XIV.

Ueber die Galle.

Von

BERZELIUS.

(Im Auszuge aus dessen *Lehrb. d. Chemie. Bd. IX, p. 247.*)

Nachdem wir auf diese Weise, sagt der Verf. mit Beziehung auf Demarcay's Untersuchungen über die Galle (*d. J. 15, 193*), innerhalb eines Zeitraums von mehr als 30 Jahren hinsichtlich des Hauptbegriffs von der Natur der Galle in einem Zirkel gegangen sind, freilich nicht ohne bedeutende Vermehrung unserer Kenntnisse, stehen wir wieder auf demselben Punct, und ungeachtet aller der Erfahrungen, die wir durch die angeführten Arbeiten gewonnen haben, wäre es doch nicht möglich, ohne neue Untersuchungen einen nur einigermaassen richtigen Begriff von der Zusammensetzung der Galle zu geben. Ich werde sie nun abhandeln nach den Untersuchungen, die ich neuerlich in dieser Absicht mit der Ochsen-galle angestellt habe.

Wie erwähnt wurde, kann die Analyse der Galle auf zweierlei Art geschehen, nämlich durch Schwefelsäure oder durch Bleisalze; allein sie muss, damit so viel wie möglich Metamorphosen vermieden werden, mit andern, als den bis jetzt angewandten Vorsichtsmaassregeln angestellt werden.

1. *Analyse der Galle durch Schwefelsäure.* Die Ochsen-galle wird im Wasserbade oder im leeren Raum über Schwefelsäure verdunstet, indem zuletzt die Temperatur in dem leeren Raume auf $+100^{\circ}$ bis $+110^{\circ}$ steigen muss, damit die Masse so trocken wird, dass sie zu Pulver gerieben werden kann. Dann wird sie mit wasserfreiem Aether übergossen. Ist der Aether wasserhaltig, so nimmt die Galle das Wasser auf und fliesst zusammen. Der Aether zieht alles Fett aus, welches nicht mit Alkali zu Seife verbunden ist. Das mit Aether zwei bis drei Mal digerirte Pulver wird darauf in wasserfreiem Alkohol aufgelöst, welcher Schleim, Kochsalz und andere in Alkohol

unlösliche Salze und Thierstoffe zurücklässt, dagegen eine Verbindung des bittren Bestandtheils der Galle mit Alkali, ölsaures und margarinsaures Alkali, den Farbstoff der Galle in einer ähnlichen Verbindung, u. s. w., auflöst. Die erhaltene Lösung wird filtrirt und das Ungelöste zuerst mit wasserfreiem Alkohol gewaschen, der dann der filtrirten Lösung zugefügt wird, und darauf mit Alkohol von 0,85, welcher gewisse Stoffe daraus auflöst und der für sich genommen wird. Die Lösung in wasserfreiem Alkohol wird nun in kleinen Portionen und unter Umschütteln mit einer Lösung von Chlorbaryum in Wasser vermischt, so lange noch ein dunkelgrüner Niederschlag gebildet wird, den man abfiltrirt und mit Alkohol, der jedoch nicht wasserfrei zu sein braucht, abwäscht. Zu der filtrirten Lösung tropft man dann Barytwasser. Der Niederschlag, welcher dadurch gebildet wird, ist anfänglich dunkelgrau, färbt sich aber nach einigen Augenblicken grün. Das Barytwasser wird so lange zugesetzt, als die Lösung noch dadurch getrübt wird. Der Niederschlag wird bald nicht mehr grün, sondern erst braungelb und zuletzt nur gelblich, worauf die Lösung ihre Farbe grösstentheils verloren hat und sich nur noch in's Gelbe zieht. Der Niederschlag wird abfiltrirt und mit Alkohol von 0,84 ausgewaschen.

Der erste Niederschlag mit Chlorbaryum enthält den Stoff, welcher der Galle ihre grüne Farbe giebt, verbunden mit Baryterde. Ich nenne ihn *Biliverdin* (von *bilis* Galle und *verdire* grün werden). Der andere, oder der Niederschlag mit Barytwasser, enthält neben dem Biliverdin einen rothgelben Farbstoff, welchen ich *Bilifulvin* (von *bilis* Galle und *fulvus* rothgelb) nenne, einen extractähnlichen Stoff und einen eigenthümlichen, stickstoffhaltigen Thierstoff, auf welche ich weiter unten zurückkommen werde.

Die spirituöse Flüssigkeit enthält nun freie Baryterde, die mit Kohlensäuregas ausgefällt wird, wobei die gefällte kohlensaure Baryterde noch ein wenig von der Farbe der Flüssigkeit mitnimmt. Die Flüssigkeit wird filtrirt und zur Trockne verdunstet, was man im luftleeren Raume beendet, so dass die Masse so trocken wird, dass sie springt und hart wird. Dann wird sie wieder in wasserfreiem Alkohol aufgelöst, welcher neu gebildetes Kochsalz und Chlorbaryum zurücklässt. Die

Lösung wird filtrirt und darauf mit Schwefelsäure, vorher mit der Hälfte ihres Gewichts Wasser und darauf mit Alkohol verdünnt, vermischt. Die Säure wird in kleinen Mengen nach einander zugesetzt, so lange sie noch eine in der Flüssigkeit aufgelöste Basis (Natron, Baryterde, Ammoniak als schwefelsaures Salz) fällt. Wenn in der geklärten Flüssigkeit ein paar Tropfen Säure keine Trübung oder keinen Absatz auf der inneren Seite des Glases nach ein paar Stunden mehr bewirken, wird die Flüssigkeit von dem gefällten Salze abfiltrirt, dieses mit wasserfreiem Alkohol abgewaschen, das Durchgegangene in eine Retorte gebracht, mit frisch gefälltem, wohl ausgewaschenem und noch feuchtem kohlen sauren Bleioxyd vermischt, und, nach Anfügung einer tubulirten Retorte, deren Tubulus nicht vollkommen verschlossen wird, destillirt. Das kohlen saure Bleioxyd verbindet sich mit der Schwefelsäure, zum Theil auch mit den fetten Säuren. Wenn der Alkohol grösstentheils übergegangen ist, wird die Destillation unterbrochen. Die blassgelbe Flüssigkeit wird von dem Bleiniederschlag abfiltrirt. Sie enthält jetzt Bleioxyd aufgelöst, welches mit Schwefelwasserstoff gefällt wird. Das gefällte Schwefelblei wird abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen und die Flüssigkeit darauf im Wasserbade zur Trockne verdunstet.

Man bekommt nun eine gelbliche, klare, in trockner Gestalt gesprungene Masse, die am besten im luftleeren Raume bis $+100^{\circ}$ bis $+110^{\circ}$ erhitzt wird, wobei sie unter Aufblähen ihr rückständiges Wasser verliert und dann eine weisse, blasige und aufgeschwollene Masse zurücklässt, die man schnell pulverisirt und mit ein wenig wasserfreiem Aether behandelt, der in kleinen Portionen zu wiederholten Malen aufgegossen und nach eine Weile fortgesetzter Einwirkung wieder abgegossen wird. Der Aether zieht jetzt die freigemachten fetten Säuren aus und ein wenig von einem Bestandtheile in der Masse, dessen weiter unten näher erwähnt ist. Das zurückgebliebene Pulver wird im leeren Raume über Schwefelsäure von anhängendem Aether befreit, worauf es den bittren elektronegativen Bestandtheil der Galle darstellt, so rein, wie er erhalten werden kann. Dieser Bestandtheil ist es, welchen ich in meiner älteren Analyse Gallenstoff nannte, der aber damals zugleich Baryterde enthielt.

Er hat folgende Eigenschaften: Er ist geruchlos, schmeckt bitter wie Galle, kann bedeutend über $+ 100^{\circ}$ erhitzt werden, ohne andere Veränderungen zu zeigen, als ein wenig Aufblähen, wenn etwas Wasser darin zurückgeblieben ist. Bei stärkerer Erhitzung wird er braun, bläht sich auf, wird halbflüssig, entzündet sich und brennt mit russender, harzähnlicher Flamme, wobei eine aufgeschwollene Kohle zurückbleibt, die dann ohne Rückstand verbrennt. Bei der trocknen Destillation liefert er ammoniakalische Producte. In der Luft zieht er Feuchtigkeit an und backt zusammen, ohne zu zerfließen. In Wasser und Alkohol löst er sich leicht und nach allen Verhältnissen; beim Verdunsten dieser Lösungen bleibt er blassgelb und durchsichtig zurück und bekommt Sprünge beim Trocknen. Bisweilen habe ich ihn fast farblos erhalten. Er ist unlöslich in Aether, röthet Lakmuspapier. Wenn seine Lösung in Wasser erhitzt wird, so opalisirt sie, und erhitzt man die opalisirende Flüssigkeit, so wird sie noch trüber, ohne dass etwas niederschlägt oder abgeschieden wird. Beim Erkalten wird sie wieder weniger trübe. Nach Verlauf von ein paar Wochen hat sie einen geringen weissen Niederschlag abgesetzt, welcher dicht am Boden liegt, ohne jedoch sich zu klären. Er verbindet sich mit Salzbasen und treibt Kohlensäure aus. Er giebt, wenn kohlensaure Basen angewandt werden, lösliche Salze mit Alkalien, Erden und Metalloxyden, die alle bitter schmecken, nach dem Eintrocknen extractähnlich werden und von wasserfreiem Alkohol, aber nicht von Aether, aufgelöst werden. Das Silberoxydsalz schmeckt zugleich nach Galle und nach einem Silbersalz, es wird beim Verdunsten, auch im luftleeren Raum, purpurfarben und am Ende beinahe schwarz. Wasser löst es mit Purpurfarbe und Zurücklassung einer dunkelbraunen Substanz auf. Alkohol löst es mit grösserem Rückstand auf und die Lösung ist blassgelb, schmeckt aber nach Silber. — Die Verbindungen mit Alkalien werden aus ihrer Lösung in Wasser durch die Hydrate oder Carbonate der Basen, wenn man diese in hinreichender Menge darin auflöst, gefällt. Die Flüssigkeit enthält dann nichts mehr von der Galle aufgelöst. Das Abgeschiedene bildet einen dicken Syrup.

Bei einer flüchtigen Beurtheilung sieht es also aus, als wäre dieser Bestandtheil eine eigenthümliche schwache Säure, die in

der Galle mit Alkali gesättigt wäre, und als mache also dieses Salz einen charakteristischen Bestandtheil der Galle aus. Aber das Verhältniss ist nicht so einfach, wie es aussieht.

Wenn dieser Körper, in Wasser aufgelöst, mit feingeschlämmtem Bleioxyd, welches man allmählig in kleinen Portionen zusetzt, digerirt wird, so backt das Oxyd innerhalb weniger Augenblicke zu einer pflasterähnlichen Masse zusammen, die das Meiste von dem hinzugemischtem Oxyde vor aller weiteren Einwirkung schützt. Man fährt mit dem Zusetzen des Bleioxyds und dem Digeriren fort, so lange eine pflasterähnliche Masse gebildet wird, filtrirt dann, verdunstet die klare, schwach gelbliche Lösung im Wasserbade zur Trockne und giesst, wenn sie sehr trocken geworden und gesprungen ist, wasserfreien Alkohol darauf, welcher sie auflöst mit Zurücklassung eines sehr geringen weissen oder gelbweissen, bleihaltigen Rückstandes, den man abfiltrirt, aber nicht mit neuem Alkohol abwäscht, weil er darin nicht ganz unlöslich ist. Jetzt hat man eine Lösung in Alkohol, die sich sehr wenig in's Gelbe zieht und welche, wenn von dem bleihaltigen Rückstand nichts mit in die Lösung übergegangen ist, weder Bleioxyd noch eine andere Basis enthält, wenn sie durch Schwefelwasserstoff nicht gefärbt und durch Schwefelsäure nicht getrübt wird. Gewöhnlich scheidet aber Schwefelwasserstoff eine Spur Blei ab; ist aber der Versuch mit aller Sorgfalt gemacht, so findet diess nicht statt. Diese Lösung schmeckt bitter wie Galle, verändert die Farbe von Lakmuspapier nicht, auch dann nicht, wenn das Papier nach dem Wegdunsten des Alkohols mit Wasser befeuchtet wird. Sie ist also völlig neutral. Enthielt sie aber eine Spur von Blei, so bemerkt man nach dessen Abscheidung eine Spur von saurer Reaction auf Lakmuspapier. Im luftleeren Raume über Schwefelsäure verdunstet, lässt sie einen klaren, durchscheinenden, in kleinerer Masse fast ganz farblosen Körper.

Dieser Körper, welchen ich *Bilin* (von *bilis* Galle) nenne, hat folgende Eigenschaften: Er bildet eine klare, schwach gelbliche oder farblose weiche Masse, ist ohne Geruch und von bittrem Geschmack, welcher auf der Spitze der Zunge schwächer als auf der Wurzel der Zunge und hinten im Schlunde bemerkt wird, und welcher in dieser Beziehung an den süsslich bittren Stoff aus *Abrus precatorius* (Bd. VI. pag.

445) erinnert. Der Geschmack hat zugleich etwas unbestimmt Süssliches, was aber von verschiedenen Personen ungleich beurtheilt wird, und bisweilen habe ich den Geschmack ein und derselben Probe an einem Tage nur bitter und an dem andern Tage zugleich süsslich gefunden. In einer Temperatur etwas über $+ 100^{\circ}$ bläht er sich auf in derselben Art, wie ich vorhin von dem mit Bleioxyd nicht behandelten Gallenstoff erwähnt habe, und er verhält sich diesem beim Glühen und bei der trocknen Destillation gleich. In Wasser ist er nach allen Verhältnissen löslich, und seine syrupdicke Lösung kann in allen Verhältnissen ohne Fällung mit Wasser vermischt werden. Wird die Lösung im Wasserbade verdunstet, so riecht sie nach starker Concentrirung nach gekochtem Leim, aber nicht im Geringsten nach Galle. Das Bilin ist nach allen Verhältnissen löslich in Alkohol, aber unlöslich in Aether, und wird durch diesen aus seiner Lösung in Alkohol in Gestalt eines Magma's gefällt. Es ist identisch mit Gmelin's Gallenzucker, aber unter keiner Bedingung hat es die Eigenschaft, irgend etwas Krystallinisches zu bilden, was in Gmelin's Versuchen dem eingemischten essigsauren Natron angehört. Gmelin erhielt es durch Ausfällung der Galle mit Bleiessig, wobei die unorganischen Säuren mit dem Bleioxyd ausgefällt wurden und alle Basen mit Essigsäure verbunden in der Flüssigkeit zurückblieben, die nach Behandlung mit Schwefelwasserstoff und Verdunstung bis zur Vertreibung der Essigsäure ein Gemisch von diesen Salzen mit Bilin, aber auch dieses in einem veränderten Zustande zurückliess.

Das Bilin besitzt eine so grosse Neigung metamorphosirt zu werden und einen sauren Körper zu bilden, dass schon dasjenige, welches nach Verdunstung des Alkohols im luftleeren Raum zurückbleibt, auf Lakmuspapier sauer reagirt, und nach Auflösung in Wasser mit Bleiessig oder mit ein wenig freiem Bleioxyd eine geringe Portion von der vorhin bemerkten pflasterähnlichen Verbindung liefert, was in noch viel höherem Grade geschieht, wenn seine Lösung in Wasser im Wasserbade verdunstet wird, so dass ich daran zweifle, ob überhaupt dasselbe in fester Gestalt völlig unverändert erhalten werden kann.

Seine Auflösung in Wasser wird nicht durch Säuren gefällt, selbst nicht durch Eichengerbsäure, auch nicht durch Chlorgas, wie lange dieses auch durch dieselbe geleitet wird.

nicht durch Alkalien, Erd- und Metallsalze. Wird sie aber mit vielem Alkalihydrat oder kohlen saurem Alkali vermischt, so scheidet sich eine in der alkalischen Flüssigkeit unlösliche, halbflüssige Verbindung von Alkali mit Bilin ab, die darauf in wasserfreiem Alkohol löslich ist. Daraus folgt also, dass das Bilin zu Basen und Oxyden im Allgemeinen Verwandtschaft hat, dass aber durch die Löslichkeit der Verbindungen in Wasser die Reactionen ausbleiben.

Die Neigung des Bilins metamorphosirt zu werden wird ausserordentlich durch Säuren beschleunigt, wenn ihre Wirkung zugleich durch Wärme unterstützt wird. Die Mineralsäuren übertreffen in dieser Beziehung die Pflanzensäuren bedeutend. Die ersteren metamorphosiren das Bilin vollständig, so dass nichts unverändert übrig bleibt. Die letzteren bewirken nur eine unvollständige Metamorphose, die jedoch viel weiter geht als die, welche nur Wasser und Wärme hervorbringen. Die Mineralsäuren fällen die Producte der Metamorphose grösstentheils aus, die Pflanzensäuren halten sie aufgelöst oder sie verhindern wenigstens nicht ihre Löslichkeit in der Flüssigkeit. Bei dieser Metamorphose zerfällt das Bilin in mehrere Körper.

Wird das Bilin in einer etwas verdünnten Salzsäure aufgelöst und damit eine Weile digerirt, so fällt allmählig ein gelber ölartiger Körper nieder, von dem aus der Flüssigkeit mehr abgeschieden wird, wenn man sie erkalten lässt. Dieses erste Product ist die Folge einer noch unvollendeten Metamorphose; es enthält Bilin chemisch verbunden mit einem der Producte der Metamorphose, welches gerade der saure Körper ist, der in der vorhin erwähnten pflasterähnlichen Bleiverbindung enthalten ist und zu dessen Beschreibung wir weiter unten wieder zurückkommen werden. Setzt man die Digestion mit der Säure fort, so verändert sich allmählig auch dieser, und die Probe, dass die Metamorphose beendet ist, besteht darin, dass, nach dem Abgiessen der sauren Flüssigkeit und Abspülen des abgesetzten Körpers mit ein wenig kaltem Wasser, lauwarmes Wasser nichts auszieht, was die abgegossene Säure trübt, wenn es dazu gemischt wird. Wenn diess der Fall ist, giesst man die Säure wieder darauf und setzt die Digestion fort, bis diess nicht mehr stattfindet. Man lässt die Flüssigkeit erkalten, giesst sie dann ab, spült den abgesetzten harzähnlichen Stoff mit Wasser

ab, was zu der sauren Flüssigkeit gegossen wird, und behandelt den Rückstand noch einige Male mit warmem Wasser und giesst diess ebenfalls zu der sauren Flüssigkeit, die dann im Wasserbade bis zur Trockne verdunstet wird. Dieser Rückstand wird ein paar Mal mit Wasser ausgekocht. Die dann im Wasserbade bis zur Trockne verdunstete Lösung lässt eine gelbliche Salzmasse zurück, aus welcher Alkohol von 0,84 Salmiak auflöst, unter Zurücklassung eines weissen Körpers in kleinen Krystallen, die dann in Wasser auflöslich sind und daraus ziemlich leicht wieder regelmässig angeschossen erhalten werden. Dieser Körper ist Taurin, welches weiter unten besonders beschrieben werden soll, da es für die Entwicklung der Zusammensetzung der Galle ohne weiteren Einfluss ist. Die Flüssigkeit hat also 2 Producte der Metamorphose des Bilins enthalten, nämlich Taurin und das Ammoniak des Salmiaks.

Der harzähnliche Körper enthält drei andere, ohne deren genauere Kenntniss wir nicht zu einem richtigen Begriff von der Natur der Galle gelangen können. Man behandelt ihn mit kaltem Alkohol von 0,84, so lange sich darin noch etwas auflöst. Dabei bleibt ein zusammengebackener harzähnlicher Körper ungelöst zurück, welchen ich *Dyslysin* (von *δυσ* schwer und *λύσις* Lösung) nennen will.

Es löst sich schwierig in kochendem Alkohol, auch wenn er wasserfrei ist. Der Alkohol trübt sich beim Erkalten, setzt langsam, ohne sich zu klären, einen weissen erdigen Niederschlag ab und lässt nach der freiwilligen Verdunstung einen weissen erdigen Körper zurück, der in Lösungen von kohlen-sauren Alkalien unlöslich ist.

Die Lösung in Alkohol enthält zwei harzähnliche Säuren, die schwierig von einander vollständig zu trennen sind. Wird sie mit ein wenig kaustischem Ammoniak und darauf mit Chlorbaryum versetzt, so entsteht ein Niederschlag von dem Barytsalz der einen Säure, welche in Alkohol schwer löslich ist, während das Barytsalz der andern Säure darin löslich ist; aber sowohl die Lösung als der Niederschlag enthalten Einmischungen von dem Barytsalz der andern Säure. Ich führe es nur als eine Reaction an, durch welche man sich schnell überzeugen kann, dass man es mit mehr als einem Körper zu thun habe. Die Säure des in Alkohol löslichen Salzes will ich *Fellinsäure* (von *fel*, *fellis* Galle), *Acidum fellicum*, nennen,

und die Säure des unlöslichen Salzes *Cholinsäure* (von $\chiολή$, Galle), *Acidum cholinicum* *).

Am besten scheidet man die Säuren auf die Weise, dass man ihre Lösung in Alkohol mit einem mehrfachen Volumen Wasser vermischt und einige Stunden in Ruhe lässt, während welcher sich viel von dem Aufgelösten daraus absetzt, ohne jedoch klar zu werden. Die trübe Flüssigkeit wird dann abgegossen und verdunstet. Sie enthält viel Fellinsäure und weniger Cholinsäure aufgelöst. Der Niederschlag, welcher etwas zusammenbackt, enthält mehr Cholinsäure. Er wird mit in Wasser aufgelöstem kohlensauren Ammoniak übergossen, worin sich die Fellinsäure auflöst, während ein saures Ammoniaksalz der Cholinsäure in aufgequollenen Flocken, ähnlich dem aufgeweichten Leim oder dem in Wasser aufgeweichten coagulirten Albumin, zurückbleibt. — Auf gleiche Weise wird der Rückstand behandelt, welcher nach der Verdunstung der mit Wasser vermischten Alkohollösung, bis davon nur noch wenig übrig ist, zurückbleibt. Die abgesetzte Masse ist geschmolzen und verträgt eine fernere Einwirkung des kohlensauren Ammoniaks.

Man kann auch die Alkohollösung beider Säuren mit kautistischem Ammoniak und wenig Wasser vermischen und dann verdunsten; dann setzt sich das cholinsäure Ammoniak während der Verdunstung in einem Kuchen ab, und das fellinsäure Ammoniak bleibt in der Lösung. Der gefällte Kuchen wird zu Pulver gerieben und ferner mit kohlensaurem Ammoniak behandelt, um Fellinsäure daraus auszuziehen.

Die Lösung des fellinsäuren Ammoniaks in Wasser wird im Wasserbade zur Trockne verdunstet. Es bleibt eine gelbe, durchscheinende, harte, bittere Masse zurück, die man einige Stunden in Wasser einweicht, ohne sie umzurühren, wobei sie allmählig erweicht und unter Zurücklassung von weissem, aufgequollenem sauren cholinsäuren Ammoniak aufgelöst wird, welches letztere, wenn man umrührte, sich damit zu einer Milch vermischen würde, die durch ein Filter geht, ohne sich zu klären. Die filtrirte Lösung enthält nun sehr wenig Cholinsäure.

Die *Fellinsäure* erhält man durch Fällern der Lösung mit Salzsäure. Sie scheidet sich dann in weissen Flocken ab, die,

*) Zum Unterschied von Cholsäure, *acidum cholicum*.

wenn sie Bilin oder Fett enthalten, sich allmählig sammeln und zu einem gelben Körper zusammenhaften, welcher fest an dem Glase haftet und trocken hart ist. Im völlig reinen Zustande backt er nicht zusammen, sondern er stellt einen schneeweissen flockigen Niederschlag dar, der sich beim Austrocknen weiss und erdig erhält. Die letzten Portionen von Bilin hängen ihm hartnäckig an und werden am besten durch langes Waschen entfernt, indem das Wasser die Bilifellinsäure in weit grösserem Verhältnisse auszieht, als die Fellinsäure. Sie lässt sich leicht pulverisiren, ist geruchlos und schmeckt bitter. Sie schmilzt über $+ 100^{\circ}$ zu einer klaren Masse, die viel Wasser ausgiebt und nach dem Erkalten hart, farblos und durchscheinend ist. Sie bläht sich bei stärkerer Erhitzung auf, entzündet sich und verbrennt wie ein Harz, mit Zurücklassung einer aufgeschwollenen Kohle, die ohne Rückstand verbrennt. Mit Wasser gekocht, schmilzt sie darin zu einer klaren, weissen Masse und löst sich in einer gewissen Quantität in dem Wasser auf, welches nach dem Erkalten trübe ist, ohne etwas abzusetzen, und nach dem Verdunsten die Säure in klaren Tropfen auf dem Gefäss zurücklässt. — Die Lösung in Wasser röthet Lakmuspapier und schmeckt schwach bitter. In Alkohol, auch in verdünntem, ist sie leicht löslich, die Lösung röthet das Lakmuspapier stark und schmeckt rein bitter wie Galle. Beim freiwilligen Verdunsten setzt sie die Säure in Tropfenform ab. Auch von Aether wird sie aufgelöst und zwar mehr als von Wasser, aber weniger als von Alkohol. Beim Verdunsten setzt sie der Aether ebenfalls in Tropfen ab. Auf einem flachen Gefäss schlägt sich durch die Kälte, welche die Verdunstung bewirkt, Wasser darin nieder, und die Masse wird dann zu einem weissen Magma, welches endlich eintrocknet und durchscheinend wird. Die Fellinsäure bildet mit Alkalien in Wasser und Alkohol lösliche, in Aether aber unlösliche Salze, die durch einen Ueberschuss von kaustischem oder kohlen-saurem Alkali gefällt werden, ohne dass in der Flüssigkeit etwas zurückbleibt. Das Abgeschiedene ist pflasterförmig. Diese Salze schmecken bitter wie die Galle selbst, ohne etwas Süssliches. Wird eine Lösung von fellinsaurem Alkali in Wasser mit Chlorbaryum vermischt, so bekommt man einen weissen Niederschlag von fellinsaurem Baryt, der bald zusammenbackt

zu einer pflasterähnlichen Masse, die in heissem Wasser schmilzt und durchscheinend wird. Sie wird von kochendem Wasser nicht so unbedeutend aufgelöst und setzt sich daraus während der Verdunstung in Tropfen ab. In Alkohol ist sie leicht löslich und scheidet sich daraus beim Verdunsten in Tropfen ab. Das Bleisalz verhält sich wie das Barytsalz. Die Zusammensetzung und übrigen Eigenschaften dieser Säure bleiben noch zu erforschen übrig.

Die *Cholinsäure* wird erhalten, wenn man die vorhin erwähnte Ammoniakverbindung mit verdünnter Salzsäure behandelt, wobei sie zerfällt und getheilt wird in weisse, leichte Flocken, die in der Flüssigkeit nicht zusammenbacken, die aber auf einem Filter, nach dem Waschen, während des Trocknens zu einer braunen, spröden und leicht pulverisirbaren Masse zusammengehen. Sie ist leicht schmelzbar und sammelt sich schon in warmem Wasser in einem Klumpen. Sie ist darin nicht löslich, denn auch die geringste Portion von ihren gefällten Flocken verschwindet nicht im Wasser, wenn sie damit erhitzt wird, sondern sammelt sich am Rande der Flüssigkeit zu einem Klumpen. In Alkohol ist sie leicht löslich. Auch ist sie in Aether bis zu einem gewissen Grade auflöslich. Kohlensäure Alkalien geben damit aufgequollene Verbindungen, die aufgeweichtem Leim im Ansehen ähnlich sind, von Wasser höchst unbedeutend gelöst werden, welches aber beim Zusatz von Salzsäure doch einen sichtbaren Niederschlag giebt; aber von Alkohol werden sie leicht aufgelöst. Auch kaustisches Alkali wirkt in Wasser wenig auf die Cholinsäure in zusammengeschmolzener Masse. Man kann sie darüber abdunsten, ohne eine Verbindung hervorzubringen. Setzt man aber kaustisches Alkali zu der in Alkohol aufgelösten Säure, so bekommt man eine in Alkohol und Wasser lösliche Verbindung. Das Barytsalz bildet einen nicht zusammenbackenden Niederschlag, wenn eine Lösung von cholinsaurem Alkali in Alkohol mit Chlorbaryum vermischt wird. Die übrigen Eigenschaften dieser schwachen Säure sind noch nicht untersucht worden.

Die Producte der Metamorphose des Bilins sind also: Ammoniak, Taurin, Fellinsäure, Cholinsäure und Dyslysin. Ob diese immer in derselben relativen Menge gebildet werden, oder ob eine länger fortgesetzte Einwirkung von verdünnten Säuren

das eine von den drei zuletzt genannten in die anderen verwandelt, ist nicht untersucht, aber es ist möglich.

Wir kommen nun wieder auf die pflasterähnliche Bleiverbindung zurück, welche sich bei der Abscheidung des Bilins abgesetzt hat. Sie wird durch Waschen mit reinem Wasser von Bilin befreit und darauf in gelinder Digestion mit kohlen-saurem Alkali zersetzt, wozu auch wohl kohlen-saures Ammoniak angewandt werden kann. Der elektronegative Körper wird von dem Alkali aufgelöst und kohlen-saures Bleioxyd neben dem mechanisch eingeschlossenen Bleioxyd abgeschieden. Die Lösung wird filtrirt; sie ist dunkelgelb, schmeckt bitter, ganz wie Galle, wenn das Alkali nicht zu sehr vorherrscht, und riecht in der Wärme wie Galle. Sie wird aus einer concentrirten Lösung durch verdünnte Schwefelsäure gefällt, die man so lange zusetzt, als noch ein Niederschlag erfolgt. Der saure Körper ist in reinem Wasser löslich, er wird aber durch Säuren daraus gefällt, so dass viel mehr Schwefelsäure zugesetzt werden muss, als zur Sättigung des Alkali's erforderlich ist. Das Gefällte ist eine weiche, pflasterähnliche Masse, von der die Säure noch eine kleine Portion aufgelöst enthält, die aber daraus nicht durch Concentrirung der Säure erhalten werden kann, weil man dann nur die Producte der Metamorphose des Bilins erhält.

Der pflasterähnliche Niederschlag wird mit Schwefelsäure von derselben Concentration, wie die der sauren Flüssigkeit, gewaschen, um jeden Gehalt an schwefelsaurem Alkali wegzunehmen, und in der Säure zu einem zusammenhängenden Klumpen zusammengeknetet, den man dann auf der Oberfläche in wenigem Wasser schnell abspült (was auch wohl entbehrt werden kann, denn das Wasser löst ihn auf) und darauf in reinen Aether bringt, der in einiger Menge angewandt wird.

Man kann ihn, wenn man will, vorher noch einer Operation unterwerfen, nämlich in Wasser auflösen, was in der Kälte langsam, aber in der Wärme leicht geschieht, und kohlen-saures Bleioxyd zumischen, wodurch schwefelsaures Bleioxyd nicht nur von der anhängenden, sondern auch von der damit chemisch verbundenen Schwefelsäure niederfällt, was man abfiltrirt, und darauf das aufgelöste Bleioxyd mit Schwefelwasserstoff ausfällen, wobei sich jedoch das Schwefelblei schwierig abscheidet,

so dass es besser ist, die Operation nach der Lösung in Alkohol vorzunehmen, wo diess nicht stattfindet; das Schwefelblei wird abfiltrirt und die Lösung im Wasserbade zur Trockne verdunstet. Man bekommt dann eine extractähnliche Masse, die bitter schmeckt, Lakmuspapier röthet und identisch ist mit (Thénard's *Picromel* und mit Demarçay's *Acide choléique**), die man dann mit Aether behandelt. Aber dieses ist doch ein unnöthiger Umweg.

Bei der Einwirkung des Aethers darauf sieht man sie sich auf der Oberfläche verändern; der Aether bekommt einen schwachen Stich in's Gelbe und es bildet sich ein dickes Liquidum, welches allmählig auf den Boden des Gefässes abfließt und in welches sie nach 24 Stunden ganz verwandelt wird. Man behandelt sie mit neuen, aber kleineren Portionen Aether, um alles, was sich in Aether löst, davon zu entfernen.

Der Aether wird abdestillirt; er lässt ein dickes rothbraunes Magma zurück, welches leicht löslich in Alkohol ist, von Wasser aber weiss und pflasterförmig wird, wobei das Wasser zwar eine geringe Portion auflöst, aber keinen bittren Geschmack dadurch bekommt. Wird es mit kohlensaurem Ammoniak behandelt, so erhält man, wie bereits erwähnt, fellinsaures und chollinsaures Ammoniak.

Die mit Aether behandelte syrupdicke Flüssigkeit mischt sich mit Wasser in allen Verhältnissen, schmeckt rein bitter wie Galle, wenn die Säure vorher davon abgeschieden worden war, aber im entgegengesetzten Fall zugleich auch sauer. Beim Filtriren bleibt eine geringe Menge einer dunklen, pulverförmigen, noch nicht untersuchten Substanz zurück, die vielleicht Dyslysin ist.

Enthielt sie freie Schwefelsäure, so wird jetzt kohlensaures Bleioxyd zugesetzt, um diese so schnell und vollständig als möglich wegzunehmen. Darauf wird sie mit geschlammtem Bleioxyd digerirt, mit dem sie auf's Neue eine pflasterähnliche Verbindung bildet und Bilin in der Flüssigkeit aufgelöst zurücklässt. Der pflasterähnliche Niederschlag, der eben beschrie-

*) Diese enthalten jedoch zugleich Oelsäure und Margarinsäure, die, wenn sie nach der hier angeführten Methode bereitet wird, im Voraus abgeschieden worden sind.

benen Behandlung unterworfen, giebt wieder Fellinsäure und Cholinsäure an Aether und einen in Wasser löslichen Körper, welcher auf's Neue zerlegt werden kann in die pflasterähnliche Verbindung mit Bleioxyd und in Bilin, welches aufgelöst bleibt, und diess geht so lange fort als man es fortsetzen mag, bis am Ende fast alles in Bilin und Fellinsäure und Cholinsäure verwandelt worden ist; aber die Masse wird bei jedem Male bedeutend vermindert.

Die Erklärung dieses Verhaltens scheint zu sein, dass das Bilin und die Fellinsäure, vielleicht auch die Cholinsäure, sich in zwei Verhältnissen chemisch verbinden, von denen das eine, mit den Säuren am meisten gesättigte, entsteht, wenn die Verbindung mit einer Basis im Ueberschuss behandelt wird, womit sie in dieser relativen Proportion eine unlösliche Verbindung bilden. Ein Theil vom Bilin wird dann abgeschieden und in der Flüssigkeit aufgelöst, nebst einer geringen Portion vom basischen Bleisalz, welches Alkohol nach dem Eintrocknen abscheidet. Wird die Verbindung des Bilins mit den beiden Säuren dann von der Basis abgeschieden und mit Aether behandelt, so löst dieser eine Portion, vermuthlich die Hälfte, von den beiden Säuren auf und stellt die an Bilin reichere Verbindung wieder her, aus welcher der Aether nichts mehr von den beiden Säuren abzuscheiden vermag.

Diese beiden chemischen Verbindungen in ungleichen Portionen zwischen Bilin und Fellinsäure, so wie Cholinsäure (wenn anders die letztgenannte nicht blos mechanisch mitfolgt), können vermuthlich mit Basen verbunden werden, die an Bilin reichere zu neutralen Salzen, welche dann löslich sind in Wasser und, wie wir weiter unten sehen werden, wahrscheinlich in der Galle enthalten sind. Die letztere Verbindung dagegen dürfte immer durch Einwirkung von Reagentien hervorgebracht worden sein. Wenn diese Ansicht die richtige ist, so gehören diese Verbindungen zu derselben Art von complexen Säuren, wie die Indigo- und die Oenyl-Schwefelsäuren, von denen die Bilinverbindungen in so fern abweichen, dass ein Theil des Bilins durch Uebersättigung abgeschieden werden kann. So lange nicht die hierbei jedenfalls untergeordnete Rolle der Cholinsäure bestimmt bekannt ist, werde ich die mit den Säuren völlig gesättigte Bilinverbindung *Bilifellinsäure* nennen.

Nun bleibt die Frage übrig: sind diese Säuren auch wirklich in der Galle enthalten? Die vorhergehenden Versuche beweisen darüber nichts. Die Galle war abgedunstet, war mit Schwefelsäure behandelt u. s. w. Es ist leicht einzusehen, dass sie durch die analytische Behandlung der Galle durch Metamorphose entstanden sein können. Die Antwort dieser Fragen giebt die Analyse mit Bleisalzen.

2. *Analyse der Galle durch Bleisalze.* Die Galle, so wie sie aus einer frischen Gallenblase entleert ist, wird zur Abscheidung des Schleimes mit ein wenig verdünnter Essigsäure oder auch mit ihrem doppelten Volumen Alkohol vermischt. Das erstere Verfahren giebt ein reineres Resultat als das letztere, aber beide führen zu demselben Schluss. Die Lösung wird filtrirt und mit neutralem essigsauren Bleioxyd vermischt. In beiden Fällen wird ein hellgelber Niederschlag in geringer Menge erhalten, den man auf ein Filter nimmt, worauf er sich dunkler färbt und beim Waschen mit warmem Wasser grün wird und zusammenfällt, aber ohne zusammenzubacken. Nach Ausfällung des Schleims mit Alkohol ist der Niederschlag reichlicher und gemischer. Nach Anwendung der Essigsäure, von der jedoch nicht mehr angewandt werden darf, als eben zur Ausfällung des Schleims erforderlich ist, besteht er hauptsächlich aus Gallengrün, verbunden mit Bleioxyd, und aus wenig ölsaurem und margarinsaurem Bleioxyd. Die Flüssigkeit ist in beiden Fällen nur schwach gelb. Wird nun Bleiessig in dieselbe getropft, so lange noch etwas niederfällt, so bekommt man einen weissen Niederschlag, welcher nach einigen Augenblicken zu einer gelblichen, pflasterähnlichen Masse zusammenbackt, leicht erkennbar als dieselbe Verbindung, welche vorhin beschrieben worden ist. Sie enthält ausserdem basisch-salzsaures Bleioxyd und alle Säuren der Galle verbunden mit Bleioxyd im Ueberschuss.

In der Flüssigkeit bleibt Bilin zurück, welches durch Bleiessig nicht gefällt wird, selbst nicht beim Zusatz von kaustischem Ammoniak.

Der pflasterähnliche Niederschlag von Galle, welche nicht verdunstet worden ist, ist seiner Menge nach weit geringer, als von der, welche vorher zur Trockne eingedampft worden ist, und beträgt von verschiedenen Ochsegallen ungleich viel.

Wird er mit kohlensaurem Natron zersetzt, so bekommt man kohlensaures Bleioxyd und bilifellinsaures Natron, woraus Schwefelsäure die Bilifellinsäure fällt mit den Eigenschaften, welche ich vorhin erwähnt habe. Wird er mit Aether behandelt, so werden die beiden harzähnlichen Säuren ausgezogen und man erhält einen bittren Syrup von Bilifellinsäure mit Ueberschuss von Bilin, der leichtlöslich in Wasser ist, und, mit Bleioxyd digerirt, Bilin und pflasterähnliches bilifellinsaures Oxyd liefert.

Die Aetherlösung lässt beim Abdestilliren eine Masse zurück, die etwas verschieden von der ist, welche ich im Vorhergehenden beschrieben habe. Sie ist nämlich klebrig, wie venetianischer Terpentin. Schon Gmelin hat gezeigt, dass diess von einer Einmischung von fetten Säuren herrührt. Gmelin schied sie auf die Weise ab, dass er die Auflösung derselben in wenigem Alkohol mit Aether vermischte, der die Bilifellinsäure ausfällte; aber die Fellinsäure wird nicht durch Aether gefällt. Ich habe gefunden, dass, wenn zu der abdestillirten Aetherlösung, welche die Säuren noch aufgelöst enthält, eine Lösung von kohlensaurem Ammoniak gesetzt und damit mehrere Male, mit kleinen Zwischenräumen von Ruhe, umgeschüttelt wird, die Fellinsäure ganz und ein grosser Theil der Cholinsäure ausgezogen wird, und der oben auf schwimmende Aether enthält die fetten Säuren mit einer Portion der Cholinsäure, daher dann die Aetherlösung nach dem Verdunsten eine nach ranzigem Fett riechende weiche Masse zurücklässt, die an den Fingern klebt, aber nicht wie Fett aussieht.

Wird die nach der Abscheidung des Bilins erhaltene pflasterähnliche Bleiverbindung einer neuen Behandlung unterworfen, so sind die dann erhaltenen Producte frei von fetten Säuren.

Aus diesen Versuchen folgt also, dass die Galle Fellinsäure und Cholinsäure enthält, und dass die Metamorphose des Bilins schon in der Galle in dem Körper angefangen hat; aber sie scheint nach ungleichen Umständen und ungleichen Veranlassungen ungleich weit vorgeschritten zu sein. Vielleicht ist sie bisweilen ganz unterblieben und in anderen Fällen sehr weit vorgeschritten, bevor die Galle ausgeleert wird; denn ich habe Beispiele von Ochsen-galle gehabt, die wenig Augenblicke nach der Zumischung von Schwefelsäure und ohne Mitwirkung von

Wärme die Bilifellinsäure abgesetzt hatte. Man hat also keinen Grund zu vermuthen, das Bilin in der Galle stehe zu der vorhandenen Fellinsäure und Cholinsäure in einem nothwendigen und bestimmten chemischen Verhältnisse.

Wirkung von Säuren auf Galle. Nachdem wir nun den Einfluss der Säuren auf Bilin kennen gelernt haben, will ich ihre Wirkungen auf die Galle, im Ganzen genommen, anführen, welche in eine besondere Betrachtung gezogen zu werden verdienen. Ich habe erwähnt, dass alle Säuren Schleim aus der Galle fällen. Wenn dieser abgeschieden worden ist, so kann man jede beliebige Quantität von Schwefelsäure oder Salzsäure zur frischen Galle setzen, ohne dass sie etwas ausfallen. Wird das Alkoholextract der Galle mit Schwefelsäure, mit der 5 bis 6fachen Gewichtsmenge Wasser verdünnt, übergossen, so wird es davon vollständig aufgelöst und wird selbst nicht nach 48 Stunden trübe, es kann mit beliebig viel Wasser verdünnt werden, ohne sich zu trüben. Wenn aber die Lösung zum Digestiren hingestellt wird, so fängt sie bald an ein grünliches dickes Liquidum auf dem Boden abzusetzen, welches anfangs eine syrupdicke Flüssigkeit ist, bei fortgesetzter Digestion aber immer weniger flüssig wird. Lässt man nach ein paar Stunden die Flüssigkeit erkalten, so hat man eine auf der Oberfläche schwimmende zähe Masse, die in der Wärme flüssig war und abgeschäumt werden kann. Diess ist Gallenfett und besteht aus fetten Säuren, Fett und Cholesterin.

Was sich auf dem Boden abgesetzt hat, ist nun Bilifellinsäure und enthält zugleich eine chemische Verbindung von Schwefelsäure mit Bilin. Die Bildung dieses Körpers gründet sich darauf, dass das Bilin durch den gemeinschaftlichen Einfluss von Säure und Wärme in der Galle verändert wird, wobei Bilifellinsäure mit dem Minimum von Bilin gebildet wird, die in der sauren Flüssigkeit schwerlöslich ist und daher ausgefällt wird. Dieses ist nun Demarçay's *acide choléique*. Wird nun die Digestion darüber hinaus fortgesetzt, so zersetzt sich das Bilin, welches mit der Schwefelsäure verbunden ist, darauf das, was mit den harzartigen Säuren verbunden ist, und am Ende bleiben nur diese übrig. Es giebt kein Kennzeichen, woran man sehen könnte, ob der abgesetzte Körper nur aus Bilifellinsäure, oder ob er aus dieser mit einem Ueberschuss der harzartigen Säuren besteht. Man findet nur, dass

das, was sich im Anfange der Operation abgesetzt hat, flüssig ist, dann allmählig schwerflüssiger wird und am Ende nur weich ist; und nach diesem verschiedenen Zustande löst es sich nach dem Abgiessen der Mutterlauge immer weniger leicht in kaltem Wasser, aber gewöhnlich kann es völlig aufgelöst werden, auch nachdem es angefangen hat beim Erkalten fest zu werden. Auf diese Weise kann bei zwei verschiedenen Operationen niemals ein gleich zusammengesetztes Product erhalten werden. Man bekommt entweder ein Gemisch oder eine Verbindung von schwefelsaurem Bilin mit Bilifellinsäure, oder nur die letztgenannte, oder ein Gemisch von dieser mit freier Fellinsäure und Cholin-säure, oder endlich, wenn die Metamorphose vollendet ist, nur die letztgenannten und Dyslysin. Ausserdem sind hierin Gallengrün und fette Säuren eingemischt.

Der Niederschlag, welcher im Anfang der Operation erhalten wird, enthält ziemlich bedeutend Schwefelsäure. Ich habe versucht die Mutterlauge mit Wasser, dem Schwefelsäure zugemischt war, wegzuwaschen und darauf dieses mit Aether in kleinen Portionen nach einander, wodurch die freie Schwefelsäure ausgezogen wurde, und fand, wenn der wohl getrocknete Rückstand in Wasser aufgelöst und mit Chlorbaryum gefällt wurde, einen Gehalt von Schwefelsäure, der 5,8 Procent entsprach.

Wird die Galle mit Salzsäure behandelt, so enthält der erste Absatz Salzsäure, die auf gleiche Weise dargethan werden kann, wenn die Masse in Alkohol aufgelöst und mit kohlensaurem Bleioxyd gesättigt wird, worauf das Ungelöste ein Gemenge von Chlorblei mit überschüssigem kohlensaurem Bleioxyd enthält.

Man kann sich zur Bereitung des Bilins des Niederschlags bedienen, welcher aus der Galle durch Digestion mit verdünnter Schwefelsäure erhalten wird, wenn er mit Aether und darauf mit geschlämmtm Bleioxyd auf die im Vorhergehenden angeführte Weise behandelt wird. Das Gallengrün und die fetten Säuren werden theils von dem Aether weggenommen, theils bleiben sie in dem basischen bilifellinsauren Bleioxyd zurück.

Demarçay's *acide choléique*. Demarçay hat mit dieser sauren Masse, die er für eine eigenthümliche, selbstständige Säure hielt, eine umständliche Untersuchung vorgenommen, de-

ren Resultate ich nun anführen will. Er bereitete sie auf zweierlei Weise:

1. *Mit Schwefelsäure.* Das Alkoholextract der Galle wird in 100 Th. Wasser aufgelöst und mit 1 Th. Schwefelsäure, die mit 100 Th. Wasser verdünnt ist, vermischt, darauf die Flüssigkeit verdunstet, bis sich nach einigen Stunden Oeltropfen auf der Oberfläche zeigen, worauf man sie erkalten lässt. Das Oel oder Fett wird abgenommen, die saure Flüssigkeit von dem Absatz auf dem Boden abgegossen und diese bis auf $\frac{1}{4}$ ihres anfänglichen Volumens abgedunstet, worauf man sie wieder erkalten lässt. Das Abgesetzte wird zu dem ersteren gemischt, wiederholt mit wenig kaltem Wasser gewaschen, in Alkohol aufgelöst, die Schwefelsäure so genau wie möglich durch Barytwasser ausgefällt, die Flüssigkeit filtrirt, zur Syrupdicke concentrirt, dann mit wenig Aether behandelt, um fette Säuren wegzunehmen, und weiter eingetrocknet.

2. Das Alkoholextract der Galle wird in Wasser gelöst und mit neutralem essigsauren Bleioxyd gefällt, während die frei werdende Essigsäure von Zeit zu Zeit mit kaustischem Ammoniak gesättigt wird. Der pflasterähnliche Niederschlag wird gewaschen, mit Alkohol ausgekocht, welcher einen Theil auflöst und einen andern zurücklässt, worüber Demarçay anführt, dass der gelöste Theil ein saures Salz und der ungelöste ein basisches Salz sei. Die Lösung wird durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit, filtrirt, zur Syrupdicke verdunstet, mit Aether behandelt, um fette Säuren wegzunehmen, und darauf vollständig eingetrocknet, zuletzt unter der Luftpumpe in einem kurz vorher auf $+ 120^{\circ}$ erhitzten Sandbade, wobei die Masse sich ganz so wie reines Bilin zu einer blasigen Masse aufbläht.

Es ist klar, dass bei diesen Bereitungsmethoden niemals absolut dasselbe Product zweimal erhalten werden kann. Ich habe vorhin die Ursache angeführt, warum dieses bei Anwendung der Schwefelsäure zur Bereitung nicht geschehen kann. Bei der letzten Bereitungsart wäre es möglich, dass Bilifellinsäure erhalten wird; aber wenn diese dann mit Aether behandelt werden soll, um sie von fetten Säuren zu befreien, so werden auch unbestimmte Portionen von Fellinsäure und Cholinsäure ausgezogen, deren Quantitäten nach denen des Aethers variiren.

Demarçay beschreibt die so bereitete Säure folgender-

maassen: Sie ist eine gelbe, spröde, blasige Masse, leicht zu pulverisiren, ihr Staub reizt stark die Nase, ohne jedoch einen bestimmten Geruch zu haben. Sie schmeckt bitter und verträgt eine Temperatur bis $+200^{\circ}$, ohne zersetzt zu werden. Darüber bläht sie sich auf und wird zersetzt, wobei sie sich entzündet und mit leuchtender, russender Flamme brennt, mit Zurücklassung einer blasigen, ohne Rückstand verbrennbaren Kohle. In der Luft fällt sie von aufgenommenem Wasser zusammen und erweicht, ohne gelöst zu werden oder zu zerfließen. Sie ist bis zu einem gewissen Grade in Wasser löslich, so dass man das Gefäss, auf dem etwas davon haftet, rein spülen kann. Frisch aus der Galle gefällt, ist sie in Wasser viel leichtlöslicher; lässt man sie aber einige Tage aufgelöst stehen, so fällt sie in Tropfen nieder, wiewohl die Lösung dann noch bitter schmeckt. Von Alkohol wird sie in allen Verhältnissen aufgelöst, von Aether wenig oder nicht. Mit Basen bildet sie eigenthümliche, bitter schmeckende Salze, theils saure, theils neutrale, theils basische, von welchen die löslichen in trockner Gestalt extractähnlich sind. Aus diesen Salzen wird sie durch alle Säuren gefällt, selbst durch Essigsäure, welche sie nicht aus der Galle fällt.

Diese Beschreibung fällt ganz mit der der Bilifellinsäure zusammen, enthält aber einige Abweichungen, die zeigen, dass Demarçay es mit einer Bilifellinsäure zu thun hatte, die einen Ueberschuss von den harzartigen Säuren enthielt, weil die Bilifellinsäure nicht durch Essigsäure gefällt und mit Leichtigkeit von essigsaurem Kali und Natron aufgelöst wird, was schon Thénard fand. Ihre Eigenschaft, aus der Lösung in Wasser nach einigen Tagen wieder niederzufallen, zeigt eine fortschreitende Metamorphose. Dass sie von Aether verändert wird, ist vorhin gezeigt worden. Sie ist sowohl von Demarçay als auch von Dumas analysirt worden. Sie haben gefunden:

	Demarçay.	Dumas.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	63,707	63,5	42	63,7
Wasserstoff	8,821	9,3	72	8,9
Stickstoff	3,255	3,3	2	3,5
Sauerstoff	24,217	23,9	12	23,9.

Demarçay hat 4 mit einander übereinstimmende Analysen

gemacht. Diese Gleichheit in dem Resultat, wenn anders die Analysen mit den Producten verschiedener Operationen angestellt worden sind, worüber jedoch nichts angeführt wird, ist sehr wunderbar, da wir es mit einem so gemischten Körper zu thun haben, der bei verschiedenen Darstellungen so ungleich erhalten werden kann. Zuzufolge der Versuche von Demarçay ist das aus der Analyse hergeleitete Atomgewicht = 4960 und das aus der Analyse der Salze dieser Säure = 5012.

Das nach beendigter Metamorphose des Bilins der Galle durch Einwirkung von Säuren übrigbleibende harzähnliche Gemisch von Fellinsäure, Cholinsäure und Dyslysin hielt Demarçay für eine einzige Säure, die er *acide chololique* nannte. Sie ist sowohl von ihm als von Dumas analysirt worden:

	Demarçay.	Dumas.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	73,16	73,3	38	73,0
Wasserstoff	9,48	9,7	60	9,4
Sauerstoff	17,36	17,0	7	17,6.

Wenn diese drei Körper bei der Metamorphose des Bilins stets in gleicher relativer Menge hervorgebracht werden, so kann die Uebereinstimmung der Analysen von diesem mechanisch gemischten Producte erklärt werden. Demarçay versuchte die Sättigungscapacität davon zu bestimmen, aber er bekam niemals zwei gleiche Resultate, was nach dem Vorhin über diese Körper Angeführten leicht begreiflich ist.

Veränderung der Galle durch Kochen mit Alkali. Demarçay hat gezeigt, dass, wenn das Alkoholextract der Galle so lange mit kaustischem Kali gekocht wird, als sich noch Ammoniak daraus entwickelt, was wohl mehrere Tage fortgesetzt werden muss, indem man die Flüssigkeit so oft verdünnt, bis sie so concentrirt geworden, dass sie von dem Aufgelösten etwas abzusetzen anfängt, der ganze Bilingehalt in Cholsäure verwandelt werden kann, die dann mit dem Kali verbunden zurückbleibt. Man lässt die Masse sich dann so concentriren, dass das cholsaure Kali sich in einem Klumpen abscheidet, den man herausnimmt, in Wasser löst und mit Essigsäure fällt, wodurch die Cholsäure abgeschieden wird.

Aus den von Demarçay beschriebenen Versuchen sieht man deutlich ein, dass er theils Billifellinsäure, theils Fellinsäure vermischt mit Cholsäure erhalten hatte, wodurch es so schwer

wurde diese rein zu bekommen, und wiewohl Demarçay erklärt, dass er den ganzen Gehalt an bittrem Bestandtheil der Galle in Cholsäure verwandelt habe, so scheint es doch ziemlich klar zu sein, dass bereits gebildete Fellinsäure und Cholsäure sich nicht in dieselbe verwandeln lassen.

Ich liess eine Auflösung des Alkoholextracts in Wasser einige Stunden lang mit einer Lösung von kohlensaurem Kali kochen, verdünnte das Gemisch dabei von Zeit zu Zeit mit ein wenig Wasser, wenn es Bilinkali abzusetzen anfang, und liess es dann so concentrirt werden, dass sich dieses daraus abschied, worauf die farblose alkalische Flüssigkeit davon abgegossen, das Bilinkali in Wasser gelöst und mit Essigsäure gefällt wurde. Dabei bekam ich einen weissen, leichten, krystallinischen Niederschlag, den ich auf ein Filter nahm, mit Wasser abwusch und trocknete. Er stellte nun eine glänzende, aus feinen Krystallen zusammengewebte Masse dar, ganz so wie Gmelin die Cholsäure beschreibt.

Veränderung der Galle bei langer Aufbewahrung. Die Galle hat eine grosse Neigung zu faulen und stinkend zu werden. Diess wird durch den darin enthaltenen Schleim veranlasst, der die Veränderungen derselben katalytisch einzuleiten scheint, indem sie nach Abscheidung des Schleims nicht mehr stattfinden. Was hierbei entsteht, ist noch zu untersuchen.

In Apotheken wird zu medicinischem Behuf, durch Abdunstung der Ochsgengalle im Wasserbade, sogenannte *bilis bubula spissata* bereitet. Diese wird oft Jahre alt, bevor sie verbraucht wird, und erleidet während dessen eine langsam fortschreitende Metamorphose, die verschieden von der zu sein scheint, welche durch Säuren hervorgebracht wird. Ich habe eine solche Galle nach ungefähr 8monatlicher Aufbewahrung untersucht.

Sie war halbflüssig, wie ein dicker grünlichbrauner Syrup, roch unangenehm, aber gerade nicht faul, und entwickelte an einem in Salpetersäure getauchten Glasstab weisse Dämpfe. Sie wurde im Wasserbade stark eingetrocknet, zur Abscheidung von Fett mit Aether behandelt, darauf in Alkohol gelöst und diese Lösung zuerst mit Chlorbaryum und dann mit Barytwasser behandelt, auf die im Vorhergehenden angeführte Art. Sie schieden die färbenden Stoffe ab und liessen eine blassgelbe

Lösung zurück, von welcher der Alkohol abdestillirt wurde. Das Alkoholextract wurde in Wasser aufgelöst und mit Essigsäure gefällt, die eine reichliche, pflasterähnliche Masse lieferte. Die mit Essigsäure gefällte Flüssigkeit liess, zur Trockne verdunstet, noch eine Portion Bitter zurück, wiewohl sehr wenig im Verhältniss zu der angewandten Menge von Galle.

Der pflasterähnliche Niederschlag wurde in wenigem verdünntem kaustischen Ammoniak aufgelöst und damit zur Honigdicke verdunstet. Von einer kleinen Menge Wassers wurde der Rückstand klar aufgelöst, aber beim Verdünnen damit getrübt. Dann wurde die Flüssigkeit so weit verdünnt, dass ungefähr ihre 100fache Gewichtsmenge Wasser hinzugesetzt worden war, und gekocht, bis nur noch $\frac{1}{4}$ der Flüssigkeit übrig war. Während dessen entstand ein reichlicher weisser Niederschlag, welcher nicht zusammenbackte und beim Erkalten zu Boden sank. Die Flüssigkeit ging klar und gelblich durch und gab bei Wiederholung des Verdunstens und gleicher Behandlung nichts mehr von diesem Niederschlag.

Der weisse Niederschlag wurde in Ammoniak, in kleinem Ueberschuss zugesetzt, aufgelöst und die Lösung mit Chlorbaryum versetzt, welches einen weissen Niederschlag gab, der weder in der Kälte noch Wärme zusammenbackte und fast ganz unlöslich war in kochendem Wasser, womit er gewaschen wurde. Dieser Niederschlag wurde darauf kochend mit kohlensaurem Natron zersetzt, welches kohlensaure Baryterde ungelöst zurückliess, und aus der filtrirten Lösung fällte Salzsäure einen weissen flockigen, nicht zusammenbackenden Körper; ich nenne ihn

Cholansäure (Acidum cholanicum). Diese Säure hat folgende Eigenschaften: Sie ist nach dem Trocknen weiss, erdig, abfärbend, geruch- und geschmacklos, schmilzt erst bei einer bedeutend höheren Temperatur als $+ 100^{\circ}$ und giebt dabei ein wenig Wasser aus. Sie erstarrt zu einer klaren, farblosen, durchscheinenden Masse; brennt wie ein Harz; geht bei der trocknen Destillation über in Gestalt eines dicken Oels von brenzlichem Geruch, während in der Retorte ein wenig Kohle zurückbleibt. Das übergegangene Oel röthet Lakmuspapier, ein Theil davon erstarrt wieder. Mit Wasser gekocht, schmilzt sie darin nicht und löst sich in äusserst geringem Grade darin auf. Das Wasser trübt sich beim Erkalten, ohne sich zu klären,

und reagirt kaum merklich auf Lakmuspapier. Von Alkohol wird sie in der Kälte schwierig aufgelöst, in der Wärme aber leicht, worauf sich beim Erkalten einige krystallinische Theile absetzen. Während der auch sehr langsamen, freiwilligen Verdunstung setzt sich die Cholansäure in Gestalt einer farblosen, durchscheinenden, harzähnlichen Substanz ab. In Aether ist sie wenig löslich. Aus der Aetherlösung, in offener Luft verdunstet, setzt sie sich erdig ab; wird aber das Glas mit einer Glasscheibe bedeckt und geschieht die Verdunstung sehr langsam, so bleibt sie in Gestalt von kleinen Krystallen zurück.

Sie ist eine sehr schwache Säure, aber sie entwickelt Kohlensäure aus kohlensauren Alkalien und wird aufgelöst. Ihre Verbindungen mit Alkalien schmecken bitter, sind nach dem Verdunsten farblos, gummiähnlich, in Alkohol und Wasser leicht löslich. Wird kohlensaures Alkali in hinreichender Menge zu ihrer Auflösung gesetzt, so werden sie dadurch ganz ausgefällt, so dass in der alkalischen Flüssigkeit nichts zurück bleibt. Der Niederschlag bildet eine weiche zähe Masse. Das Ammoniaksalz wird beim Kochen mit Wasser zersetzt, so dass Säuren aus der filtrirten Flüssigkeit nichts mehr fallen. Aber die abgeschiedene Säure enthält ein wenig Ammoniak. Ihr Barytsalz ist erdig, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol von 0,84. Wird es mit diesem angerührt und Kohlensäuregas durch das Gemisch geleitet, so bekommt man abgeschiedenen kohlensauren Baryt und ein saures Salz in dem Alkohol aufgelöst, welches während der freiwilligen Verdunstung als eine weisse, warzenartige Masse abgesetzt wird.

Wird die Cholansäure lange mit überschüssigem kaustischem Kali gekocht, so verändert sie sich nicht, sondern sie kann darauf durch Säuren unverändert wieder ausgefällt werden. Kocht man sie aber mit Salzsäure, so erhält man, wiewohl sie keine sichtbare Veränderung erleidet, nach einer Weile einen in Betreff der Eigenschaften bedeutend veränderten Körper, der sich nicht mehr mit Alkalien verbindet und äusserst wenig aufgelöst wird von kochendem Alkohol, welcher sich beim Erkalten nicht trübt, aber bei freiwilliger Verdunstung einen weissen, erdigen Körper zurücklässt, ähnlich dem, welcher nach der freiwilligen Verdunstung einer Lösung von Dyslysin zurückbleibt.

Die Lösung des Ammoniaksalzes, aus welcher die Cholsäure durch Kochen ausgefällt worden war, wurde concentrirt und darauf mit Salzsäure gefällt. Die pflasterähnliche Masse wurde mit Aether behandelt, welcher sich davon gelblich färbte. Der Aether wurde mehrere Male gewechselt. Die erste abgossene Aetherportion, mit der zweiten vermischt, setzte nach 24 Stunden feine Krystallnadeln ab, die der Cholsäure glichen und welche nicht aufgelöst wurden von der neuen Aetherportion, die darauf hinzukam. Als der Aether nichts mehr auflöste, hatte sich die Masse in einen weissen Brei verwandelt. Wenn dieser mit Wasser behandelt wurde, so löste sich darin Bilifellinsäure mit dem Maximum von Bilin auf, die nach dem Verdunsten erhalten wurde, und durch Bleioxyd in reines Bilin und in bilifellinsaures Bleioxyd getheilt werden konnte.

Das Wasser liess ein weisses Pulver zurück, ganz ähnlich der Cholsäure, welches aber eine andere Säure ist, die ich *Fellansäure* (*acidum fellanicum*) genannt habe.

Als die Aetherlösung abdestillirt, der Rückstand in verdünntem kaustischen Ammoniak gelöst und diese Lösung mit Chlorbaryum vermischt wurde, so fiel ein Gemisch von fellinsaurem, ölsaurem und margarinsaurem Baryt nieder, welches zusammenbackte und pflasterähnlich wurde. Aus der erhaltenen Lösung schloss nach starker Concentrirung fellansaurer Baryt unter dem Erkalten an, und die Mutterlauge enthielt noch ein Gemisch von fellansaurem und fellinsaurem Baryt.

Die Fellansäure hat folgende Eigenschaften: durch Säuren aus den Lösungen ihrer Salze gefällt, bildet sie weisse, nicht zusammenhaftende Flocken, die in der Wärme zu einem farblosen Liquidum schmelzen, welches beim Erkalten hart und halb durchscheinend wird. Nach dem Trocknen bildet der Niederschlag eine weisse, erdige, etwas abfärbende Masse. Sie ist geruch- und geschmacklos, schmilzt äusserst leicht und erstarrt zu einer klaren, farblosen, harten, durchscheinenden Masse, geht bei der trocknen Destillation über in Gestalt eines nicht erstarrenden, sauren Oels und lässt einen leichten, durchscheinenden Anflug von Kohle in der Retorte zurück. Von kaltem Wasser wird sie sehr wenig aufgelöst, jedoch in hinreichender Menge, um der Mühe werth zu sein, die Lösungen, woraus sie durch Säuren gefällt worden ist, so wie auch das Wasch-

wasser durch Abdampfen zu concentriren. Kochendes Wasser löst mehr davon auf, wird dann beim Erkalten stark weiss getrübt und setzt nach mehreren Tagen einen weissen, dicht zusammenliegenden Niederschlag ab, ohne sich völlig zu klären. Von Alkohol wird sie leicht aufgelöst und bei sehr langsamer Verdunstung krystallisirt daraus erhalten. Von Aether wird sie sehr wenig aufgelöst und schiesst daraus in Gruppen von weichen Nadeln an, wenn die Lösung sehr langsam verdunsten gelassen wird, z. B. in einem hohen, mit einer Glasscheibe bedeckten Glase. Die Krystalle, welche sich aus der Aetherlösung der eben erwähnten pflasterähnlichen Masse absetzen, sind Fellansäure. Ihre Lösungen in diesen Lösungsmitteln rüthen alle das Lakmuspapier. Mit Basen bildet sie eigenthümliche Salze, unter raschem Aufbrausen wird sie von kohlensaurem Alkali aufgelöst und durch einen Ueberschuss von kohlensaurem Alkali nicht ausgefällt. Ihre Salze mit Alkalien sind durchscheinend, gummiähnlich und springen beim Trocknen. Sie schmecken bitter, anfangs etwas süsslich. Das Ammoniaksalz wird, nach völligem Austrocknen im Wasserbade, von Wasser wieder klar aufgelöst. Ihr Barytsalz ist schwer löslich in Wasser und schiesst, beim Erkalten einer im Kochen gesättigten Lösung, in federähnlichen Krystallen an. Aus seiner Lösung in Alkohol schiesst es besonders regelmässig in klaren, farblosen Prismen an. Wird die Alkohollösung in der Wärme verdunstet, so setzt sich das Salz als ein Oel ab, welches beim Erkalten erstarrt, aber in kurzer Zeit zeigen sich Krystallisationspuncte auf der Oberfläche, die sich bald weiter erstrecken, und am Ende wird die ganze Masse ein Aggregat von strahligen Krystallen.

Hieraus folgt also, dass die Galle im inspissirten aber nicht völlig ausgetrockneten Zustande eine beständig fortschreitende Metamorphose erleidet, durch welche das Bilin unaufhörlich vermindert wird. Dabei entstehen theils dieselben Producte, die wir vorher kennen gelernt haben, theils andere. Da das Bilin bereits in der Gallenblase anfängt verändert zu werden, so ist es wahrscheinlich, dass diese Metamorphose gleichartig mit der ist, welche in der *bilis bubula spissata* vorgeht. In diesem Fall müssen Fellansäure und Cholansäure auch in der frischen Galle enthalten sein. Bis jetzt ist es mir jedoch nicht geglückt,

mit einiger Zuverlässigkeit darzulegen, ob sie darin vorkommen oder nicht.

Aus dem nun Angeführten ist es klar, dass die Galle hauptsächlich in ihrem frischen Zustande eine Verbindung von Bilin, Billifellinsäure, Cholinsäure, fetten Säuren und Gallengrün mit Alkali enthält. Durch diese werden Geschmack, Geruch und chemische Charaktere bedingt. Aber sie enthält auch andere Bestandtheile in kleinen Quantitäten, die ich in einer besonderen Beschreibung der einzelnen Bestandtheile der Galle anführen werde*).

1. *Bilin*. Es ist, wie wir sahen, der Hauptbestandtheil der Galle. Ich habe im Vorbergehenden die Art beschrieben, wie es sowohl bei der Analyse der Galle mit Schwefelsäure in Alkohol, als auch bei der partiellen Metamorphose der Galle mit Schwefelsäure in Wasser erhalten wird. Bei der Analyse mit Bleiessig bekommt man es theils verunreinigt von dem mit Essigsäure verbundenen Natron der Galle, theils nach der Verdunstung partiell verändert durch den Einfluss der freien Essigsäure, welche nach Ausfällung des Bleioxyds durch Schwefelwasserstoff übrig bleibt.

Ich habe erwähnt, dass Gmelin der erste war, der das Bilin ausser Verbindung mit Fellinsäure dargestellt hat. Er beschreibt es als körnig krystallisirt, mehr süsslich als bitter schmeckend, und nannte es darum *Gallenzucker*. So wie es mit essigsauerm Natron vermischt erhalten wird, sind die Krystalle des Salzes so genau mit Bilin in syrupartiger Form vermischt, dass man das eine leicht mit dem andern verwechseln kann. Verdünnt man jedoch diesen krystallinischen Syrup mit ein wenig Wasser und mischt kohlensaures Kali hinzu, bis das Bilinnatron aus der Flüssigkeit abgeschieden wird, wäscht das Bilinnatron mit einer concentrirten alkalischen Lösung von anhängenden essigsauern Salzen, löst es dann in wasserfreiem Alkohol und fällt das Alkali mit ein wenig Schwefelsäure auf die oben angeführte Weise, so bleibt das Bilin in der Lösung zurück und kann darauf von ein wenig überschüssiger Schwefelsäure und von neugebildeter Fellinsäure mit Bleioxyd gerei-

*) Aus dieser specielleren Beschreibung ist das Folgende entnommen.

Die Red.

nigt werden, worauf alle Zeichen von Krystallisation in der verdunsteten Masse verschwunden sind, und man reines Bilin mit dem bereits von mir angeführten Geschmack hat. Gmelin fand, dass sein Gallenzucker mit Säuren, Metallsalzen und Chlor keine Reactionen hervorbrachte. Diess ist auch mit reinem Bilin der Fall. Von den Reactionen, die er in Betreff einer längeren Einwirkung von Schwefelsäure, verdünnter Salpetersäure und Salzsäure anführt, sieht man, dass er bald Bilifellinsäure, bald harzartige Säuren frei von Bilin hervorbrachte.

Dass ein sich so leicht metamorphosirender Körper, wie das Bilin, sich leicht durch Chlor verändern würde, durfte man erwarten. Aber man kann sehr lange Chlorgas einleiten, ohne dass sich die geringsten Spuren von Veränderung zeigen. Das Gas geht durch, die Flüssigkeit riecht nach Chlor und verliert nicht einmal ihren Stich in's Gelbe. Die Flüssigkeit behält noch ihren bitteren Geschmack, sie schmeckt aber zugleich sauer, zum Beweis, dass doch Salzsäure gebildet worden ist und eine Reaction stattgefunden hat, wiewohl die Producte davon in der Flüssigkeit löslich sind. Leitet man das Chlor lange durch eine Lösung von Bilin bei einer Temperatur von ungefähr $+ 60^{\circ}$, so fängt die Flüssigkeit an ihre Farbe zu verlieren und damit wird zugleich das unzerstörte Bilin durch die neugebildete Salzsäure metamorphosirt, es werden Bilifellinsäure und am Ende Fellinsäure und Cholinsäure gebildet, die nun farblos sind, aber bei der Behandlung mit kaustischem Ammoniak in der Wärme eine sehr tief rothgelbe Farbe annehmen. Aus der zur Trockne verdunsteten Masse bekommt man Taurin, welches beim Auflösen des harzartigen Rückstandes in Alkohol ungelöst bleibt.

2. 3. und 4. *Fellinsäure, Cholinsäure und Dyslysin.* Diese machen das aus, was man eigentlich Gallenharz nennen könnte. Was Thénard *Resine de la bile* genannt hat, war nichts anderes als ein Gemisch von Bilifellinsäure und Cholinsäure mit fetten Säuren und mit dem grünen Farbstoff der Ochsen-galle. Sein Picromel war Bilifellinsäure, Cholinsäure und fette Säuren, mit einander verbunden. Gmelin zeigte, dass das Bilin aus Thénard's Gallenharz ausgezogen werden könne. Gmelin fällte das in Wasser aufgelöste Alkoholextract der Galle mit Bleizucker, rührte den gewaschenen Niederschlag mit Wasser an und zersetzte ihn mit Schwefelwasserstoff. Die Lösung

in Wasser enthielt Bilifellinsäure. Das Schwefelblei wurde mit Alkohol ausgezogen, die Lösung mit der Wasserlösung vermischt, bis auf ein geringeres Volumen verdunstet, wobei sich viel ausfällte. Die Lösung enthielt Bilifellinsäure und das Gefällte war harzartig. Es wurde in sehr wenig Alkohol gelöst und die Lösung mit Aether vermischt. Dabei theilte sich die Flüssigkeit in zwei, von denen die obere eine Lösung von fetten Säuren und Fellinsäure in Aether, und die untere, welche er für eine Lösung von Gallenharz in Alkohol hielt, Bilifellinsäure mit dem Maximum von Bilin war. Als diese mit Alkohol verdünnt wurde, blieb eine Substanz zurück, die sich schwierig in kochendem Alkohol löste und beim Erkalten wieder ausschied. Diese nannte er *Gliadin*, und hielt sie für eine dem vegetabilischen Kleber analoge Substanz. So viel aus der Beschreibung entnommen werden kann, könnte diese Substanz Dyslysin gewesen sein. — Als die Alkohollösung, welche die eben erwähnte Substanz geliefert hatte, abdestillirt wurde, blieb eine Lösung mit einer abgesetzten harzartigen Substanz zurück. Die Lösung enthielt Bilin und Bilifellinsäure und setzte Cholsäure ab, die in Krystallen anschoss, welche er auf diese Weise entdeckte. Was die harzartige Substanz gewesen sei, ist nicht so leicht zu vermuthen.

Was Gmelin eigentlich als Gallenharz beschrieben hat, war ein Zersetzungsproduct von Bilin und bestand aus Fellinsäure, Cholsäure und Dyslysin. Er fällte die Galle, nach Abscheidung des Niederschlags, welcher mit Bleizucker erhalten worden war, mit Bleiessig, so lange sie noch dadurch getrübt wurde. Dieser Niederschlag enthielt, wie wir gesehen haben, ausser bilifellinsaurem Bleioxyd, basische Salze von Bleioxyd mit Salzsäure und Phosphorsäure. Der Niederschlag wurde mit Essigsäure und Wasser übergossen und durch Schwefelwasserstoff zersetzt, wobei sich das Schwefelblei ohne eine bemerkenswerthe Portion von dem Organischen, was sich insgesamt auflöste, abschied. Diese filtrirte Lösung wurde durch Verdunsten concentrirt, wobei der Salzsäuregehalt darin allmählig das Bilin metamorphosirte, die Flüssigkeit wurde sehr sauer, es setzte sich Gallenharz daraus ab, und aus der sauren Flüssigkeit wurde noch mehr Gallenharz und am Ende Taurin erhalten. Diese Metamorphose wird vermieden durch das von mir angewandte

Verfahren, den Bleiniederschlag mit kohlensaurem Alkali zu zersetzen und die Bilifellinsäure mit einer stärkeren Säure zu fällen. Gmelin war sehr nahe daran, die richtige Natur der Bilifellinsäure zu entdecken. Er fand nämlich, dass sie, in wenig Alkohol gelöst und daraus durch Aether gefällt, etwas ganz anderes wiedergab, und bemerkte, dass das Gallenharz, welches er für identisch mit der Bilifellinsäure hielt, nach der Behandlung mit Aether seine Natur gänzlich verändert hatte; aber er dehnte seine Untersuchung darüber nicht weiter aus.

5. *Cholsäure* (*acidum cholicum*) wurde von Gmelin auf die eben angeführte Weise erhalten. Demarçay hat gelehrt, sie in jeder beliebigen Menge zu bereiten, durch Metamorphose des Bilin beim Kochen mit kaustischem Alkali. Demarçay bereitet sie aus dem Alkoholextract der Galle, löst dieses in Wasser und kocht die Lösung mehrere Tage hindurch mit einem Ueberschuss von kaustischem Kali, wobei sie mit Wasser verdünnt wird, so oft die Flüssigkeit zu concentrirt wird und eine pflasterähnliche Masse abzusetzen anfängt. Da es jedoch in diesem Fall nur das Bilin ist, welches die Bildung der Cholsäure veranlasst, so kann man sie auf diese Weise niemals rein bekommen, sondern mit fetten Säuren, Fellinsäure, Cholinsäure u. s. w. vermischt. Im Anfange, wo noch viel unverändertes Bilin übrig ist, kann man, wenn dann die Operation unterbrochen wird und man das sich abscheidende Bilinkali in Wasser löst und mit Essigsäure fällt, ziemlich reine Cholsäure bekommen, weil das noch unzersetzte Bilin die harzartigen und fetten Säuren in Auflösung zurückhält; hat man aber einmal das Bilin grössentheils zerstört, so fallen jene mit der Cholsäure nieder, wodurch die Reinigung der Säure schwierig und selbst unsicher wird. Am besten fällt man deswegen die Galle zuerst mit Bleiessig, welcher auf ein Mal alle fremden Stoffe organischen Ursprungs abscheidet, nicht aber das Bilin, filtrirt, fällt das Bleioxyd mit kohlensaurem Kali, scheidet das kohlensaure Bleioxyd ab, setzt darauf kaustisches Kali oder Natron im Ueberschuss zu und kocht so lange, als die sich entwickelnden Wasserdämpfe noch Ammoniak enthalten. Darauf concentrirt man die Flüssigkeit, so, dass sich das cholsaure Kali aus der Flüssigkeit abscheidet, die nach dem Erkalten abgegossen wird. Das cholsaure Kali wird nun in Wasser aufgelöst und mit Essigsäure

oder Salzsäure gefällt. Die Cholsäure fällt dann in durchscheinenden, weissen Flocken nieder, die bald krystallinisch werden. Sie wird auf ein Filter genommen, auf dem sie sich leicht auswaschen lässt. Nach dem Trocknen bildet sie eine zusammenhängende, glänzende Masse, die aus äusserst feinen Krystallen zusammengewebt ist und leicht von dem Papier ablässt.

Gmelin giebt von der Cholsäure folgende Beschreibung: Sie krystallisirt in feinen Nadeln, die sich, zwischen Löschpapier gepresst, zu einem schwach seidenglänzenden Blatte zusammendrücken lassen. Sie schmeckt zugleich süss und scharf. Beim Erhitzen schmilzt sie zuerst zu einem braunen, öltartigen Liquidum, bläht sich dann auf, riecht anfangs wie gebranntes Horn und nachher etwas aromatisch, verbrennt mit leuchtender, russender Flamme und lässt ein wenig Kohle zurück, die mit Hinterlassung einer Spur von Asche leicht verbrennt. Bei der trocknen Destillation giebt diese Säure viel von einem braunen, dickflüssigen, brenzlichen Oele und eine blassgelbe ammoniakalische Flüssigkeit. Hiernach enthält sie also Stickstoff in ihrer Zusammensetzung. In kaltem Wasser ist sie sehr wenig löslich, etwas mehr in kochend heissem. Diese Auflösung ist farblos und röthet stark Lakmuspapier. In Alkohol dagegen ist sie leicht löslich. Von Schwefelsäure wird sie aufgelöst und daraus wieder durch Wasser gefällt. In der Wärme wird diese Auflösung gelbbraun und setzt einen bräunlichen Niederschlag ab. Wasser schlägt dieselbe nachher noch ferner in hellgelben Flocken nieder. Von rauchender Salpetersäure wird sie leicht aufgelöst, aber dabei zersetzt, indem sich das Gemisch erhitzt und Stickstoffoxydgas entwickelt. Beim Erkalten setzt sich daraus nichts ab, aber Wasser schlägt weisse Flocken nieder. Auch Ammoniak bewirkt einen Niederschlag, welchen dasselbe bei grösserem Zusatze wieder auflöst.

Die nach Demarçay's Methode dargestellte Cholsäure ist von Dumas analysirt worden, der sie zusammengesetzt fand aus:

	Gefunden. Atome. Berechnet.		
Kohlenstoff . . .	68,5	42	68,8
Wasserstoff . . .	9,7	72	9,6
Sauerstoff	21,8	10	21,6.

Das Atomgewicht 4663,4 ist nicht durch Versuche über die Sättigungscapacität controlirt worden und also in hohem Grade unsicher. Zwischen dem Resultat von Dumas's Analyse und der Angabe von Gmelin, dass die Cholsäure bei der trocknen Destillation Ammoniak entwickele, ist ein offener Widerspruch. Entweder hat also Dumas den Stickstoffgehalt übersehen, oder es ist Dumas's und Gmelin's Cholsäure nicht einerlei Körper, was ich zu vergleichen noch nicht Gelegenheit hatte.

Die von der Cholsäure gebildeten Salze sind im Allgemeinen auflöslich und zeichnen sich durch einen zuckersüssen Geschmack aus. Aus der Auflösung derselben in Wasser wird die Säure durch stärkere Säuren in grossen, weissen, käseartigen Flocken gefällt. Sie treibt auch in der Kälte aus den kohlen-sauren Alkalien die Kohlensäure unter lebhaftem Aufbrausen aus. Cholsaures Natron ist eine farblose krystallinische Salzmasse, unveränderlich in der Luft, und in Wasser leicht löslich. Cholsaures Ammoniak wird beim Abdampfen sauer und hinterlässt dann eine farblose, durchsichtige, gummiartige Masse, die sehr süss schmeckt und sich leicht in Wasser löst. Die Auflösung der Cholsäure in Wasser wird nicht von salpetersaurem Silberoxyd, salpetersaurem Quecksilberoxydul, Quecksilberchlorid, schwefelsaurem Kupferoxyd, Eisenchlorid, Zinnchlorid oder neutralem essigsäuren Bleioxyd gefällt, aber von dem basischen essigsäuren Bleisalze etwas getrübt.

6. *Biliverdin*, Gallengrün, wird erhalten, wenn man eine Lösung von eingetrockneter Galle in Alkohol mit einer Lösung von Chlorbaryum in kleinen Portionen vermischt und umschüttelt, so lange noch ein Niederschlag erfolgt. Man bekommt einen dunkelgrünen Niederschlag, der auf ein Filter genommen und gewaschen wird, erst mit Alkohol und darauf mit Wasser, worin er unlöslich ist. Dieser Niederschlag wird nicht in einer Lösung in Wasser gebildet, weil das Bilin den gebildeten Biliverdinbaryt in Wasser löslich macht. Der Niederschlag wird noch feucht mit verdünnter Salzsäure übergossen, welche die Baryterde auszieht und Biliverdin zurücklässt. Er ist nur mit wenig Fett vermischt, welches man mit Aether auszieht, in dem sich jedoch auch ein kleiner Theil von dem Biliverdin gleichzeitig auflöst. Das Zurückbleibende wird mit kaltem wasserfreien Alkohol behandelt, welcher sich davon grünbraun färbt, der aber

einen grünen, in kaltem Alkohol unlöslichen Rückstand zurücklässt. Die Lösung in Alkohol, der freiwilligen Verdunstung überlassen, lässt das Biliverdin in Gestalt eines fast schwarzbraunen, erdigen Körpers zurück. In der Wärme verdunstet, bildet es einen glänzenden, durchscheinenden, dunkelgrünen Ueberzug.

Das in Alkohol Unlösliche löst sich in kohlensaurem Alkali mit ganz gleicher Farbe auf. Es enthält Biliverdin, verbunden mit einem Thierstoff, dessen Natur noch nicht genauer bestimmt worden ist.

Das Biliverdin besitzt folgende Eigenschaften: Es ist grünbraun, pulverförmig, geruch- und geschmacklos, wird beim Glühen zerstört, ohne zu schmelzen und ohne ammoniakalische Producte zu liefern, aber mit Zurücklassung von vieler, poröser Kohle. In Wasser ist es unlöslich, von kaustischen und kohlensauren Alkalien wird es leicht mit grüner Farbe aufgelöst und daraus durch Säuren in dunkelgrünen Flocken gefällt. In kohlensaurem Ammoniak gelöst und freiwillig eintrocknen gelassen, verliert es das Ammoniak und wird darauf unlöslich in Wasser. Durch doppelte Zersetzung kann es mit anderen Basen verbunden werden. Sein Farbenton variirt, manche Galle enthält es ganz grasgrün. Von Alkohol wird es aufgelöst, aber in geringer Menge, und daraus nicht durch Wasser gefällt. Die Lösung wird durch Wasser klar gelblichgrün. In einer concentrirten Alkohollösung ist es beim Durchsehen fast roth. Von Aether wird es auch aufgelöst, meistens mit rother Farbe. Die Lösung ist tief gefärbt, enthält aber sehr wenig. Es verbindet sich auch mit Fett, welches damit grün wird, und färbt unter günstigen Umständen verschiedene Thierstoffe grün oder gelb, wozu eine äusserst geringe Menge Biliverdin erfordert wird. Von Schwefelsäure und Salzsäure wird es mit schöner grüner, und von concentrirter Essigsäure mit rother Farbe aufgelöst. Es ist darin sehr leicht löslich. Salpetersäure fällt das Biliverdin aus seiner Verbindung mit Alkalien so wie andere Säuren; kommt ein Ueberschuss von Salpetersäure hinzu, so wird es allmählig zerstört und die Lösung gelb. Die in Alkohol unlösliche Modification, welche das Bilin mit einem Thierstoff verbunden enthält, lässt diese dabei farblos und flockig zurück.

Diese Eigenschaften des Biliverdins stimmen in Allem mit denen des Chlorophylls überein, so dass ich entschieden bin, dasselbe als damit identisch zu betrachten, und ich habe es aus verschiedenen Gallen in allen drei Modificationen des Chlorophylls erhalten. Das jetzt Angeführte gilt natürlicher Weise nur für das Biliverdin aus Ochsegalle, vielleicht auch für das aus der Galle anderer grasfressender Thiere. Aber in der Galle fleischfressender Thiere besitzt es ganz andere Eigenschaften, oder es ist darin mit noch einem anderen Farbstoff verknüpft, von dem man es bis jetzt noch nicht geschieden hat. Da ich noch nicht Gelegenheit hatte, darüber selbst einige Versuche anzustellen, so muss ich nach Angaben Anderer berichten.

Bisweilen kommt in der Galle eine gelbe Substanz aufgeschlämmt vor, die dann leicht Ursache zu Verhärtungen wird und eine eigenthümliche Classe von Gallensteinen ausmacht. Thénard machte zuerst aufmerksam darauf. Er fand sie in der Menschengalle in Gestalt eines gelben Pulvers aufgeschlämmt, welches er *matière jaune de la bile* nannte, und von dem er zeigte, dass es dieselbe Substanz sei, welche man in den Gallensteinen von Ochsen finde und auch bei einem im Jardin des Plantes zu Paris verstorbenen Elephanten gefunden habe, bei dem sie eine in dem Lebergallengang angesammelte Masse von $1\frac{1}{2}$ Pfund Gewicht ausmachte.

Zur Darlegung der Beschaffenheit dieser Substanz werde ich Gmelin's Untersuchung eines Ochsen-Gallensteins anführen, wovon sie den Hauptbestandtheil ausmachte. Er liess sich leicht zu einem hell rothbraunen Pulver reiben. Kochender Alkohol zog daraus nur wenig Fett aus und färbte sich gelb. Kaustisches Ammoniak löste eine geringe Menge davon auf; das beste Lösungsmittel dafür war aber Kalihydrat. Die durch Digestion erhaltene Auflösung war hellgelb und wurde durch Sauerstoff-Absorption aus der Luft grünlichbraun. Mit Salpetersäure stark übersättigt, zeigte diese Auflösung eine Reaction, die für den Farbstoff der Galle charakteristisch ist; setzt man nicht zu viel Säure auf einmal hinzu, indem man wohl ummischt, so wird die Flüssigkeit zuerst grün, darauf blau, violett und zuletzt roth, und diese Farbenveränderung geht innerhalb weniger Secunden vor sich. Nach einer Weile verschwindet auch die rothe Farbe, die Flüssigkeit wird gelb und die Eigen-

schaften des Farbstoffes haben sich nun gänzlich verändert. Es bedarf nur einer sehr geringen Menge Farbstoff, um diese Reaction deutlich merkbar zu machen, und sie findet nicht allein mit Galle, sondern auch mit Blutwasser, Chylus, Serum, Urin und anderen Flüssigkeiten statt, wenn sie bei der Gelbsucht eine gelbe Farbe angenommen haben, und ist daher das sicherste Entdeckungsmittel für die Gegenwart von Galle oder ihres Farbstoffs. Die Auflösung des Farbstoffs in Kali wird von Chlorwasserstoffsäure in dicken dunkelgrünen Flocken gefällt, und nachher zeigt die Flüssigkeit nur einen schwachen Stich in's Grüne. Der niedergeschlagene Farbstoff löst sich nach dem Auswaschen und Trocknen in Salpetersäure mit rother Farbe, ohne Blau oder Violett dazwischen, auf, und die rothe Farbe geht bald in die gelbe über. Der durch Salzsäure bewirkte dunkelgrüne Niederschlag löst sich sehr leicht und mit grasgrüner Farbe sowohl in Ammoniak als Kali auf. Die Ursache der in der Galle oft vorgehenden Farbenveränderungen von Gelb in Braun und Grün, scheinen auf der Oxydation des Farbstoffs zu beruhen, wobei er von Gelb in Grün übergeht und dadurch in Alkali leichter löslich wird. Galle, mit einer Säure versetzt und in Berührung mit der Luft gelassen, wird nach einigen Tagen völlig grün. Gmelin vermischte Hundegalle, die gelbbraun ist, mit Salzsäure in einer an einem Ende zugeschmolzenen und über Quecksilber umgestürzten Glasröhre. Auf diese Weise vor dem Luftzutritte geschützt, blieb die Farbe des Gemisches unverändert; so wie aber Sauerstoffgas hinzugelassen wurde, färbte es sich grün, zuerst an der Berührungsfläche mit dem Gase und nachher durch und durch, indem die Galle dabei ihr halbes Volumen Sauerstoffgas absorbirte. Hieraus folgt also, dass entweder hier der gelbe von Gmelin untersuchte Stoff Biliverdin enthalten hatte, oder auch, dass dieses ein Product der Metamorphose des gelben Stoffs ist. Denn mit dem Biliverdin aus Ochsegalle kann weder diese Reaction noch die mit Salpetersäure hervorgerufen werden. Chlor bringt dasselbe Farbenspiel wie Salpetersäure hervor, jedoch weniger lebhaft; das Blau ist kaum merklich, sondern die Farbe geht gleich von Grün in Roth über, und ein Ueberschuss von Chlor zerstört die Farbe der Galle gänzlich und bleicht dieselbe unter Bildung einer weissen Trübung.

Nicht allein die Galle von fleischfressenden Säugethieren, sondern auch von Vögeln, Fischen und Amphibien, bringt mit Salpetersäure die erwähnte Farbenveränderung hervor, ungeachtet die ursprüngliche Farbennüance der Galle nicht allein bei verschiedenen Thierarten, sondern auch bei Individuen derselben Species ungleich ist. Die Hundegalle z. B. ist gelbbraun, kaum mit einem Stich in's Grüne, die Ochsegalle grün in's Bräunliche und die Galle der Vögel mehrentheils smaragdgelb.

Wenn man in Galle, nachdem man damit durch zugesetzte Salpetersäure eine gewisse Farbennüance erhalten hat, den zugesetzten Ueberschuss von Salpetersäure mit Alkali übersättigt, so verschwindet die Farbe und wird von grüner Galle braun-gelb, und von blauer oder violetter bloss gelbgrün. Eine andere zugesetzte Säure stellt dann die verschwundene Farbennüance wieder her. Hundegalle, mit Salpetersäure in einem Glascylinder blau gemacht, mit Alkali übersättigt und dann, ohne Umrühren, mit concentrirter Schwefelsäure versetzt, zeigt das Farbenspiel des Regenbogens; zunächst über der farblosen Schwefelsäure liegt eine rosenrothe Schicht, darüber eine blaue, dann eine grüne und zuletzt eine grünlichgelbe.

7. *Bilifulvin* habe ich eine noch problematische, aus *bilis bubula spissata* erhaltene, krystallisirte, rothgelbe Substanz genannt, die ich noch nicht gehörig zu studiren Gelegenheit hatte. Nachdem die Alkohollösung der Galle mit Chlorbaryum ausgefällt worden, giebt eingetropftes Barytwasser einen neuen Niederschlag, der im ersten Augenblick braun ist, aber seine Farbe verändert und grün wird, worauf er braun und am Ende braun-gelb niederfällt. Wird er nun auf ein Filter genommen und gewaschen, zuerst mit Alkohol und darauf mit Wasser, so löst sich in diesem ein grosser Theil, und auf dem Filter bleibt Biliverdin-Baryt zurück.

Die durchgegangene Lösung, mit Bleizuckerlösung versetzt, giebt einen dunklen graugrünen Niederschlag und wird roth-gelb. Nun wird sie mit Bleiessig gefällt; aber sie kann nicht so ausgefällt werden, dass sie ganz ihre Farbe verliert. Wenn der Niederschlag zu Boden gesunken ist, zeigt er sich aus zweien gemischt, von welchen der eine rothgelb und schwer ist und zu unterst liegt. Oben darauf liegt ein nur gelblicher und leichter Niederschlag, der jedoch nicht mit

Sicherheit mechanisch abzuscheiden ist. Wenn sie abfiltrirt, gewaschen und darauf mit Schwefelwasserstoff zersetzt werden, so bekommt man eine gelbe Lösung, die verdunstet ein rothbraunes Extract zurücklässt. Wird dieses in Alkohol aufgelöst und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen, so schiessen daraus zuerst kleine rothgelbe Krystalle an, um welche sich dann bei fortgesetzter Verdunstung ein braunrothes Extract bildet. Diese Krystalle sind es, die ich Bilifulvin genannt habe.

Der Niederschlag, welcher durch Bleizucker erhalten wird, enthält neben dem Biliverdin noch einen anderen Bestandtheil der Galle. Wird dieser Niederschlag mit kohlensaurem Natron gekocht, so bekommt man eine dunkelgrüne Lösung, die beim Erkalten gelatinirt. Kochend heiss kann sie von kohlensaurem Bleioxyd abfiltrirt werden. Die gelatinirte Masse, auf ein Filter gebracht, lässt eine dunkelgrüne Flüssigkeit durchgehen und die Gallert bleibt auf dem Papier zurück, ein wenig grün gefärbt. Beim Waschen fällt sie zusammen und löst sich etwas mit gelber Farbe auf. Dieses Waschwasser gelatinirt nach der Concentrirung in der Wärme und enthält also dieselbe Substanz. Nach dem Trocknen hat man eine blassgrüne, durchscheinende Haut auf dem Papier, die sich leicht ablösen lässt und blass grasgrün ist von einem Hinterhalt von Biliverdin. Sie löst sich in kochendem Wasser mit gelber Farbe und Zurücklassung von ein wenig grünem Fett. Aus dieser Lösung, mit Salzsäure vermischt, fällt vor dem Gelatiniren der aufgelöste Thierstoff in weissen Flocken, die nach dem Auswaschen weiss sind, mit einem Stich in's Grüne. Dieser Stoff, welcher so eigene charakteristische Eigenschaften zu haben scheint, ist nichts anderes als Margarinsäure, und der gelatinirende Körper ist das Bimargarat des Alkali's, entstanden durch das Unvermögen der Säure, mit kohlensaurem Alkali ein neutrales Salz zu geben. Der mit Säure ausgefällte gelatinöse Körper setzt, in wenig kochendem Alkohol gelöst, Krystalle von Margarinsäure ab.

8 und 9. *Fellansäure* und *Cholansäure* sind bereits beschrieben. Ob sie sich auch in frischer Galle finden, ist noch problematisch.