, unter Umständen bis zur Höhe der der Ölsäure; in denen mit Myristinsäure ist zuweilen ein deutliches Steigen, manchmal auch wieder ein Gleichbleiben zu beobachten. Von der Palmitinsäure an beginnt ein langsames Sinken, das in den Gemischen mit Stearinsäure schon sehr stark zutage tritt und in denen mit Arachinsäure fast zum Verschwinden der Jodaddition führt. Im Gegensatz hierzu sinkt die Neutralisationszahl in den Gemischen mit Laurinsäure stark, steigt dann schnell, hält sich in denen mit Palmitin- und Stearinsäure unverändert und sinkt wieder stark in denen mit Arachinsäure.

Zieht man in Betracht, daß durch die beim Schimmeln entstehenden Nebenprodukte, wie auf S. 94 gezeigt wurde, die Jodzahl nur steigen kann, so kann ihr Sinken in den Gemischen mit Palmitin-, Stearin- und Arachinsäure nur auf eine schnellere Zerstörung der Ölsäure zurückgeführt werden. Eine Bestätigung hierfür geben die Analysen der Stearin-Ölsäure-Gemische nach Hehner. Sie zeigen, daß die Ölsäure ganz erheblich schneller zerstört wird als die Stearinsäure und daß der Pilz seinen Bedarf an Kohlenstoff zunächst ganz oder doch zum überwiegenden Teile aus der flüssigen Säure deckt, unabhängig von der Art der Stickstoffversorgung. Man darf aus den Änderungen der Jod- und Neutralisationszahl der Arachinsäuregemische wohl folgern, daß in ihnen die Ölsäure noch stärker bevorzugt wird. Weniger beweisend sind die Zahlen der Palmitinsäure-Gemische.

Auch die Erscheinungen in den Laurinsäure-Gemischen bieten keine Schwierigkeiten für die Deutung. Das starke Steigen der Jodzahl und gleichzeitige Sinken der Neutralisationszahl lassen sich nur durch einen schnelleren Verbrauch der Laurinsäure erklären. Auf die Bildung jodbindender Stoffe läßt sich erstere nicht zurückführen, da in den gleich stark zersetzten Myristin- und Ölsäurekulturen wesentliche Veränderungen der Jodzahl nicht eingetreten sind. Besonders aber spricht für die Richtigkeit der obigen Deutung die auffällige Veränderung des Aggregatzustandes der Laurin-

säure-Gemische. Die im unzersetzten Zustande festen Gemische werden beim Verschwimmeln flüssig. Das läßt sich nur durch eine Anreicherung der Ölsäure erklären.

Weniger klar liegen die Verhältnisse bei den Myristinsäure-Gemischen. Im allgemeinen zeigt die Jodzahl in den S-Kulturen auch in ihnen eine deutliche Neigung zum Steigen (Versuche 2 und 3), doch bleibt eine solche manchmal auch aus (Versuch 1). In den A-Kulturen hält sich die Jodzahl anscheinend unverändert. Wenn man, was wohl nach den ganz eindeutigen Verhältnissen in den Laurin-, Stearin- und Arachinsäure-Kulturen erlaubt ist, für das Verhalten der gesättigten Säuren zur Ölsäure eine gewisse dem Molekulargewicht entsprechende Kontinuirlichkeit annehmen will, so liegt der Schluß nahe, daß die Myristin- und Ölsäure für den Pilz annähernd gleich gut assimilierbar sind, und daß je nach den äußeren Umständen und dem physiologischen Zustand des Pilzes bald die eine, bald die andere mehr oder minder bevorzugt wird.

Es erübrigt nun noch, den Einfluß der Stickstoffversorgung auf die Zersetzung dieser Gemische zu betrachten. Ein solcher tritt deutlich nur in denen mit Myristinsäure, seltener in denen mit Laurinsäure (Versuch 2) hervor. Und zwar wirkt die Ernährung mit Ammoniumsalzen in der Weise, daß zwar der Umsatz gegenüber den Kulturen mit Alkalinitraten nicht wesentlich verändert ist, andererseits aber die Jodzahl nicht die in Nitratkulturen sehr deutliche Steigerung zeigt. Nur in den Laurinsäure-Kulturen des Versuchs 2 hat eine auffällige Verminderung des Umsatzes stattgefunden. Es ist dies die einzige derartige Beobachtung, und ich muß es dahingestellt lassen, ob hier nur ein Zufall vorliegt. Das verschiedenartige Verhalten der Myristinsäure-Gemische kann man sich vielleicht am besten so erklären, daß die Löslichkeit der beiden Säuren in alkalischer und saurer Flüssigkeit (man vergleiche hierzu die erste Mitteilung über die Aufnahme der Fettsäuren in die Pilzzelle) in einem verschiedenen Verhältnis zueinander steht.

E. Die Zersetzung von Gemischen der Elaidinsäure mit Säuren der Reihe $C_nH_{2n}O_2$.

1. Säuren im Gemisch 1 + 1 g. Nährlösung S. Dauer 5 Wochen. Die Ergebnisse waren folgende:

Bezeichnung der Gemische		Fettsäuren		Neutralisationszahl	Jodzahl
		zurück- erhalten	zersetzt	der zurückerhaltenen Fettsäuren	
Laurin- und Elaidinsäure	Kontrolle	2,0130 g	—	234,0	43,8
	Versuch	0,8660 „	56,7 %	194,0	80,0
Myristin- und Elaidinsäure	Kontrolle	1,9220 g	—	217,4	46,9
	Versuch	0,9080 „	54,6 %	205,7	59,4
Palmitin- und Elaidinsäure	Kontrolle	—	—	—	—
	Versuch	0,8280 g	57,6 %	—	44,4
Stearin- und Elaidinsäure	Kontrolle	2,0370 g	—	194,0	45,6
	Versuch	1,0110 „	49,4 %	191,9	33,6
Arachin- und Elaidinsäure	Kontrolle	1,9790 g	—	—	43,5
	„	0,8480 „	57,6 %	—	12,5
Elaidinsäure allein	Kontrolle (1 g) . .	1,0480 g	—	194,6	88,1
	Versuch (2 „) . .	1,2880 „	35,6 %	192,6	86,8
	„ (2 „) . .	1,2380 „	38,1 „	192,6	86,1

Das Verhalten der Elaidinsäure in Gemischen mit Säuren der Reihe $C_nH_{2n}O_2$ entspricht im wesentlichen dem der Ölsäure. Die Bewertung der Ergebnisse ist in diesem Falle leichter, da sich die Elaidinsäure auf rein chemischem Wege während der Versuchsdauer nicht oxydiert hat, wie die Jodzahlen der nur mit Elaidinsäure angesetzten Reihe, ferner die Kontrollen der Mischreihen zeigen. Aus der Jod- und Neutralisationszahl ergibt sich, daß Laurin- und Myristinsäure schneller, dagegen Stearin- und Arachinsäure langsamer als Elaidinsäure zersetzt werden, während Palmitinsäure etwa ebenso schnell aufgenommen wird.

In dem Gemisch von Arachin- und Elaidinsäure ist die Arachinsäure nach dem Hehner'schen Verfahren bestimmt worden. Es hat sich folgendes ergeben:

	Arachinsäure in dem Gemisch	Vom Gesamtverlust entfielen auf Elaidinsäure
Kontrolle	48,5 %	—
Geimpft	84,8 „	75,6 %

F. Die Zersetzung von Gemischen der Erucasäure mit Säuren der Reihe $C_nH_{2n}O_2$.

Gemische der Säuren im Verhältnis von 2 + 2 g, bei Stearin- und Arachinsäure und in den Kontrollen von 1:1. Nährlösung S. Versuchsdauer 4 (I) bzw. 6 Wochen (II).

Die Ergebnisse waren folgende:

Bezeichnung der Gemische		Fettsäuren		Neutralisationszahl	Jodzahl
		zurück- erhalten	zersetzt	der zurückerhaltenen Fettsäuren	
Laurin- u. Erucasäure	Kontrolle	2,0250 g	—	216,9	35,6
	Versuch I	2,7690 „	30,8 %	176,9	56,2
	„ II	2,2840 „	42,9 „	160,0	66,8
Myristin- u. Erucasäure	Kontrolle	2,0150 g	—	205,3	35,5
	Versuch I	2,7130 „	32,2 %	189,4	49,0
	„ II	3,1480 „	21,3 „	195,0	45,8
Palmitin- u. Erucasäure	Kontrolle	2,0080 g	—	191,1	35,1
	Versuch I	3,3110 „	17,2 %	187,2	38,1
	„ II	3,2820 „	17,9 „	186,1	37,7
Stearin- u. Erucasäure	Kontrolle	1,9590 g	—	181,0	35,8
	Versuch I	1,5450 „	22,7 %	184,0	35,4
	„ II	1,4890 „	25,6 „	178,5	34,2
Arachin- u. Erucasäure	Kontrolle	1,9900 g	—	160,7	35,6
	Versuch I	1,6116 „	19,4 %	161,4	31,9
Erucasäure allein	Kontrolle	1,0270 g	—	163,3	70,8
	Versuch I	1,5370 „	23,2 %	159,4	72,5
	„ II	1,4490 „	27,5 „	161,4	71,3

Das Wachstum auf diesen Kulturen ist kein sehr üppiges gewesen. Besonders in denen mit hochmolekularen Säuren hat sich die Abnahme in bescheidenen Grenzen gehalten. Jod- und Neutralisationszahlen zeigen, daß Laurin- und Myristinsäure zweifellos, vielleicht auch Palmitinsäure schneller als Erucasäure verarbeitet worden sind, während in den Stearinsäurekulturen keine Verschiedenheit, in den Arachinsäurekulturen vielleicht eine etwas schnellere Zersetzung der Erucasäure zu erkennen ist. Die dieser entsprechende gesättigte Behensäure war leider nirgends zu beschaffen. Auch in einer anderen Reihe, in der außer der Nährlösung S noch P verwendet worden ist, wurde ein klareres Bild nicht erzielt. Dagegen sprechen die Zahlen eines Versuches, in dem in Stearin- und Arachinsäuregemischen ein kräftiges Pilzwachstum (Nährlösung S) erzielt wurde, dafür, daß Erucasäure etwas schneller als Stearin- und besonders Arachinsäure zersetzt wird. Die Säuremengen waren 1 + 1 g, im letzten Versuch 2 + 2 g, in der Kontrolle desselben 1 + 1 g.

Die Ergebnisse waren folgende:

Bezeichnung der Gemische	Fettsäuren		Jodzahl der zurück-erhaltenen Fettsäuren	
	zurück-erhalten	zersetzt		
Stearin- und Eruca- säure {	Kontrolle . . .	1,9400 g	—	35,5
	Versuch . . .	0,7490 „	62,6 %	26,3
Arachin- und Eruca- säure (I) {	Kontrolle . . .	1,8500 g	—	35,9
	Versuch . . .	0,9560 „	52,2 %	31,6
Arachin- und Eruca- säure (II) {	Kontrolle . . .	1,8900 g	—	—
	Versuch . . .	1,9440 „	51,4 %	—

Die Untersuchung der Arachinsäure-Kulturen nach Hehner ergab folgendes:

	Arachinsäure in dem Gemisch	Vom Gesamtverlust entfielen auf Erucasäure
Versuch I	Kontrolle . . . 49,2 %	—
	Geimpft . . . 57,0 „	56,4 %
Versuch II	Kontrolle . . . 43,0 „	—
	Geimpft . . . 75,9 „	74,5 %

In einem weiteren Versuche mit Eruca- und Arachinsäure im Gemisch von 1 + 2 g (Nährlösung P), wurden nach 6 Wochen folgende Zahlen gefunden.

	Zurückerhalten	Verlust	Jodzahl
Kontrolle	1,4825 g	—	24,2
Versuch 1	0,9455 „	36,5 %	5,4
„ 2	1,1810 „	21,3 „	11,6

G. Die Zersetzung von Gemischen der Brassidinsäure mit Säuren der Reihe $C_nH_{2n}O_2$.

Gemische der Säuren im Verhältnis von 1 + 1 g. Nährlösung S. Versuchsdauer 8 Wochen. Die Ergebnisse waren folgende:

Bezeichnung der Gemische		Fettsäuren		Neutralisationszahl	Jodzahl
		zurück- erhalten	zersetzt	der zurückerhaltenen Fettsäuren	
Laurin- und Brassi- dinsäure	Kontrolle	1,9080 g	—	215,5	35,9
	Versuch	0,5190 "	74,0 ‰	157,0	67,8
	"	0,8030 "	59,8 "	168,7	67,2
Myristin- und Brassi- dinsäure	Kontrolle	1,9670 g	—	200,2	35,2
	Versuch	0,9590 "	52,0 ‰	169,4	53,4
	"	0,8490 "	57,5 "	168,1	61,4
Palmitin- und Brassi- dinsäure	Kontrolle	1,9630 g	—	185,7	35,6
	Versuch	1,1230 "	43,8 ‰	175,5	54,7
Stearin- und Brassi- dinsäure	Kontrolle	1,9840 g	—	177,4	35,4
	Versuch	1,5360 "	23,2 ‰	168,1	43,4
Arachin- und Brassi- dinsäure	Kontrolle	1,9940 g	—	—	—
	Versuch	1,8940 "	5,3 ‰	—	—
	"	1,8950 "	5,3 "	—	—

Aus Jod- und Neutralisationszahlen ergibt sich, daß in den Gemischen alle gesättigten Säuren bis einschließlich der Stearinsäure schneller als die Brassidinsäure zersetzt werden. In den Arachinsäure-Gemischen sind nach Hehner in der Kontrolle 47,3%, in einer der verschimmelten Proben 46,3% Arachinsäure gefunden worden. Der Grad der Zersetzung ist allerdings in diesen Gemischen — auch bei mehreren weiteren Versuchen — so gering geblieben, daß sichere Schlüsse auf den Abbau der beiden Komponenten nicht gezogen werden können.

5. Die Ursachen der verschiedenen Assimilierbarkeit der Fettsäuren.

Überblickt man die Ergebnisse der Versuche mit Gemischen von Fettsäuren, so ergibt sich folgendes Bild:

1. Innerhalb der Reihe der gesättigten Säuren $C_nH_{2n}O_2$ sinkt die Assimilierbarkeit mit dem Steigen des Molekulargewichtes.

2. Öl-, Elaidin- und Erucasäure werden langsamer als Laurin- und Myristinsäure, schneller als Stearin- und Arachinsäure zersetzt. Brassidinsäure wird langsamer als die gesättigten Säuren mit 12—18 Kohlenstoffatomen zerstört.

Zwischen den Säuren der gesättigten und der ungesättigten Reihe bestehen also die Beziehungen zwischen Assimilierbarkeit und Molekulargröße nur bis zu einem gewissen Grade, sodaß bei gleicher Länge der Kohlenstoffkette die ungesättigte Säure schneller als die gesättigte assimiliert wird. Für die Säuren der Gruppe C_{22} muß dieser Schluß aus dem Verhalten der Erucasäure zur Stearin- und Arachinsäure gezogen werden. Wieweit dies Verhalten auch für die Brassidinsäure zutrifft, muß mangels eines Vergleiches mit der Behensäure dahingestellt bleiben.

Fragt man nach den Ursachen der verschiedenen Assimilierbarkeit der Fettsäuren, so liegt es bei den Vertretern der Reihe $C_nH_{2n}O_2$ am nächsten, an eine verschiedene Löslichkeit der fettsauren Salze und Fettsäuren in der Nährflüssigkeit und an eine schnellere Aufnahme der leichter löslichen in die Pilzzelle zu denken. Daß in dieser Beziehung bei den Seifen große Unterschiede vorhanden sind, ist bereits in der ersten Mitteilung an den Erscheinungen in den Nitrat-Fettsäure-Agarplatten festgestellt worden; auch die Bilder auf den Ammon-Fettsäure-Agarplatten lassen deutliche, wenn auch nicht so ausgeprägte Verschiedenheiten erkennen. Die Lösungsvorgänge in den Pilzkulturen lassen sich allerdings makrochemisch nicht völlig gleichartig darstellen, und es kann daher nur vergleichsweise die Löslichkeit der Natriumseifen in 48,7%-igem Alkohol und in einer etwa $1/30$ N.-Natronlauge, die der Alkalität der Nitrat-Fettsäure-Agarplatten entspricht, herangezogen werden. Die Natriumseifen wurden durch genaue Neutralisierung der alkoholischen Säurelösung mit Natronlauge hergestellt. Die für die Versuche benutzten Seifen zeigten folgende Zusammensetzung:

Natriumseife	Natrium	
	gefunden	erforderlich
Laurat	10,2 %	10,4 %
Myristat	9,0 „	9,2 „
Palmitat	8,3 „	8,3 „
Stearat	7,4 „	7,5 „
Oleat	7,5 „	7,5 „
Elaidat	7,4 „	7,5 „
Erucat	6,3 „	6,4 „
Brassidat	6,4 „	6,4 „

Die Bestimmung des Natriums erfolgte in Form des Sulfates.

Die Löslichkeit der Natriumseifen war folgende:

Natrium- seife	Gelöst in 100 Teilen		
	48,7 Gew. %-igem Alkohol bei 10–12°	46,2 Gew. %-igem Alkohol bei 15°	einer etwa $1/30$ N.-Natronlauge
Laurat	21,3	26,6	0,51
Myristat	8,9	8,9	0,05
Palmitat	1,1	1,2	0,01
Stearat	0,2	0,3	0
Oleat	> 20,8	> 54,1	6,44
Elaidat	—	1,5	—
Erucat	1,1	2,4	0,01
Brassidat	—	0,4	—

Die Löslichkeit der Seifen der gesättigten Säuren sinkt also mit dem Steigen des Molekulargewichtes und die besonders große Löslichkeit des laurinsäuren Salzes würde mit der leichten Assimilierbarkeit gut in Einklang stehen. Man darf also wohl den Schluß ziehen, daß die verschiedene Löslichkeit der Seifen für die Assimilierbarkeit der Säuren eine Rolle spielt.

Allerdings läßt sich auf diesem Wege eine überall befriedigende Erklärung nicht geben. Die Ölsäure wird trotz der großen Löslichkeit ihres Natriumsalzes erheblich langsamer als die Laurin- und die Myristinsäure assimiliert. Es scheint daher, daß auch noch andere Faktoren bei der Assimilierbarkeit mitwirken. Vielleicht spielt die

Größe des Moleküls und die damit zusammenhängende schwerere Einfüßbarkeit in den Stoffumsatz im Protoplasma eine Rolle. Doch lassen sich dafür exakte Belege vorläufig nicht erbringen.

An der Hand der Veränderungen in Fettsäuregemischen läßt sich nun auch das Verhalten der Konstanten der Fette beim Schimmeln erklären. Die leichtere Assimilierbarkeit der Säuren mit kleinem Molekulargewicht muß in den festen Fetten eine Erniedrigung der Verseifungszahl und eine Erhöhung der Jodzahl hervorrufen, während wieder in den fetten Ölen je nach der Art der gesättigten und ungesättigten Säuren die Jodzahl um etwas ab- oder zunehmen muß. Es wird im wesentlichen von den Mischungsverhältnissen und dem Grade der Zersetzung abhängen, ob die Veränderungen des Konstanten deutlicher in die Erscheinung treten.

Einen Einfluß auf den Verlauf der Fettzersetzung könnte man dann noch von einer etwaigen verschieden schnellen Spaltbarkeit der Glyceride in Säuren und Glycerin erwarten. Diese Frage sowie die der Lipasewirkung überhaupt muß späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Mankettinüsse und deren Öl.

Von

H. Sprinkmeyer und A. Diedrichs.

Mitteilung aus dem Staatlichen Chemischen Untersuchungsamte für die
Auslandsfleischschau zu Goch.

Erfreulicherweise ist man seit einer Reihe von Jahren mit Erfolg bestrebt, Rohprodukte unserer Kolonien vor allem dem Mutterlande und seiner Industrie zugänglich und nutzbar zu machen. Von Erzeugnissen pflanzlicher Herkunft gilt dieses besonders für ölliefernde Samen. Als wichtige Ausfuhrartikel dieser Art seien beispielsweise nur Palmnüsse, Palmkernnüsse und Copra bezw. die aus ihnen gewonnenen Fette erwähnt. Außer Südwest-Afrika, das infolge seiner Bodenbeschaffenheit und klimatischen Verhältnisse eine Sonderstellung einnimmt, sind alle unsere Kolonien an der Ausfuhr dieser Erzeugnisse beteiligt.

Nach Berichten jüngerer Zeit hat man nunmehr auch in Deutsch-Südwest-Afrika eine Frucht aufgefunden, deren Samenöl vielleicht einmal zu Speisezwecken, sicherlich aber zu technischen Zwecken Verwendung finden und damit eine gewisse Bedeutung erlangen kann. Es handelt sich um die Frucht einer Euphorbiacee, und zwar der *Ricinodendron Rautannenii* Schinz., auch wohl Manketti- oder Omunkwettinuß genannt. Der etwa 12 m hohe Baum soll in der südafrikanischen Steppenprovinz, namentlich aber im deutschen Okavangogebiet in solcher Menge vorhanden sein, daß die Verwertung der Frucht aussichtsreich erscheint. Nach Europa ist die Frucht bislang nur in kleinen Mengen gekommen.

Die Mankettinuß (Abbildung S. 114) ist eine Steinbeere von spitzeirunder Form. Die Länge beträgt etwa 4 cm, die Dicke etwa 2,8 cm. Als Gewicht einer Frucht fanden wir durchweg 13—14 g.

Das häutige Epicarp ist etwa 0,3 mm dick und an der Außenseite ungleichmäßig braun gefärbt. Gewöhnlich ist die eine Hälfte lebhaft rotbraun gefärbt,