

des Hundes in geringerer, und in dem des Menschen in der geringsten Menge. c) Phosphorsaures Alkali, und zwar beim Menschen und Schafe in größerer Menge, als beim Hunde. d) Schwefelsaures Alkali, das in allen drei Speichelarten nur sehr wenig beträgt. e) Salzaures Alkali, in allen drei Speichelarten sehr reichlich vorhanden. f) Schwefelblausaures Alkali; im Menschen-Speichel am meisten betragend, im Schaf-Speichel weniger, im Hunde-Speichel vielleicht ganz fehlend. Das Alkali war beim Menschen-Speichel fast bloß Kali, beim Hunde- und Schaf-Speichel Natron mit sehr wenig Kali. g) Die nicht im Wasser löslichen Salze des Speichels sind α) viel phosphorsaurer Kalk; β) weniger kohlensaurer Kalk; γ) Bittererde fand sich in sehr geringer Menge in dem Speichel des Menschen; vielleicht auch in den übrigen, wo sie jedoch nicht aufgesucht wurde.

XIII. *Einige neue Bestandtheile der Galle des Ochsen; von F. Tiedemann u. L. Gmelin.*

Die Untersuchungen, welche von den HH. Tiedemann und Gmelin mit der Galle des Ochsen angestellt worden sind, haben in derselben folgende Bestandtheile kennen gelehrt. 1) Ein riechendes, bei der Destillation übergehendes Princip. 2) Gallenfett. 3) Gallenharz. 4) Gallen-Asparagin. 5) Pikromel, 6) Farbestoff. 7) Eine stickstoffreiche, leicht in Wasser, nicht in kaltem, aber in heißem Weingeiste lösliche Materie. 8) Eine nicht im Wasser, aber in hei-

Isom Weingeiste lösliche thierische Materie (Gliadin?).
 9) Eine in Wasser und Weingeist lösliche, durch
 Galluspflentinktur fällbare Materie (Oxamzom?). 10) Eine
 Materie, welche beim Erhitzen einen Horngeruch
 verbreitet. 11) Eine in Wasser, nicht in Weingeist
 lösliche, durch Säuren fällbare Materie (Käsestoff, viel-
 leicht mit Speichelstoff?). 12) Schleim. 13) *Doppelt-*
kohlenfaures Ammoniak. 14 — 20) Talgfaures, ölfau-
 res, essigfaures, cholsaures, *doppelt-kohlenfaures*,
 phosphorsaures und schwefelsaures Natron (nebst we-
 nig Kali). 21) Kochsalz. 22) Phosphorsauren Kalk.
 23) Wasser, welches 91,51 Procent beträgt.

Das *Gallenfett* wurde erhalten, als der Rückstand
 der Verdampfung der Galle zur Trockne mit Weingeist
 digerirt, die weingeistige Lösung zur Dicke des
 Terpentins verdampft und nun wiederholt mit Aether
 geschüttelt wurde. Aus der zum Theil abgedampften
 und in die Kälte gestellten ätherischen Lösung, schos-
 sen schuppige Krytalle an, die alle Eigenschaften des
 Gallensteinfettes besaßen. Da demnach das Gallen-
 steinfett sich auch in der gesunden Galle befindet, also
 kein krankhaftes Erzeugniß ist, so erlauben sich die
 Verfasser diesen Stoff mit dem kürzern Namen: *Gal-*
lenfett zu bezeichnen.

Das *Gallen-Asparagin* hat im Zustande der Reinheit
 folgende Eigenschaften. Es erscheint in großen durch-
 sichtigen und farblosen unregelmäßig sechsseitigen, mit
 4 oder 6 Flächen zugespitzten Säulen. Als Grundform
 dieser Krytalle läßt sich eine gerade rhombische Säule
 mit Seitenkanten von $111^{\circ} 44'$ und von $68^{\circ} 16'$ anneh-
 men; an den stumpfen Seitenkanten abgestumpft; mit
 4 Flächen zugespitzt, welche auf die vier primitiven

Seitenflächen gerade aufgesetzt sind; auch zeigte sich an dieser Pyramide häufig die *P* Fläche; auch waren häufig diejenigen zwei Kanten der Pyramide, welche der scharfen Seitenkante entsprechen, abgestumpft, so wie die zwei Ecken der Pyramide, welche den zwei stumpfen Seitenkanten entsprechen. Die Kryrstalle krachten zwischen den Zähnen und hatten einen frischen, übrigens weder süßen noch salzigen, noch sonst ausgezeichneten Geschmack. Sie wirkten weder auf die rothe, noch auf die blaue Lackmustinktur und waren völlig luftbeständig, sogar in der Hitze des Wasserbades.

Im offenen Feuer kamen sie in einen dicklichen Fluß, bräunten sich, blähten sich auf, entwickelten einen süßlich brenzlichen Geruch, welcher dem des verbrannten Indigos glich, nur etwas stechender war, und sie ließen eine aufgeblähte, leicht und ohne Rückstand verbrennliche Kohle. Bei der trocknen Destillation lieferten diese Kryrstalle, unter Schmelzung, Bräunung und Aufblähen, viel dickes, braunes, brenzliches Oel, und wenige farblose, wässrige Flüssigkeit, welche süßlich brenzlich roch, Lackmus stark röthete, mit Kali viel Ammoniak entwickelte und das salzsaure Eisenoxyd röthete. Also enthalten diese Kryrstalle eine mäßige Menge Stickstoff.

Die Kryrstalle lösten sich leicht in kalter rauchender Salpetersäure, ohne eine Erhitzung oder ein Aufbrausen zu Wege zu bringen. Selbst bei anhaltendem Kochen der Auflösung erfolgte keine Zersetzung und beim Abrauchen der Flüssigkeit verdampfte die Säure und ließ die krySTALLINISCHE Materie im unveränderten Zustande zurück; dieselbe röthete, von etwas an-

hängender Salpetersäure, nur schwach Lackmus, und entwickelte mit Kali kein Ammoniak. Brachte man die Krystalle in kaltes Vitriolöl, so stiegen sie zuerst, wegen geringeren specifischen Gewichts, in die Höhe, dann lösten sie sich allmählig zu einer blafsbraunen klaren dicklichen Flüssigkeit auf. Ein Theil dieser Lösung wurde mit Wasser gemischt, wobei er klar blieb; ein anderer Theil wurde bis zum Sieden erhitzt; hierbei wurde er dunkler, doch entwickelte er kein schwefligsaures Gas, und blieb, selbst bei Wasserzusatz, klar.

Wasser von 12° C. löste $\frac{1}{15,5}$ dieser Krystalle; siedendes eine grössere Menge, die in der Kälte herauskrystallisirte. Die wässrige Lösung zeigte keine besondere Reaction mit Salzsäure, Salpetersäure, Ammoniak, Kali, Kalkwasser, Alaun, salzsaurem Zinn, salzsaurem Eisenoxyd, Kupfervitriol, Sublimat, salpetersaurem Quecksilberoxydul und salpetersaurem Silber; nur wurde letzteres Gemisch am Lichte nach einigen Tagen bräunlich-rotli und setzte einige Flocken ab. Absoluter Weingeist löste fast nichts von dieser Materie auf *); Weingeist von 36° R. löste bei 12° C. nur $\frac{1}{17}$ auf; in der Hitze jedoch eine grössere Menge.

Diese Verhältnisse der krystallinischen Materie, bemerken die Verfasser, haben viele Aehnlichkeit mit denen des von Vauquelin und Robiquet ent-

*) Behandelt man jedoch zur Trockne abgedampfte Ochsen-galle mit absolutem Weingeiste, so löst sich diese Materie, ohne Zweifel durch Vermittlung der übrigen Bestandtheile, darin auf.

deckten Asparagins. Bis es daher entschieden seyn wird, ob beide Materien identisch sind oder nicht, wollen wir die krySTALLINISCHE Materie der Galle *Gallen-Asparagin* benennen. Gegen die Identität beider Stoffe scheint zu sprechen: 1) die Verschiedenheit in den Winkeln der Säulen; 2) die Unauflöslichkeit des Asparagins im Weingeist; 3) die Zersetzbarkeit des Asparagins durch Salpetersäure; 4) der Umstand, daß das Asparagin bis jetzt bloß im Pflanzenreiche gefunden worden ist. Die Jahreszeit erlaubte es uns noch nicht, durch Bereitung des Asparagins aus den Spargeln diese Zweifel aufzuklären. Da übrigens das Asparagin durch Vauquelin auch in den Kartoffeln gefunden worden ist, so könnte es sich auch in mehreren von denjenigen Pflanzen finden, welche den Ochsen zur Nahrung dienen.

Das *Gallen-Asparagin*, welches sich im Verlaufe der sehr verwickelten Analyse der Galle mehreren Bestandtheilen derselben beigemischt ergab, wurde auf folgende Weise erhalten. Die Galle wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Weingeist ausgezogen, die weingeistige Lösung zur Dicke des Terpentins eingedampft und zu wiederholten Malen mit Aether geschüttelt. Was der Aether nicht gelöst hatte, wurde im Wasser aufgelöst und mit Bleizucker gefällt. Die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Bleiessig niedergeschlagen. Der durch Bleiessig erhaltene Niederschlag war weiß, undurchsichtig und zäher als Terpentin. Er wurde in einem lauen Gemische von Wasser und destillirtem Essige vertheilt und durch Hydrothionsäure zersetzt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte wässrige Flüssigkeit zerfiel beim

Abdampfen bis zur Syrupsdicke in eine braune, zähe, harzähnliche Masse und in wenig sehr saure wässrige Flüssigkeit. Sowohl diese letztere Flüssigkeit, als auch das Wasser; womit die harzähnliche Masse ausgewaschen wurde, gab beim Verdampfen große Kryfstalle von Gallen - Asparagin.

Diese Kryfstalle, nachdem sie durch Digestion mit absolutem Weingeiste vom Harze und Pikromel befreit und durch wiederholtes Auflösen in Wasser und KrySTALLISIREN völlig gereinigt worden, zeigten dann die früher angegebenen Eigenschaften.

Cholsäure (*Acidum cholicum, acide cholique*) ist ein zweiter neuer Stoff, dessen Entdeckung man den H. H. Tiedemann und Gmelin verdankt. Er fand sich in dem Niederschlage, der bei der Reihe der vorhergenannten Operationen durch Bleizucker erhalten war. Dieser Niederschlag wurde nämlich in einem Gemische von Essig und Wasser vertheilt und durch Hydrothionsäure zersetzt, wodurch man ein Schwefelblei erhielt, dem eine Menge andere Stoffe beige mengt waren. Dies Schwefelblei wurde also mit Weingeist gekocht, die Lösung abfiltrirt, mit Wasser verdünnt und der Weingeist durch Abdampfen verjagt. Dadurch schied sich eine harzähnliche Masse (A) ab, und es blieb eine Flüssigkeit zurück, die, mit dem Waschwasser des Harzes vereinigt, die neue Säure enthielt, und nach Verdampfung und Erkältung dieselbe in feinen Nadeln absetzte.

Die nadelförmigen Kryfstalle waren sehr fein weiß und stellten, nachdem sie im Filter zusammengepreßt und getrocknet worden waren, sehr dünne, dem Papiere gleichende Blättchen von schwachem Seiden-

glanze dar. Diese Materie schmeckte sehr süß und ein wenig scharf, und zeigte folgende chemische Verhältnisse.

Im Feuer schmolz sie zu einer erst gelben, dann braunen öligen Flüssigkeit; blühte sich dann mälsig auf, verbreitete zuerst den Geruch des verbrannten Horns, dann einen mehr gewürzhaften, verbrannte mit lebhafter ruhender Flamme und liefs wenig leicht verbrennliche Kohle, und nur eine Spur von Asche. Bei der trocknen Destillation dieser Materie wurde viel braunes dickes brenzliches Oel erhalten und eine blasgelbe wässrige Flüssigkeit, welche stark Curcumä röthete. — Rauchende Salpetersäure löste die nadelförmige Materie sehr leicht und reichlich unter starker Gasentwicklung und Erhitzung auf; die gelbe Auflösung setzte beim Erkalten nichts ab; mit Wasser erzeugte sie weiße Flocken, und mit Ammoniak gab sie einen Niederschlag, welcher sich in einem Ueberschusse dieses Alkalis mit pomeranzengelber Farbe auflöste; fügte man zu letzter Mischung Kalkwasser, so entstand kein Niederschlag. Kaltes Vitriolöl löste die nadelförmige Materie sehr schnell und reichlich auf. Ein Theil dieser Lösung mit Wasser gemischt, gab einen weißen, pulvrigen Niederschlag. Ein anderer Theil, der Hitze ausgesetzt, wurde gelbbraun und setzte einige braune Theilchen ab, und aus dieser erhitzten Lösung schlug Wasser viele grofse gelblich weiße Flocken nieder.

In kaltem Wasser zeigte sich die nadelförmige Materie höchst wenig löslich; ein wenig mehr in heissem. Die wässrige Lösung war farblos, röthete stark Lackmus und zeigte keine Art von Reaction mit Mi-

neralsäuren, Bleizucker, salzsaurem Zinn, salzsaurem Eisenoxyd, Kupfervitriol, Sublimat; salpetersaurem Quecksilberoxydul, salpetersaurem Silberoxyd und Galläpfeltinktur. Nur der Bleieffig gab einige Trübung.

Kaltes wässriges Ammoniak nahm diese Materie sehr schnell und reichlich auf. Bei hinreichender Menge derselben bildete sich eine farblose, nicht mehr nach Ammoniak riechende Lösung, welche nach dem Abdampfen eine fast farblose, durchsichtige, gummiartige, sehr süsse, Lackmus schwach röthende Masse liess. Diese zeigte sich völlig im Wasser löslich; entwickelte mit Kali Ammoniak und gab mit stärkeren Säuren große käfige weisse Flocken. Eben so schnell und reichlich löste sich die nadelförmige Materie in wässrigem kohlensaurem Natron, wobei sich die Kohlensäure unter deutlichem Aufbrausen entwickelte. Die durch Salzsäure fällbare Lösung gab beim freiwilligen Verdampfen eine farblose, durchsichtige, ganz krySTALLINISCHE, weder verwitternde noch zerfließende, sehr süsse und leicht im Wasser lösliche Salzmasse.

Diesen Versuchen zufolge ist diese nadelförmige Materie eine stickstoffhaltige organische Säure, die sich von den bis jetzt bekannten wesentlich unterscheidet. Sie unterscheidet sich von allen durch ihren süssen Geschmack; von der Allantois- und Harn-Säure durch ihre stärkere Wirkung auf Lackmus und durch ihre grössere Affinität zu den Salzbasen; von der Brenz-Harnsäure durch ihre Unfähigkeit, im unzeretzten Zustande zu verdampfen. Auch haben ihre Verbindungen mit Ammoniak und Natron Eigenschaften, welche den allantois-, purpur- und brenzharn-

sauren Salzen nicht zukommen. Wir halten daher, sagen die Verfasser, diese Materie für eine eigenthümliche Säure und schlagen zu ihrer Bezeichnung den Namen *Cholfäure* vor, um damit anzudeuten, daß diese Säure zuerst in der Galle gefunden worden ist. Gallensäure würde deutlicher gewesen seyn, hätte aber leicht Verwechslungen mit der Gallusäure veranlassen können.

Die zuvor mit (A) bezeichnete harzige Masse, als sie in Weingeist gelöst und die Lösung mit Aether versetzt wurde, gab einen Niederschlag, aus dem erhitzter Weingeist die Materie zog, und beim Erkalten absetzte, welche mit dem *Gliadin* viele Aehnlichkeit hatte. Sie war braun, nach dem Trocknen bräunlich weiß, undurchsichtig und matt. Beim Erhitzen erweichte sie, klebte zusammen, blähte sich auf und verbrannte mit lebhafter Flamme, mit dem Geruche des Horns und unter Ausstoßung von Dämpfen, welche befeuchtetes Curcumä rötheten. In concentrirter Salzsäure wurde sie weich, löste sich in der Kälte zum Theil, in der Wärme völlig zu einer blaß-röthlich gelben Flüssigkeit auf, welche durch Wasser mit weißer Farbe gefällt wurde. Essigsäure löste diese Substanz langsam in der Kälte, schnell in der Wärme; die blaßgelbe Lösung gab mit Galläpfeltinktur eine starke Trübung. Kaltes wässriges Ammoniak und Kali lösten die Substanz schnell; die blaß-bräunlichgelbe Lösung gab mit Essigsäure weiße Flocken, die sich in einem Ueberschusse dieser Säure beim Erhitzen lösten. Kochender Weingeist löste ebenfalls diese Materie, nicht aber Aether und wässriges kohlensaures

Kali. Diese Materie zeigte demzufolge viele Aehnlichkeit mit dem *Gliadin*.

Was der Aether von dem weingeistigen Auszuge der zur Trockne verdampften Galle nicht gelöst hatte, und darauf nach Auflösung in Wasser vom Bleizucker und Bleiessig nicht gefällt worden war, gab, nach Abscheidung des Bleies durch Hydrothionsäure, einen Syrup, aus dem sich durch Abdampfen und Erkalten viel weiße Krümchen absetzten.

Diese Krümchen machten die Hälfte des Syrops und kamen, nachdem sie durch Abwaschen mit kaltem Wasser, durch wiederholtes Auflösen in wenig heißem Wasser und Auspressen zwischen Druckpapier, vom essigsauren Alkali befreit worden, in der Hauptsache mit dem von Thenard entdeckten *Picromel* überein. Vergleicht man nämlich die Verhältnisse dieser Krümchen mit dem Picromel, so ergeben sich folgende Aehnlichkeiten zwischen ihnen. Beide Materien sind süß, farblos, stickstoffhaltig, luftbeständig, nicht der Weingährung fähig, sehr leicht in Wasser und Weingeist löslich, und werden aus ihrer wässrigen Lösung durch Salpetersäure, nicht aber durch die meisten übrigen Reagenzien gefällt, und es wird durch beider Vermittlung das Gallenharz in Wasser löslich. Dagegen finden sich folgende Verschiedenheiten: 1) das Picromel von Thenard hat das Ansehen und die Consistenz eines dicken Terpentins; unsere Materie ist undurchsichtig und aus krystallinischen Krümchen zusammengesetzt. 2) Ersteres giebt bei der trocknen Destillation kein oder wenig kohlen-saures Ammoniak; letztere viel. 3) Ersteres wird in der Kälte durch Eisensalze, Bleiessig und salpetersau-

res Quecksilberoxydul gefällt; letztere bleibt klar, bis auf eine unbedeutende Trübung mit Bleiessig. Diese Verschiedenheiten lassen sich erklären, sagen die Verfasser, wenn man annimmt, daß das Picromel von Thénard eine Verbindung der von uns beschriebenen süßen Materie mit sehr wenig Harz ist; auch haben uns Versuche gezeigt, daß unsere süße Materie durch die Verbindung mit wenig Harz das terpeninartige Ansehen und die Eigenschaft erhält, durch einigige Säuren und durch Bleiessig gefällt zu werden.

Das *doppelt-kohlensaure Natron* wurde in der Ochsen-galle folgendermaßen aufgefunden. Frische Ochsen-galle veränderte, nach den Versuchen der Verfasser, weder rothe noch blaue Lackmustinktur, noch Curcumä-Pulver oder Papier. Als man aber frische Ochsen-galle in einer, mit einer Gasentwicklungsröhre versehenen, Flasche bis zum Kochen erlitzte und die entwickelten Gase in Kalkwasser leitete, wurde dieses stark getrübt, und zwar, noch ehe die Galle ins Kochen kam. Die so längere Zeit gekochte Galle, mit wenig rother Lackmustinktur gemischt, färbte dieses offenbar blau, denn es entstand dasselbe grüne Gemisch, welches beim Mischen der frischen oder gekochten Ochsen-galle mit blauer Tinktur ohne alle Beimischung von Roth erhalten wurde. Auch röthete diese gekochte Galle das Curcumä-Pulver sehr deutlich. Demnach wurde durch das Kochen das doppelt-kohlensaure Natron in einfach-kohlensaures verwandelt. 137 Grm. frische Ochsen-galle in einer Flasche mit Salzsäure so lange, bis sie überzusteigen drohte, erhitzt, und das Gas in Kalkwasser geleitet, gab 0,148 Grm. kohlensauren Kalk. Dies würde annähernd

0,086 Procent doppelt - kohlensaures Natron in der Galle, die auch kohlenf. Ammoniak enthält, anzeigen.

Das Destillat von frischer Ochsen-galle aus verschiedenen Blasen, hatte einen dem Moschus ähnlichen Geruch, füllte Bleizucker stark weifs, bläute Lackmus, braute in der Wärme mit Salzsäure und lieferte dann, nach dem Abdampfen, ohne sich dabei zu röthen, einen beträchtlichen Rückstand von Salniak. Das Destillat enthielt also blofs kohlensaures Ammoniak; Hydrothionsäure, die früher Vogel darin fand, konnten die Verfasser nicht darin entdecken.

Aufserdem haben die Verfasser noch die Galle des Hundes und die des Menschen untersucht. In der Hundegalle fanden sie: 1) Ein riechendes Prinzip. 2) Gallenfett. 3) Wahrscheinlich Harz, jedoch in kleiner Menge. 4) Picromel. 5) Viel Farbestoff. 6) Eine Materie, die aus der heilsen weingeistigen Lösung beim Erkalten niederfällt (Gliadin.?). 7) Speichelfstoff, oder eine ähnliche Materie. 8) Schleim. Hier-von scheint nur sehr wenig im gelösten Zustande in der Galle vorzukommen, da diese gar kein, oder sehr wenig kohlensaures Natron enthält. 9) Wahrscheinlich talg- oder ölsaures Kali. 10) Essigsaures, phosphorsaures, schwefelsaures und salzsaures Natron. 11) Phosphorsauren Kalk. — In der Galle des Menschen fand sich: Gallenfett, Harz, Picromel und Oelsäure. Der nicht in Weingeist lösliche Theil der Galle enthielt aufser Schleim eine grosse Menge einer in Wasser löslichen Materie. Aufserdementhielt die Galle auch Farbestoff und ohne Zweifel noch mehrere andere Stoffe. Nach Gallen-Asparagin wurde nicht geforscht.