Beiträge zur Kenntniss der Galle und deren Zer- setzungsproducte;

von J. Theyer und Th. Schlosser.

Bilin.

Obwohl die Identität des Bilins mit der Gallensäure schon hinlänglich aufser allen Zweifel gestellt ist, so fehlte doch noch bis jetzt als letzter Beweis die Analyse des Bilins. Diese und die folgenden Versuche wurden im Laboratorium zu Gießen unter Leitung des Hrn. Prof. Liebig ausgeführt. Es wurde zu diesem Zwecke eine gröfsere Quantität Gallelösung mit Bleisalzen ausgefällt und die Flüssigkeit, welche nun nach Berzelius das Bilin enthält, mit Schwefelwasserstoff behandelt. Die vom Schwefelblei getrennte Flüssigkeit, Bilin und essigsäures Alkali, wurde zur Trockne verdampft, in absolutem Alkohol gelöst, und so lange Schwefelsäure zugesetzt, als eine Fällung entstand und bis die Flüssigkeit eine deutlich saure Reaction hatte; der Niederschlag von schwefelsauren Alkalien wurde abfiltrirt und die Flüssigkeit von der überschüssigen Schwefelsäure durch gelindes Erwärmen mit frisch gefälltem, ausgewaschenem, kohlensaurem Bleioxyd befreit, das Filtrat wieder mit Schwefelwasserstoff von dem zuletzt aufgenommenen Bleioxyd gereinigt und nun zur Trockne verdampft. Die Masse löste sich vollkommen klar in Wasser, ebenso in Alkohol; bei 100° C getrocknet gaben

0,3643	Substanz	0,7675	Kohlensäure und 0,276	Wasser,
0,2994	—	0,1485	Platinsaimiak nach der Methode von	
			Will und Varrentrapp.	
0,238	—	0,022	Asche aus schwefelsaurem Alkali	
			bestehend.	

Diefs entspricht in 100 Theilen :

Kohlenstoff	57,93
Wasserstoff	480
Stickstoff	3,14
Sauerstoff	21,29
Asche	9,24

Zieht man die Asche ab und berechnet die übrigen Elemente auf 100 Theile, so ergeben sich folgende Zahlen :

Kohlenstoff	63,83
Wasserstoff	9,26
Stickstoff	3,47
Sauerstoff	23,44

Eine genauere Uebereinstimmung mit der Zusammensetzung der Gallensäure ist aber kaum möglich, somit die Identität der Gallensäure mit dem Bilin von Berzelius aufser allen Zweifel gesetzt, und wir finden es nöthig, hier noch einmal zu wiederholen, dafs sie auch identisch mit Demarçay's Choleinsäure und Kemp's Gallensäure ist, obwohl letzterer die Identität seiner mit Demarçay's Säure wieder ganz kürzlich aus dem Grunde leugnet, weil nach ihm die Galle ein Procent Kohlenstoff mehr enthält, als Demarçay's Säure; jedoch hat Kemp seine Säure nie isolirt und scheint in seiner Behauptung ganz aufser Acht zu lassen, dafs Demarçay's Säure Hydrat ist, während in der Galle dieses Wasser durch Natron vertreten wird, und daher die Zusammensetzung nach Abzug des Natrons, die der wasserfreien Säure ausdrückt. Hätte Herr Kemp das Natron getrennt und seine Säure analysirt, so würde er sicher dieselbe Zusammensetzung gefunden haben!

Behandlung der Galle mit Oxalsäure.

Es ist bekannt, dafs eine wässrige Auflösung der Galle durch organische Säuren nicht gefällt wird. Jedoch verhält es sich anders bei Anwendung eines Ueberschusses derselben unter

Mitwirkung der Wärme. Es wurde nämlich Oxalsäure in möglichst wenig Wasser gelöst, mit einer concentrirten Auflösung von reiner Galle versetzt, so, daß die Oxalsäure in bedeutendem Uebermaße vorhanden war, und gut umgeschüttelt; die Mischung stellte eine hellgelbe Flüssigkeit dar, die keine Veränderung zeigt. Einige Tage an einen warmen Ort gestellt, setzte sich eine braune, harzige Schicht am Boden ab, die Flüssigkeit wurde abgegossen und neuerdings der Digestion überlassen. Der braune Körper wurde mit Wasser gekocht, das nur wenig löst, anfangs davon milchig wird und so lange gewechselt wurde, bis es keine Trübung mehr annahm. Diese milchigen Flüssigkeiten wurden abgedampft, wieder mit Oxalsäure versetzt und digerirt. Die ausgekochte Masse ist in Wasser und Aether fast unlöslich, in heißem Alkohol ziemlich leicht löslich, geschmacklos, die alkoholische Lösung reagirt deutlich sauer und trübt sich etwas beim Erkalten; in Essigsäure ist sie wenig löslich, ein Austreiben der Kohlensäure aus den kohlensauren Alkalien unter Aufbrausen konnte nicht beobachtet werden; sie stellt trocken und zerrieben ein lichtgelbes Pulver dar, sintert bei 90° zusammen und schmilzt unter 100° C., giebt mit Natronkalk verbrannt kein Ammoniak. Die der Digestion überlassene Flüssigkeit schied neuerdings eine ähnliche Masse ab, die getrennt wurde, um die zurückbleibende Lösung derselben Operation zu unterziehen. Diefs wiederholte sich noch einige Male, jede dieser Massen wurde für sich, wie oben angegeben, behandelt und jede einzeln bei 120° C. getrocknet, mit Kupferoxyd und chloresauerm Kali verbrannt.

I. 0,347 Substanz gaben 0,9115 Kohlensäure und 0,316 Wasser

II. 0,3013 — — 0,7955 — — 0,2667 —

III. 0,4598 — — 1,2045 — — 0,405 —

IV. 0,3365 — — 0,881 — — 0,2823 —

V. 0,4765 — — 1,256 — — 0,3878 —

VI. 0,5427 — — 1,4335 — — 0,4628 —

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Kohlenstoff	72,23	72,60	72,03	71,99	72,48	72,63
Wasserstoff	10,10	9,82	9,77	9,30	9,02	9,46
Sauerstoff	17,67	17,58	18,20	18,71	18,50	17,91.

Die Flüssigkeit, aus der sich kein Harz mehr abschied, wurde nun etwas abgedampft und zum Krystallisiren hingestellt. Es krystallisirte zuerst Oxalsäure und oxalsaures Natron, dieß wurde davon getrennt. Eine kleine Menge der concentrirten Flüssigkeit entwickelte mit Natronkalk gemengt etwas Ammoniakgeruch. Die Flüssigkeit wurde, um die übrige Oxalsäure zu trennen, mit kohlensaurem Bleioxyd behandelt, abfiltrirt und zuletzt mit salpetersaurer Kalklösung vollständig ausgefällt; die oxalsäurefreie Flüssigkeit wurde nun zur Trockne abgedampft und mit Weingeist erwärmt, es löste sich darin überschüssiger, salpetersaurer Kalk, eine weiße körnige Masse blieb zurück, die etwas mit Alkohol gewaschen, in wenig Wasser gelöst und daraus wieder mit starkem Alkohol gefällt wurde. Die aus Wasser krystallisirte Substanz gab mit Kupferoxyd verbrannt 1234 Cubikcentimeter Gasgemenge, in dem neben Kohlensäure 254 Cubikcentimeter Stickstoff nachgewiesen wurden, dieß entspricht dem Verhältniß von 1 Volum Stickstoff auf 4 Volum Kohlensäure, wie es das Taurin liefert. Der früher beschriebene harzartige Körper wurde in Kali gelöst, was bei geringer Erwärmung ohne Schwierigkeit vor sich geht, die Lösung filtrirt und mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Es scheidet sich die Masse in weißen, voluminösen Flocken aus, die von der Flüssigkeit getrennt, ihrem äußern Ansehen nach von der ursprünglichen nicht verschieden ist, aber in der Art eine Veränderung erlitten hat, daß sie jetzt in heißem Aether etwas löslich ist. Ihre Zusammensetzung hat sich aber nicht geändert, denn bei 120° C. getrocknet und mit Kupferoxyd und chlor-saurem Kali verbrannt, gaben:

I.	0,3106	Substanz	0,820	Kohlensäure	und	0,284	Wasser
II.	0,4559	—	1,1985	—	—	0,416	—

Diefs entspricht in 100 Theilen :

	I.		II.
Kohlenstoff	72,60	—	72,29
Wasserstoff	10,14	—	10,12
Sauerstoff	17,26	—	17,59.

Dieser Körper kommt in seiner Zusammensetzung und in seinen Eigenschaften nahe überein mit Demarçay's Choloidinsäure, nur enthält letztere fast ein Procent Kohlenstoff mehr; er erhielt sie durch Behandlung der Galle mit Salzsäure, und wir vermuthen daher, daß sein Körper mit einem kohlenstoffreicherem, dem Dyslysin, gemengt war, dessen Bildung später erwähnt wird. Wir finden außerdem bei der Behandlung mit Oxalsäure ganz dieselben Nebenproducte, denen Demarçay bei der Behandlung mit Salzsäure begegnete.

Choloidinsaures Silberoxyd.

Wenn man die Choloidinsäure in wässrigem Ammoniak löst, die Lösung so lange erhitzt, bis sie nicht mehr nach Ammoniak riecht und nicht mehr alkalisch reagirt, und die erkaltete Lösung mit neutralem salpetersaurem Silberoxyd versetzt, so entsteht ein weißer voluminöser Niederschlag, der auf ein Filter gebracht eine gelatinöse Masse darstellt, beim Trocknen zu gelbbraunen Klumpen zusammenschrumpft, zerrieben und bei 100° getrocknet ein röthlichbraunes Pulver giebt und in Alkohol schwer löslich ist.

I. 0,57 Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt,
1,2275 Kohlensäure und 0,4197 Wasser.

II. 0,5115 Substanz gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 1,099 Kohlensäure und 0,372 Wasser.

0,388 gaben 0,0699 Silber.

0,418 Substanz gaben 0,076 Silber.

Dies entspricht in 100 Theilen :

	I.		II.
Kohlenstoff	59,22	—	59,08
Wasserstoff	8,16	—	8,06
Sauerstoff	13,27	—	13,33
Silberoxyd	19,35	—	19,53.

Das Atomgewicht der Säure ist demnach 6051.

Choloidinsaures Bleioxyd.

Versetzt man die Auflösung der Choloidinsäure in Kali mit Bleiessig, so entsteht ein dicker, weißer Niederschlag, der mit Wasser gewaschen, in kochendem Alkohol gelöst, filtrirt, abgedampft, bei 120° C. zur Trockne gebracht und mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, folgende Resultate gab :

I. 0,5632 Substanz gaben 1,0432 Kohlensäure und 0,3455 Wasser

II. 0,7353 — — 1,3585 — — 0,451 —

0,8133 gaben 0,324 schwefelsaures Bleioxyd

0,6987 — 0,2785 — — —

In 100 Theilen

	I.		II.
Kohlenstoff	50,94	—	50,80
Wasserstoff	6,80	—	6,80
Sauerstoff	12,95	—	13,08
Bleioxyd	29,31	—	23,32.

Hieraus berechnet sich das Atomgewicht 3362.

Es wurde auch die Choloidinsäure in der Vermuthung, aus ihr durch Behandlung mit Kali wie aus der Galle einen krystallinischen Körper zu bekommen, mit Aetzkalklauge gekocht, und dieses vier Tage lang fortgesetzt; bei der Concentration der Lauge schied sich eine Masse in braunen Klumpen ab, diese wurde in kochendem Wasser gelöst, mit Schwefelsäure zersetzt, wodurch eine weiße, zusammenhängende Masse herausfiel, die mit Wasser erhitzt milchig wurde. In Alkohol gelöst und

mit Wasser versetzt, konnte nichts krystallinisches erhalten werden. Dieser Körper ist in Alkohol und Aether leichter löslich, ebenso in Essigsäure, obwohl in dieser nur wenig, als der ursprüngliche Körper; die Lösung in Ammoniak giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen, gelatinösen Niederschlag, mit Chlorbarium, Chlorcalcium, schwefelsaurer Magnesia weisse Niederschläge, mit Eisenchlorid einen rötlichweissen Niederschlag, alle diese Niederschläge sind löslich in Alkohol und Essigsäure. Auch die Zusammensetzung ist gleich mit dem ursprünglichen Körper, denn bei 120° C. getrocknet und mit Kupferoxyd und chlorsaurem Kali verbrannt, gaben

0,249 Substanz 0,652 Kohlensäure und 0,222 Wasser.

In 100 Theilen.

Kohlenstoff	72,01
Wasserstoff	9,89
Sauerstoff	18,10.

Behandlung der Galle mit Salzsäure.

Durch kürzere oder längere Behandlung der Galle mit verdünnter Salzsäure erhielt Demarçay die Choleinsäure und Choleinsäure. Es fragte sich, wie sich die Galle unter dem Einflusse concentrirter Salzsäure verhält; zu diesem Versuch wurde reine Galle in wenig Wasser gelöst und mit gleicher Menge concentrirter Salzsäure gekocht, die anfangs klare Flüssigkeit schied beim Erwärmen einen weichen, knetbaren Körper ab, das Kochen wurde fortgesetzt, ohne dafs sich die Masse mehr löste, sie wurde mit Wasser abgespült; in Wasser gekocht löste sie sich fast ganz zu einer undurchsichtigen, weissen Flüssigkeit, es liefs sich daraus abnehmen, dafs die Zersetzung noch nicht vollständig war. Es wurde daher die ganze Flüssigkeit abgedampft, wobei sich der Körper wieder abschied, concentrirte Salzsäure zuge-

setzt und gekocht. Nachdem dieß einen Tag lang fortgesetzt worden war, wurde die Masse wieder mit Wasser behandelt; nur die ersten Male wurde es milchig, später blieb es klar und nahm nichts mehr davon auf. Aus dem heißen Wasser genommen, hatte sie ganz das Ansehen eines Harzes, hellgelb, und auseinandergezogen, beim durchfallenden Lichte grün erscheinend. Mit absolutem Alkohol bleibt ein großer Theil trotz dem Kochen ungelöst, ebenso schied sich beim Erkalten des Alkohols noch ein großer Theil aus. Dieser wurde getrennt, in Aether gelöst, filtrirt und abgedampft; was der Alkohol gelöst enthielt, wurde ebenfalls zur Trockne gebracht und neuerdings mit Salzsäure behandelt, ebenso dasjenige, was das kochende Wasser früher daraus aufnahm. Auf diese Art wurde die ganze Galle in diesen in Wasser und Alkohol unlöslichen Körper umgewandelt. Die Flüssigkeit, die von demselben abgossen wurde, ebenso das Wasser, das zum Waschen gedient hatte, wurde abgedampft, um die Salzsäure zu verjagen; es schieden sich zuerst Kochsalzkrystalle aus, weiter abgedampft bekam man ein Gemenge von wenig noch unzersetzter Galle und feinen Nadeln von Taurin, und durch Kalk konnte etwas Ammoniak nachgewiesen werden. Der Körper ist außerdem unlöslich in Kali, Ammoniak, in Essigsäure, in Salzsäure, auch beim Kochen mit diesen Säuren und nur schwer löslich in Aether; er enthält keinen Stickstoff, ist geschmacklos, stellt zerrieben ein gelbes Pulver dar, sintert über 100° C zusammen, schmilzt bei 140°, giebt beim Verbrennen eine rufende Flamme und schwer verbrennliche, voluminöse Kohle.

Bei 120° getrocknet und mit Kupferoxyd verbrannt gaben:

I.	0,4485	Substanz	1,2565	Kohlensäure	und	0,382	Wasser
II.	0,3685	—	1,0385	—	—	0,3166	—
III.	0,514	—	1,4476	—	—	0,4438	—
IV.	0,4854	—	1,3808	—	—	0,4235	—

In 100 Theilen :

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	77,03	77,49	77,44	78,22
Wasserstoff	9,44	9,53	9,57	9,68
Sauerstoff	13,53	12,98	12,99	12,10.

Dieser Körper ist derselbe, den Berzelius mit Dyslysin bezeichnet, alle Eigenschaften und die Bildungsweise, die er von demselben anführt, kommen auch diesem Körper zu, er ist ein indifferenter Körper und stellt das letzte Product der Einwirkung der Salzsäure auf Galle dar.

Behandlung der Galle mit Salpetersäure.

Eine Auflösung der Galle mit concentrirter Salpetersäure in einer Retorte erwärmt, zeigte eine lebhafte Reaction; es entstand ein starkes Schäumen unter Ausstofsen von salpetrigsauren Dämpfen und unter vollkommener Lösung der Substanz. In der erkalteten Flüssigkeit schied sich am Boden ein weißes, körniges, krystallinisches Pulver ab, an der Oberfläche war eine geringe Schicht eines fettanzufühlenden Körpers bemerkbar. Der krystallinische Körper wurde getrennt, zur Entfernung der Salpetersäure mit Wasser gewaschen, in wenig heißem Alkohol gelöst und filtrirt, aus dem er beim Erkalten in höchst feinen Nadeln wieder herausfiel.

Diese wurden nun zur weiteren Reinigung mit Ammoniak behandelt, von dem ungelösten abfiltrirt, ein Theil der Flüssigkeit zur Abscheidung der Säure, der andere zur Darstellung der Silberverbindung verwendet. Bei Zusatz von Schwefelsäure fiel ein weißer, flockiger Körper nieder, der gewaschen und getrocknet, ein weißes, geschmackloses Pulver darstellte, auf angefeuchtetes Lackmuspapier gebracht eine deutlich saure Reaction zeigte und folgende Zusammensetzung hatte.

I. 0,2726 Substanz gaben 0,5885 Kohlensäure u. 0,192 Wasser
 II. 0,2877 — — 0,6203 — — 0,2003 —

	I.	II.
Kohlenstoff	59,37	59,31
Wasserstoff	7,81	7,72
Sauerstoff	32,82	32,97.

Die Silberverbindung wurde durch Fällen der neutralen Ammoniaklösung mit salpetersaurem Silberoxyd erhalten. Bei 100° getrocknet, gab sie folgende Resultate:

0,453 Substanz gaben 0,4915 Kohlensäure und 0,145 Wasser.
 0,4904 — — 0,2404 Silber; dies entspricht dem Atomgewicht 1305.

In 100 Theilen

Kohlenstoff	29,84
Wasserstoff	3,55
Sauerstoff	13,96
Silberoxyd	52,65.

Der Theil, der sich in Ammoniak nicht löste, wurde, um das Ammoniak zu entfernen, in Wasser mit etwas verdünnter Schwefelsäure erwärmt und gewaschen; er schmilzt unter 100°, in kochender Kalilauge löst sich davon nur wenig, mit Schwefelsäure versetzt fällt es wieder in weissen Flocken heraus, die auf der Flüssigkeit schwimmend an der Luft zuerst grün und nach einigen Tagen ganz indigoblau werden.

Diese Körper konnten bei einem zweiten Versuch mit demselben Material nicht mehr erhalten werden.

Behandlung der Galle mit Kali.

Die Einwirkung des Aetzkalis auf Galle wurde schon von Demarcay einer Untersuchung unterzogen; er nennt das Product, eine krystallinische Säure, Cholsäure. Wir wiederholten diese Versuche mit frischer, reiner Galle auf verschiedene Weise;

zuerst mit ganz concentrirter Kalilauge, in der die Galle einige Tage unter stetem Zertheilen der Masse gekocht wurde. Es entwickelt sich schwacher Ammoniakgeruch, der aber durch den widrigen Seifengeruch sehr verdeckt ist; nimmt man nach dieser Zeit die Masse, die sich von der Lauge absondert, heraus, reinigt sie von dem anhängenden Kali durch Abspülen, so löst sie sich vollkommen in Wasser zu einer braun gefärbten Flüssigkeit. Mit Essigsäure bis zur schwachsauren Reaction versetzt, erfolgt ein dicker weißer Niederschlag, der von der Flüssigkeit getrennt, von weicher Consistenz und unlöslich in Wasser ist, in kochendem Wasser schmilzt und so von der anhängenden Essigsäure leicht befreit werden kann; er löst sich sehr leicht in Alkohol, mit Wasser versetzt trübt sich die Lösung und wird milchig; dem freiwilligen Verdunsten überlassen, scheidet sich ein durchsichtiger, schmutziggelber, klebriger Körper aus, keine Spur einer krystallinischen Materie.

Bringt man Aetzkali zum Schmelzen, und trägt dann trockne, gepulverte Galle ein, so findet eine heftige Reaction statt, begleitet von starker Ammoniak- und Wasserstoffentwicklung, die Masse bräunt sich, setzt man die Operation so lange fort, bis kein Ammoniak mehr bemerkbar wird, löst dann in Wasser und zersetzt mit einer Säure, Essigsäure oder Schwefelsäure, so fällt ein dem obigen ganz ähnliche Niederschlag, der mit Alkohol und Aether geschüttelt und stehen gelassen, nach einiger Zeit eine Harzmasse abscheidet; an den Wänden zeigen sich hie und da kleine Krystalle. Jedoch scheint hier die Einwirkung schon zu heftig gewesen zu seyn, indem aufser kohlenautem auch klee-saures Kali in der rückständigen Lauge nachgewiesen wurde.

Bringt man eine concentrirte Auflösung der Galle in verdünnte Aetzkallilauge, kocht und setzt, wenn sich etwas von der Substanz an der Oberfläche anzu-scheiden beginnt, immer

wieder Wasser zu, daß das Ganze gelöst bleibt, setzt dieses Kochen durch einige Tage ununterbrochen fort, bis sich keine Entwicklung von Ammoniak mehr erkennen läßt, concentrirt dann die Lauge so weit, daß sich die Seife vollkommen in einem Klumpen abscheidet, trennt sie davon und löst sie in Wasser, so bekommt man je nach der Länge des Kochens eine mehr oder weniger dunkle Lösung, die mit verdünnter Schwefelsäure versetzt einen rein weissen, flockigen Niederschlag giebt, der sich beim Umrühren mit einem Glasstab an denselben anhängt und zu einer gelblichen, zähen, an der Luft erhärtenden Masse zusammenklebt; fällt bei etwas saurer Reaction der Flüssigkeit nichts mehr, so erwärmt man die Masse in Wasser, sie wird darin ganz weich, zertheilt sich leicht und macht das Wasser milchig; man gießt ab, nimmt neuerdings Wasser, kocht, und wechselt so lange, bis sich keine Schwefelsäure mehr entdecken läßt. Durch diese Operation wird die Masse, wenn das Wasser zum Kochen kommt, plötzlich härter, körnig, krystallinisch, so daß man sie zuletzt leicht mit den Fingern zu Pulver zerreiben kann; man bringt nun das Ganze auf ein Filter, läßt ablaufen und abtrocknen und wascht alsdann so lange mit Aether, bis er ungefärbt abläuft; man löst dann den Körper in Alkohol, der ihn mit Leichtigkeit aufnimmt, erhitzt zum Kochen und gießt so lange Wasser zu, bis die Flüssigkeit anfängt milchig zu werden; man läßt nun erkalten und einige Stunden ruhig stehen. Gießt man dann die Flüssigkeit, die unterdessen ganz weis und undurchsichtig wurde, ab, so hat man am Boden und an den Wänden Krusten von krystallinischen Nadeln, die Flüssigkeit concentrirt man und bekommt eine neue Quantität von Krystallen, die, wenn sie gefärbt sind, was bei der ersten Operation gewöhnlich der Fall ist, nochmals in Alkohol erhitzt und mit Wasser umkrystallisirt werden. Sie stellen so farblose, kleine, nadel-förmige Krystalle dar, aus Aether und Alkohol langsam kry-

stallisirt, bilden sie theils kleine Tafeln, theils tetraëderähnliche Gestalten, die unter dem Mikroskop gesehen, dem zwei- und eingliedrigen Systeme angehören, sie lösen sich fast in gleichen Theilen heissen Alkohols, in Wasser kaum, in Aether wenig, leichter in alkoholhaltigem Aether, zeigen in der alkoholischen Lösung eine deutlich saure Reaction, in Wasser gekocht, theilen sie demselben diese Reaction mit, schmelzen bei 130° C. Sie verbrennen mit rufsender Flamme und Zurücklassung einer schwer verbrennlichen voluminösen Kohle, geben mit kaustischem Alkali erhitzt kein Ammoniak, besitzen einen anfangs süßlichen, später rein bitteren Geschmack, der Staub derselben reizt die Geruchsorgane heftig, sie lösen sich leicht in den Alkalien und können durch Sättigen mit Kochsalz abgeschieden werden, zersetzen die kohlensaurer Alkalien unter Aufbrausen, stellen mit diesen in Wasser und Alkohol leicht lösliche Verbindungen dar.

Bei 120° C. getrocknet gaben sie mit Kupferoxyd und chlorsaurem Kali verbrannt folgende Resultate.

I.	0,4085	Grm. Substanz	gaben	Kohlensäure	1,0415	u.	Wasser	0,3605
II.	0,435	—	—	—	1,1085	—	—	0,3865
III.	0,3566	—	—	—	0,9108	—	—	
	0,3205	—	—	—	—	—	—	0,2824
IV.	0,3355	—	—	—	0,8565	—	—	0,2947

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	70,10	70,07	70,23	70,36
Wasserstoff	9,79	9,85	9,77	9,74
Sauerstoff	20,11	20,08	20,00	19,90.

Cholsaurer Kalk.

Wenn man die Cholsäure in Wasser vertheilt mit kohlensaurer Natronlösung erwärmt, so löst sie sich in Wasser voll-

kommen auf, unter deutlichem Austreten von Kohlensäure; setzt man so lange kohlensaures Natron zu, bis alles gelöst ist, filtrirt, und versetzt dann die Flüssigkeit mit Chlorcalciumlösung, so bekommt man einen dicken, weissen, voluminösen Niederschlag, der sich leicht absetzt. Er wurde mit Wasser gewaschen, von dem überschüssigen Chlorcalcium und Kochsalz befreit, dann abfiltrirt und getrocknet mit Alkohol behandelt; durch Kochen löst sich die Verbindung der Cholsäure mit Kalk in demselben auf, während der kohlensaure Kalk zurückbleibt, man filtrirt, destillirt den Alkohol ziemlich weit ab, und läßt dann erkalten. Es scheidet sich nunmehr das Kalksalz in dicken, weissen, molkigen Massen aus; es wurde abfiltrirt, auf einen Ziegelstein gelegt, und die lufttrockne Masse bei 120° C. getrocknet. Es stellt ein äusserst zartes, voluminöses, ungemein leichtes, weisses Pulver dar, sehr ähnlich der kohlensauren Magnesia, in Wasser nicht ganz unlöslich, in Alkohol ziemlich leicht löslich, ebenso in Essigsäure; wird aus beiden durch Wasser gefällt.

0,3761 Substanz gaben 0,0676 schwefelsauren Kalk; diefs entspricht 7,46 pC. Kalk.

0,6029 — — 0,1085 schwefelsauren Kalk; diefs entspricht 7,47 pC. Kalk.

Demnach ist das Atomgewicht der wasserfreien Säure 4410.

Zu einem andern Theil der Auflösung der Säure in Alkohol, die mit so viel Wasser versetzt wurde, bis sie sich trübte, wurde Kalkhydrat gebracht und gekocht, es findet eine Verbindung beider statt, nimmt man einen Ueberschufs von Kalkhydrat, so erstarrt die Masse beim Erkalten, man übergießt sodann mit Alkohol und kocht mit erneuten Mengen desselben so lange, als noch etwas gelöst wird und filtrirt. Der Alkohol wird dann abdestillirt, bis man bemerkt, dafs sich etwas auszuscheiden beginnt, worauf man erkalten läßt. Nach dieser Methode bekommt

man ein dem obigen ganz ähnliches Kalksalz, von derselben Leichtigkeit, von demselben Kalkgehalt, denn bei 120° getrocknet gaben:

0,5893 Substanz 0,1045 schwefelsauren Kalk.

Mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt gaben:

I. 0,4271 Substanz 1,0378 Kohlensäure und 0,35 Wasser

II. 0,4903 — 1,1875 — — 0,40 —

Hieraus ergibt sich folgende Zusammensetzung in 100 Theilen:

	I.	II.
Kohlenstoff	66,81 —	66,60
Wasserstoff	9,09 —	9,05
Sauerstoff	16,74	
Kalk	7.36.	

Saures cholsaures Silberoxyd.

Es wurde Cholsäure mit wässrigem Ammoniak behandelt bis zur vollständigen Lösung und dieselbe so lange erhitzt, bis sie nicht mehr nach Ammoniak roch und eine neutrale Reaction zeigte, diese Flüssigkeit wurde mit salpetersaurer Silberoxydlösung, die etwas freie Säure enthielt, versetzt, es entstand ein dicker, weißer, flockiger Niederschlag, der sich leicht absetzte, er wurde durch Decantation gewaschen und dann auf ein Filter gebracht; der Niederschlag ist compact, schwärzt sich nicht an der Luft, sondern nimmt beim Trocknen eine schwach grauliche Farbe an, ist in Wasser etwas löslich, leichter in Alkohol und Essigsäure, Wasser fällt ihn daraus. Bei 100° getrocknet und mit Kupferoxyd und chlorsaurem Kali verbrannt gaben:

I. 0,5486 Substanz 1,291 Kohlensäure und 0,438 Wasser

II. 0,4685 — 1,0945 — — 0,3735 —

0,719 Substanz gaben 0,0648 Silber, entsprechend 9,68 Silberoxyd

0,35 — — 0,0505 — — 9,86 —

In 100 Theilen:

	L	II.
Kohlenstoff	64,71	— 64,24
Wasserstoff	8,85	— 8,84
Sauerstoff	16,76	— 17,06
Silberoxyd	9,68	— 9,86.

Einem Aequivalent Silber entsprechen in dieser Verbindung 13269 Säure.

Neutrales cholsaures Silberoxyd.

Wenn man eine Lösung der Cholsäure in schwachem Wein-geist mit kohlensaurer Natronlösung versetzt, bis zur alkalischen Reaction, zur Trockne abdampft und mit absolutem Alkohol behandelt, so wird blofs die Natronverbindung der Cholsäure gelöst, während das kohlensaure Natron zurückbleibt; sie wurde filtrirt, wieder zur Trockenheit abgedampft, die Masse in Wasser gelöst, und mit einer Auflösung von geschmolzenem, salpetersaurem Silberoxyd versetzt. Es entstand ein äufserst gelatinöser, weifser Niederschlag, der sich schwer absetzte, durch Decantation gewaschen und auf das Filter gebracht, stellte er eine der frisch gefällten Thonerde ähnliche Masse dar. Beim Trocknen schrumpfte dieser gelatinöse Körper in kleine braune Klumpen zusammen, die beim Zerreiben ein lichtbraunes Pulver gaben. Es ist in Wasser wenig löslich, leicht löslich in Alkohol und Essigsäure, durch Wasser daraus fällbar und gab bei 100° C. getrocknet und mit Kupferoxyd verbrannt folgende Resultate:

0,5579 Substanz gaben 1,153 Kohlensäure und 0,389 Wasser
 0,5986 — — 0,1206 Silber, entspr. 21,64 pC. Silberoxyd.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff	56,83
Wasserstoff	7,73
Sauerstoff	13,80
Silberoxyd	21,64.

Hiernach ist das Atomgewicht der Säure 5257.

Cholsaures Natron.

Wenn man zur Darstellung desselben verfährt, wie oben beim Silbersalz angegeben wurde, nämlich mit absolutem Alkohol die neutrale Verbindung vom kohlen-sauren Natron trennt, und diese alkoholische Lösung mit gleichen Theilen Aether versetzt, so fällt nach ganz kurzer Zeit eine Natronverbindung in Büscheln von langen, feinen, krystallinischen Nadeln heraus; auf ein Filter gebracht und getrocknet, geben sie ein weißes Pulver von rein bitterm Geschmack, sind in Wasser sehr leicht löslich, ebenso in Alkohol, durch Aether daraus fallbar, ebenso in Essigsäure löslich, mit Quecksilberchlorid entsteht ein weißer, in Alkohol löslicher Niederschlag, mit schwefelsaurer Kupferoxydlösung ein blauer Niederschlag, schwer löslich in Alkohol, Eisenchlorid giebt einen hellgelben Niederschlag, gleichfalls in Alkohol löslich, schwefelsaure Magnesia giebt keinen Niederschlag.

Bei 120° C. getrocknet und mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt gaben:

L	0,602	Substanz	1,4725	Kohlensäure	und	0,5113	Wasser
II.	0,4722	—	1,1552	—	—	0,3995	—
	0,5502	Substanz	gaben	0,0695	kohlensaures	Natron	
	0,397	—	—	0,05	—	—	

Dieſs giebt in 100 Theilen:

	I.	II.
Kohlenſtoff	67,26 —	67,27
Wasserſtoff	9,42 —	9,38
Sauerſtoff	15,92 —	15,97
Natron	7,40 —	7,38.

Darnach das Atomgewicht 4892.

Cholſaures Bleioxyd.

Es wurde Cholſäure in wäſſrigem Ammoniak gelöſt, der Ueberschuſs durch Kochen verjagt und die neutrale Löſung mit Bleieſſig niedergeschlagen, das Präcipitat iſt weiß, flockig, ſenkt ſich bald und läſt ſich ſchnell durch Decantation waſchen. Zur Beſeitigung des etwa während der Operation gebildeten kohlſauren Bleioxyds wurde der Niederſchlag mit kochendem Alkohol behandelt, ſo lange ſich noch etwas löſte, filtrirt, der Alkohol abdeſtillirt und im Waſſerbad zur Trockne abgedampft. Aus concentrirten alkoholischen Löſungen fällt die Bleiverbindung nach und nach in warzigen, krystalliniſchen Maſſen heraus, ſie iſt in Waſſer wenig, löslich jedoch in Eſſigſäure, Waſſer fällt ſie daraus.

Bei 120° C. getrocknet und mit chromſaurem Bleioxyd verbrannt gaben:

0,5484	Subſtanz	1,0525	Kohlensäure u.	0,3565	Waſſer
0,4928	—	0,9457	—	—	0,3178 —
0,59		0,21	ſchwefelſaures Bleioxyd,	entsprech.	26,18 pC.
				Bleioxyd	
0,719	—	0,255	—	—	entsprech. 26,19 pC.
				Bleioxyd.	

In 100 Theilen:

	I.	II.
Kohlenstoff	52,78	52,77
Wasserstoff	7,21	7,15
Sauerstoff	13,83	13,89
Bleioxyd	26,18	26,19.

Atomgewicht der Säure = 3929.

Cholsaurer Baryt.

Am besten verfährt man zu seiner Darstellung, wenn man in kochendes Barytwasser eine kochendheisse Lösung der Cholsäure in Alkohol gießt; man füllt einen Kolben ziemlich voll mit Barytwasser, erhitzt bis zum Kochen, verhindert dadurch ein Zutreten der Luft, setzt tropfenweise Cholsäure zu, und schüttelt die Flüssigkeit stark, wodurch sich das Barytsalz in dicken Flocken abcheidet, filtrirt schnell, wäscht mit warmem luftfreiem Wasser, bis die ablaufende Flüssigkeit nicht mehr alkalisch reagirt und gießt den Niederschlag auf einen Ziegelstein; getrocknet ist dieses Salz nicht so leicht und voluminös wie das Kalksalz, es ist wenig löslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Essigsäure, Wasser schlägt es daraus nieder. Bei 120° C. getrocknet und mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt gaben:

I.	0,3207	Substanz	0,6995	Kohlensäure	und	0,2515	Wasser
II.	0,289	—	0,6316	—	—	0,228	—
	0,4172	—	0,1142	schwefelsauren Baryt,	entsprechend		
				17,96	pC. Baryt.		
	0,4083	—	0,1118	schwefelsauren Baryt,	entsprechend		
				17,97	pC. Baryt.		

	In 100 Theilen :	
	I.	II.
Kohlenstoff	59,97	— 60,10
Wasserstoff	8,70	— 8,75
Sauerstoff	13,37	— 13,18
Baryt	17,96	— 17,97.

Es ergibt sich daraus das Atomgewicht der Säure 4368.

Behandlung der Galle mit kohlensaurem Kali.

Berzelius sagt in seinem Lehrbuch der Chemie, daß er durch einige Stunden langes Kochen des Alkoholextractes der Galle mit kohlensaurem Kali, durch Fällen der Flüssigkeit mit Essigsäure und Auswaschen mit Wasser eine aus feinen Krystallen zusammengewebte Masse erhalten habe; uns ist es nicht gelungen, dieselbe darzustellen, ungeachtet wir eine Auflösung reiner Galle mit kohlenaurer Kalilauge mehrere Tage lang kochten, immer mit so viel Wasser verdünnt, daß die Masse gelöst blieb. Es entwickelte sich ein Leimgeruch, und nachdem nach fortgesetzter Concentration die Masse sich abschied, dieselbe von der Lauge getrennt und in Wasser gelöst wurde, konnte weder durch Essigsäure noch durch Schwefelsäure eine Fällung erzeugt werden; die ganze Flüssigkeit wurde daher mit Bleiessig versetzt, wobei sich ein pflasterförmiger Niederschlag erzeugte, der durch Waschen von der anhängenden Säure und kohlensaurem Kali befreit, in kochenden Alkohol gelöst und filtrirt wurde. Das Dioxyd wurde aus dieser Verbindung durch einen Strom von Schwefelwasserstoff getrennt und nach der Filtration abgedampft. Man beobachtete hierbei das Niederfallen einer weissen, körnigen Masse, die bei weiterem Abdampfen sich noch vermehrte; diese löst sich leicht in Wasser, krystallisirt daraus, wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol gefällt; es war Taurin, was auch die Analyse bestätigte, es gab nämlich mit Kupferoxyd verbrannt 727 Cubikcentimeter Gasmenge, von denen 142 Cubikcentimeter Stickgas, das übrige Kohlensäure war, was ziem-

lich genau dem Verhältniß 1 zu 4 entspricht oder 1 Aequivalent Stickstoff auf 2 Aequivalente Kohlenstoff. Der Körper, der in Alkohol gelöst blieb, wurde zur Trockne abgedampft, er löste sich nicht mehr klar in Wasser, ward beim Kochen milchig. Es ergibt sich daraus, daß hier durch das kohlensaure Kali keine andere Veränderung mit der Galle vorgegangen ist, als die, welche die Gallensäurelösung allein, ohne Anwendung eines Alkali's, bei längerem Kochen erleidet.

Aus der Betrachtung dieser Resultate ergibt sich, daß die Cholsäure in ihren Verbindungen sehr wenig constant ist, jedoch mag es erlaubt seyn, aus den Atomgewichten einiger ihrer Salze einen Schluß auf ihre Zusammensetzung und Entstehung aus der Galle zu wagen.

Wir finden, daß die Atomgewichte der auf zwei Arten dargestellten Kalkverbindungen und der Barytverbindung mit dem des sauren Silbersalzes in Einklang stehen. Denn nehmen wir das aus dem Kalksalze berechnete Atomgewicht 4410, oder das aus dem Barytsalze berechnete 4368 drei Mal, so bekommen wir das Atomgewicht, das der oben genannten Silberverbindung entspricht. Leitet man aus diesen, wie aus der Silberverbindung der Cholidinsäure eine Formel ab, so liefse sich die Metamorphose der Galle unter dem Einfluß der erwähnten Agentien auf folgende Art ziemlich genügend erklären.

Gallensäurehydrat.

	Berechnet		gefunden
C_{44}	= 3337,4	— 63,40	— 63,70
H_{36}	= 449,26	— 8,53	— 8,84
N	= 177,04	— 3,36	— 3,45
O_{13}	= 1300	— 24,71	
	<hr/> 5263,7.		

Gallensaures Natron.			
	Berechnet		gefunden
C ₄₄ =	3337,4	60,21	60,12
H ₃₅ =	436,78	7,88	8,5
N =	177,04	3,19	3,30
O ₁₂ =	1200	21,67	
Na O =	390,9	7,05	6,95.

Aus dem Gallensäurehydrat entsteht durch Austreten von 2 Aequivalenten Kohlensäure und einem Aequivalent Ammoniak die Cholsäure.

Gallensäurehydrat	C ₄₄	H ₃₆	N	O ₁₅
—	C ₂	H ₃	N	O ₄
= Cholsäure	C ₄₂	H ₃₂		O ₉ .

Cholsäure.			
	Berechnet		gefunden
C ₄₂ =	3185,7	70,83	70,36
H ₃₂ =	411,82	9,15	9,74
O ₉ =	900	20,02	
	4497,52.		

Cholsaurer Kalk.			
	Berechnet		gefunden
C ₄₂ =	3185,7	67,19	66,81
H ₃₂ =	399,34	8,42	9,09
O ₈ =	800	16,89	
Ca O =	356,02	7,50	7,36.

Die Entstehung der Choloidinsäure läßt sich erklären, wenn man von den Elementen des Gallensäurehydrats 3 Mal genommen, 3 Aeq. Taurin abzieht und 13 Aeq. Wasser addirt.

3 Aeq. Gallensäure	C ₁₃₂	H ₁₀₈	N ₃	O ₃₉
— 3 Aeq. Taurin	C ₁₂	H ₂₁	N ₁	O ₃₀
=	C ₁₂₀	H ₈₇		O ₉
+		H ₁₃		O ₁₃ .
= 2 Aeq. Choloidinsäure	C ₁₂₀	H ₁₀₀		O ₂₂ .

Choloidinsäure.

	Berechnet	gefunden
$C_{60} =$	4551,24 — 72,53	72,23
$H_{50} =$	623,98 — 9,94	10,10
$O_{11} =$	1100 — 17,53	
	<hr/> 6275,22.	

Choloidinsaures Silberoxyd.

	Berechnet	gefunden
$C_{60} =$	4551,24 — 59,77	59,22
$H_{49} =$	611,50 — 8,03	8,16
$O_{10} =$	1000 — 13,13	
$Ag\ O =$	1451,6 — 19,07	19,35.

Aus der Choloidinsäure läßt sich das Dyslysin ableiten durch Austreten von 4 Aequivalenten Wasser.

1 Aeq. Choloidinsäure	C_{60}	H_{50}	O_{11}
— 4 Aeq. Wasser		H_4	O_4
= Dyslysin	C_{60}	H_{46}	O_7 .

Dyslysin.

	Berechnet	gefunden
$C_{60} =$	4551,24 — 78,13	78,22
$H_{46} =$	574,06 — 9,85	9,68
$O_7 =$	700 — 12,02	
	<hr/> 5825,30.	

In der vorstehenden Arbeit, die uns ein Jahr lang unausgesetzt beschäftigte, glauben wir in Hinsicht auf die Kenntniß der Zusammensetzung der Ochseugalle und ihrer Zersetzungsproducte zu sicheren Anhaltspunkten gekommen zu sein. Nach den vor sieben Jahren an demselben Orte und in Paris von Demarçay gemachten Analysen, so wie nach denen von Kemp und den unsrigen, hat die Galle, von den verschiedensten Thieren genommen, eine constante, von der genossenen

Nahrung ganz unabhängige Zusammensetzung, ihre Bestandtheile unterliegen keinem Wechsel im gesunden Zustande und sie kann deshalb nicht mehr als ein Gemenge ungleichartiger Stoffe angesehen werden.

Die Beständigkeit ihrer Zusammensetzung und ihrer Eigenschaften läßt mit Sicherheit den Schluß zu, daß das Organ in welchem sie gebildet und von dem sie secernirt wird, nicht wie die Nieren, wie ein Filter wirkt, durch welches Materien aller Art, insofern sie löslich sind, von dem Blute abgeschieden werden, sondern daß das Organ der Gallenbildung auf das Zusammentreten der ihm zugeführten Stoffe zu Galle einen ganz bestimmten Einfluß ausübt, dieses Zusammentreten also bedingt, was nichts anderes sagen will, als daß durch die Thätigkeit dieses Organs Zersetzungen oder Verbindungen bewirkt werden können.

Man hat die Meinung ausgesprochen, daß die aus der Galle dargestellte Gallensäure verschieden sey von der organischen Verbindung, welche mit Natron die Galle bildet; weil die natürliche Galle durch Essigsäure nicht gefällt werde, während das Natronsalz der daraus dargestellten Gallensäure mit Essigsäure sich trübt und einen Niederschlag giebt.

Dieses Verhalten kann nicht anders sein, es erklärt sich leicht wenn man sich erinnert, daß die Gallensäure von dem Augenblick an, wo sie von dem Natron getrennt in Berührung mit Wasser kommt, eine Veränderung erfährt, welche darin besteht, daß sie in Taurin und Cholidinsäure zerfällt.

Alle Gallensäure kürzere oder längere Zeit aufbewahrt, hinterläßt, so oft man sie auch in Alkohol löst, stets bei Wiederauflösung in demselben einen Rückstand von Taurin und wird demzufolge stets mit Cholidinsäure verunreinigt, die in dem Natronsalze durch Essigsäure gefällt wird. Der entstehende Niederschlag ist reine Cholidinsäure und keine Gallensäure.