

Schweidnitz den 1. August 1859.

II. Ueber die Gänsegalle und die Zusammensetzung der Taurochenocholsäure; von W. Heintz und J. Wislicenus.

Die erste Untersuchung der Gänsegalle ist von Tiedemann und Gmelin ¹⁾ ausgeführt worden. Bei der mangelhaften Methode solcher Untersuchungen in den zwanziger Jahren und wegen nur geringer Mengen des den genannten Forschern zu Gebote stehenden Materiales lassen die Ergebnisse jener Arbeit die eigentliche Natur der Gänsegalle ziemlich im Dunkeln. Sie sind im Wesentlichen folgende: Der in Alkohol unlösliche Theil der zur Trockne abgedampften Gallenflüssigkeit der Gänse besteht aus in Wasser nicht, in Essigsäure nur wenig löslichem Schleim und aus einer speichelstoffartigen Materie, welche von heissem Wasser aufgenommen wird. Die alkoholische Lösung giebt beim Schütteln mit Aether einen starken Niederschlag. Die über demselben stehende gelbbraune Flüssigkeit hinterläßt nach dem Verdampfen ein sprödes, braunes Harz, welches ausser Gallenharz noch Talg- und Oelsäure zu enthalten scheint. Die wässrige Lösung des durch Aether hervorgebrachten Niederschlages wird durch Bleizucker nicht, wohl

1) Tiedemann und Gmelin, die Verdauung nach Versuchen. Zweite Auflage, Bd. II, S. 143.

aber in reichlicher Menge durch Bleiessig gefällt. Wird der so erhaltene Bleiniederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt und die Flüssigkeit abfiltrirt und verdampft, so löst sich der Rückstand grösstentheils in warmem Wasser auf, beim Erkalten aber scheidet sich eine weisse Substanz wolkig ab und setzt sich langsam zu Boden. Den in kaltem Wasser leicht löslichen Körper erklärten Tiedemann und Gmelin für Pikromel. Ausserdem wollten sie durch Auskochen des Schwefelbleiniederschlags mit Wasser noch Gallenharz gewonnen haben. Die Untersuchung der Asche der Gänsegalle ergab vorzugsweise Natronverbindungen.

Nachdem durch Strecker's ausgezeichnete Arbeit über die Ochsegalle und die von ihm in Gemeinschaft mit Gundelach unternommenen Untersuchung der Schweinegalle die Natur jenes wichtigen thierischen Sekretes aufgeklärt und zugleich der Nachweis geführt worden war, dass die Gallen verschiedener Thiere ihrer Zusammensetzung nach verschiedene Bestandtheile enthalten, welche jedoch in der Art ihrer Zerlegung grosse Aehnlichkeiten zeigen, unternahm Marsson ¹⁾ eine neue Untersuchung der Gänsegalle, welche ihn in derselben eine eigenthümliche schwefelhaltige Säure vermuthen liess, für die er den Namen »Chenocholinsäure« vorschlug. Zu dieser Annahme bewog ihn die rhombisch-tafelförmige Krystallgestalt des aus der alkoholischen Lösung durch Aether gefällten Natronsalzes der Säure, der grosse Schwefelgehalt desselben und einige eigenthümliche Reactionen, z. B. die Fällung durch Salzsäure, Chlorbaryum und Chlorcalcium. Die elementare Zusammensetzung vermochte Marsson indessen nicht zu ermitteln, da die eine angestellte Elementaranalyse zu keiner Formel führte.

Durch Vermittelung von Frau Dähnert in Rügenwalde und Frau Bauer in Stolp gelang es uns, einer grösseren Menge von Gänsegalle habhaft zu werden, zwar nicht der ganzen Gallenblasen, sondern nur des Inhaltes derselben,

1) Archiv der Pharmacie 2. Reihe Bd. 58, S. 138.*

welcher behufs besserer Conservirung mit starkem Alkohol vermischt worden war. In Folge davon hatte sich schon der grösste Theil des Gallenschleims abgeschieden. Zu seiner vollständigen Entfernung wurde noch viel sehr starker Alkohol zugesetzt, die Lösung dann von dem flockigen Niederschlage abfiltrirt und im Wasserbade möglichst zur Trockne verdampft. Die zurückbleibende braune Masse wurde gepulvert, wobei der fliegende Staub die Respirationsorgane sehr heftig afficirte, und das Pulver in einer wohl verschlossenen trocknen Flasche mit absolutem Alkohol geschüttelt. Der grösste Theil löste sich auf und nur etwas Schleim und Farbstoff blieben zurück. Die braune alkoholische Lösung wurde durch Aetherzusatz pflasterartig gefällt, der Niederschlag in Alkohol gelöst und abermals durch Aether abgeschieden.

Die vereinigten ätherischen Flüssigkeiten hinterliessen beim Verdunsten ein goldgelbes Oel, in welchem concentrisch gruppirte Nadeln eines *krystallinischen Körpers* bemerkbar waren. Da diese sich durch Wasser nicht ausziehen liessen, suchten wir sie durch Auflösung des Fettes in Chloroform und Schwefelkohlenstoff zu gewinnen. Indessen vergeblich, denn beide Flüssigkeiten lösten auch die Krystalle, welche namentlich aus der Chloroformlösung sehr schön anschossen. Nur durch wiederholtes Abpressen zwischen Fliesspapier, wobei die ölige Masse in dasselbe eindrang, und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Aether gelang es uns, sie ziemlich rein von Beimengungen zu erhalten. Sie stellten so eine schneeweiße, etwas verfilzte seidenglänzende Krystallmasse dar. In siedendem Wasser schmolzen sie sofort und erstarrten beim Erkalten wiederum krystallinisch, ohne gelöst zu werden. Kochende Kalilauge veränderte sie ebenso wenig, wie Chlorwasserstoffsäure. Die alkoholische Lösung reagirte vollkommen neutral. Die Quantität dieser Substanz war so gering, dass weitere Versuche damit nicht angestellt werden konnten. Natürlich musste auch die Zusammensetzung unermittelt bleiben.

Das beim Abpressen dieser Krystalle in das Papier eingedrungene Oel wurde durch Aether wieder ausgezogen

und derselbe darauf verdunstet. Kalilauge verseifte beim Kochen den gelben öligen Rückstand leicht und vollkommen. Nach dem Abheben der Seife wurde sie mit Wasser übergossen. Sie löste sich in einer kleinen Quantität desselben vollkommen klar auf. Durch Zusatz von Schwefelsäure wurden die Fettsäuren für sich abgeschieden und bildeten ein gelbliches Oel. Mit Baryt liefs sich eine in Wasser unlösliche Verbindung darstellen. Die bei der ersten Verseifung entstandene kalihaltige Flüssigkeit neutralisirten wir mit Schwefelsäure, dampften zur Trockne ein und behandelten mit absolutem Alkohol. Nach dem Verdunsten desselben blieb eine dicke, gelbliche, in Wasser lösliche Flüssigkeit zurück, welche sowohl am Geschmack als auch durch die Entwicklung von Acrolein bei der trocknen Destillation als Glycerin sicher erkannt wurde. Die Gänsegalle enthält also *Glyceride* flüssiger Fettsäuren.

Der durch Aether in der alkoholischen Lösung der Galle hervorgebrachte Niederschlag wurde im Wasserbade zur Trockne gebracht, was sehr schwer und nur durch fortwährendes Umrühren gelang; der Rückstand wurde wieder in absolutem Alkohol gelöst und mit frisch ausgeglühter Thierkohle behandelt. Eine vollständige Entfärbung war trotz mehrfacher Versuche nicht zu erreichen. Ein Theil der gelb gefärbten Lösung wurde darauf durch wasserhaltigen Aether gefällt und einige Tage lang sich selbst überlassen. Es hatte sich der amorphe, weiche Niederschlag in eine krystallinische Masse verwandelt. Die Krystalle waren kleine rhombische Tafeln, wie sie Marsson schon beobachtete, von einem Durchmesser bis zu einer halben Linie. An der Luft zerflossen sie sehr schnell. Diese rhombischen Tafeln, welche Marsson als das Natronsalz der Chenocholeinsäure betrachtete, sind indessen nicht die einzigen Krystalle, welche sich bei längerem Stehen des ätherischen Niederschlages bilden. Hoch über demselben, an den Wänden des Glasgefäßes setzen sich nämlich aus der alkoholisch-ätherischen Flüssigkeit concentrisch gruppirte, sehr dünne, bis einen Viertelzoll lang werdende,

weiße Nadeln an, deren Substanz in der Flüssigkeit somit etwas löslich zu seyn scheint. Die Anzahl dieser Krystalle war so gering, daß damit kein anderer Versuch angestellt werden konnte, als der den Nachweis führende, daß sie eine organische Säure und eine feuerfeste Basis enthalten. Letztere blieb nach dem Verbrennen geschmolzen zurück und reagierte, mit einem Tropfen Wasser befeuchtet, stark alkalisch. Beide Salze, sowohl das rhombisch tafelförmige als das nadelförmige, sind in Wasser sehr leicht löslich.

Mit der wässerigen Lösung eines Theiles der Gallensubstanz stellten wir einige qualitative Versuche an.

Durch Essigsäure und Weinsäure nicht, wohl aber durch Salzsäure wird die Gallensäure flockig abgeschieden. Indessen ist sie nur in einem Ueberschusse des letzteren Reagens unlöslich. Ist dieser entfernt, so verschwindet der gebildete Niederschlag bei Zusatz von reinem Wasser sofort.

Neutrales essigsaures Blei bringt keinen Niederschlag hervor. Nach längerer Zeit erst, schneller beim Kochen, entsteht eine geringe Trübung, welche sich flockig zu Boden setzt.

Basisch essigsaures Bleioxyd dagegen bringt sogleich eine starke pflasterartige Fällung hervor. Der Niederschlag ist in Alkohol etwas löslich.

Chlorbarium und Chlorcalcium gaben weiße, in Wasser nicht, wohl aber in Alkohol lösliche flockige Niederschläge.

Schwefelsaure Magnesia fällt nichts. Erst auf Zusatz von etwas Ammoniak entsteht ein weißer flockiger, in Salmiaklösung wieder verschwindender Niederschlag.

Das braune, durch Eisenchlorid gefällte Eisensalz ist leicht löslich in Alkohol, aus welchem es durch Wasserzusatz wieder abgeschieden wird. Ebenso verhält sich das weißliche Manganoxydsalz.

Essigsaures Kupferoxyd und salpetersaures Silberoxyd bringen keine Niederschläge hervor, ebensowenig Quecksilberchlorid, während salpetersaures Quecksilberoxyd eine mit der Zeit zunehmende Trübung verursacht.

Behufs der Bestimmung der Aschenbestandtheile wurde eine kleinere Quantität Gallensubstanz nach möglichstem vorherigen Austrocknen verbrannt. Sie wird dabei zuerst ziemlich dünnflüssig und schäumt stark auf. In Folge davon bleibt eine poröse Kohle übrig, welche ziemlich schwer verbrennt. Die farblose alkalisch reagirende Asche bleibt in geschmolzenem Zustande zurück. Sie besteht zumeist aus schwefelsaurem Natron, enthält aber auch noch etwas Chlor und eine nicht unbeträchtliche Menge Kali.

Um das vorhandene Chlornatrium und womöglich auch das Kali zu entfernen, nahmen wir die von Strecker und Gundelach bereits angewendete Reinigung des Gallensalzes mit vollkommen neutralem schwefelsauren Natron vor. Eine concentrirte wässerige Lösung des ersteren wird durch eine eben solche des Glaubersalzes in Gestalt zähflüssiger Tropfen zerfällt, welche nach einigen Tagen fester werden, indessen doch nicht vollständig erhärten. Diese Fällung und mehrtägige Digestion wurde noch einige Male wiederholt, das Gallensalz darauf im Wasserbade völlig getrocknet und mit absolutem Alkohol ausgezogen. Es konnten nun weder Chlor noch Schwefelsäure in der Lösung nachgewiesen werden. Beim Verdampfen blieb das Gallensalz als hellgelbe amorphe Masse zurück, welche nach der Fällung der alkoholischen Lösung durch Aether wiederum zu den charakteristischen rhombischen Tafeln wurde, während sich keine Spur der concentrisch gruppirten Nadeln mehr zeigte, von welchen daher wohl anzunehmen ist, daß sie das Kalisalz der Gänsegallensäure waren, welches sich jedenfalls mit dem schwefelsauren Natron in das Natronsalz und schwefelsaures Kali umgesetzt hatte. Diese Ansicht findet durch die Abwesenheit des Kalis in der Asche der so gereinigten Substanz ihre Bestätigung.

Zur Ausführung von Elementaranalysen wurde das reine Gallensalz im Luftbade bei 100 bis 110° getrocknet. So lange noch Wasser entwich, war die Masse weich und bläsig, nach dem vollständigen Austrocknen aber bildete sie

eine spröde, lockere, leicht zerreibbare Masse, deren frisch bereitetes Pulver höchst elektrisch war.

Die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung der in einem Platinschiffchen befindlichen Substanz wurde durch Verbrennen im Sauerstoffstrom mit einer Mischung von Kupferoxyd und Bleioxyd und vorgelegten blanken Kupferspähnen vorgenommen. Als die Analysen I bis IV auf diese Weise längst ausgeführt waren, machte Limpricht¹⁾ darauf aufmerksam, daß glühendes Kupfer die Kohlensäure theilweise zu Kohlenoxyd reducire. Ehe noch Lautemann nachwies²⁾, daß nur fein vertheiltes Kupfer, nicht aber feste Spähne dieses Metalles jene Reduction hervorzubringen im Stande seyen, unternahmen wir eine Controlverbrennung, welche so eingerichtet war, daß die blanken Kupferspähne im Verbrennungsrohre zwischen zwei Kupferoxydlagen eingeschlossen waren, so daß sich das gebildete Kohlenoxyd wieder zu Kohlensäure hätte oxydiren müssen. Die Ergebnisse dieser Analyse V stimmen übrigens mit denen von I bis IV fast genau überein, so daß schon daraus hervorging, daß eine solche Reduction durch die glühenden Kupferspähne nicht hatte erfolgen können.

Die Kohle im Platinschiffchen war nie ganz vollständig verbrennbar, da sie von der geschmolzenen, aus schwefelsaurem Natron bestehenden Asche umschlossen und so der Sauerstoffeinwirkung entzogen wurde. Der Inhalt des Platinschiffchens wurde deshalb mit Wasser auf ein gewogenes Filter gebracht, die Kohle dort gut ausgewaschen, das Ganze getrocknet und gewogen. Das ganze Uebergewicht kam indessen nicht dem Kohlenstoff zu. Nach dem Verbrennen des Filters war nämlich die Aschenmenge stets größer als das Gewicht der Filterasche seyn konnte, jedenfalls in Folge davon, daß die Kohle noch etwas Natronsalz zurückgehalten hatte. Die Menge des Kohlenstoffs wurde jedesmal durch Subtraction des Aschenmehrgewichtes von dem zuerst erhaltenen Uebergewichte leicht berechnet.

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVIII, S. 46.

2) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIX, S. 301.

I. 0,1663 Grm. Substanz gaben 0,1338 Grm. Wasser = 0,01487 Grm. Wasserstoff oder 8,94 Proc. und 0,3630 Grm. Kohlensäure = 0,0990 Grm. Kohlenstoff, wozu noch 0,0003 Grm. an nachgewogenem Kohlenstoff kommen; in Summa also 0,0993 Grm. oder 59,71 Proc.

II. 0,2727 Grm. Substanz gaben 0,2128 Grm. Wasser = 0,02364 Grm. Wasserstoff = 8,67 Proc. und 0,5947 Grm. Kohlensäure = 0,16219 Grm. Kohlenstoff, dazu an nachgewogenem Kohlenstoff 0,0005 Grm.; im Ganzen also 0,16269 Grm. oder 59,66 Proc.

III. 0,1841 Grm. Substanz lieferten 0,1431 Grm. Wasser = 0,0159 Grm. Wasserstoff oder 8,64 Proc., und 0,4011 Grm. Kohlensäure = 0,1094 Grm. Kohlenstoff; dazu an nachgewogenem Kohlenstoff 0,0006 Grm., in Summa also 0,1100 Grm. oder 59,75 Proc.

IV. 0,1921 Grm. Substanz gaben 0,1516 Grm. Wasser = 0,01684 Grm. Wasserstoff oder 8,77 Proc., und 0,4203 Grm. Kohlensäure = 0,11463 Grm. Kohlenstoff, dazu noch 0,0002 Grm.; im Ganzen also 0,11483 Grm. Kohlenstoff oder 59,78 Proc.

V. 0,2158 Grm. Substanz gaben 0,1690 Grm. Wasser = 0,01878 Grm. Wasserstoff oder 8,70 Proc. und 0,4721 Grm. Kohlensäure = 0,12875 Grm. Kohlenstoff, dazu noch 0,0001 Grm.; im Ganzen also an Kohlenstoff 0,12886 Grm. oder 59,71 Proc.

Der Stickstoff wurde nach der Methode von Will und Varrentrapp bestimmt, und zwar als Platinsalmiak auf gewogenem Filter.

VI. 0,2657 Grm. Substanz gaben 0,1682 Grm. Platinsalmiak, woraus sich der Stickstoffgehalt zu 0,01056 Grm. 3,97 Proc. berechnet.

VII. 0,3932 Grm. Substanz gaben 0,2486 Grm. Platinsalmiak = 0,01561 Grm. Stickstoff oder 3,97 Proc.

Die Ermittlung des Schwefelgehaltes geschah nach der von einem von uns angegebenen Methode).

VIII. Es lieferten 0,6167 Grm. Substanz 0,2571 Grm.

schwefelsauren Baryt; woraus sich der Gehalt an Schwefel zu 0,03541 Grm. oder 5,74 Proc. berechnet.

Zur Bestimmung der Aschenmenge wurde das Salz im Platintiegel bis zum Verbrennen aller Kohle bei Luftzutritt geglüht, Schwefelsäure hinzugesetzt und nach Verjagung des Ueberschusses durch Glühen gewogen.

IX. 0,8846 Grm. Substanz hinterließen 0,1107 Grm. schwefelsaures Natron = 0,04845 Grm. Natron oder 5,48 Proc.

X. 0,7769 Grm. hinterließen 0,0998 Grm. schwefelsaures Natron = 0,04368 Grm. Natron oder 5,63 Proc.

Die Resultate der Analyse stellen sich danach folgendermaßen:

Das Salz enthält in 100 Theilen:

	I	II	III	IV	V	VI
Kohlenstoff =	59,71	59,66	59,75	59,78	59,71	—
Wasserstoff =	8,94	8,67	8,64	8,77	8,70	—
Stickstoff =	—	—	—	—	—	3,97
Schwefel =	—	—	—	—	—	—
Sauerstoff =	—	—	—	—	—	—
Natron =	—	—	—	—	—	—
	VII	VIII	IX	X	Mittel	
Kohlenstoff =	—	—	—	—	59,72	
Wasserstoff =	—	—	—	—	8,74	
Stickstoff =	3,97	—	—	—	3,97	
Schwefel =	—	5,74	—	—	5,74	
Sauerstoff =	—	—	—	—	16,28	
Natron =	—	—	5,48	5,63	5,55	
						100,00.

Aus diesen Zahlen kann eine Formel für die in dem analysirten Salze enthaltene Säure nicht abgeleitet werden, ebenso wenig wie Marsson nach den Resultaten seiner Analysen dazu im Stande war. Dieselben stimmen übrigens nicht zu den unserigen, wahrscheinlich weil er die Galle nicht mit schwefelsaurem Natron behandelt und also eine weniger reine Substanz angewendet hatte.

Er fand in 100 Theilen Gallensalz

Kohlenstoff	=	57,19
Wasserstoff	=	8,39
Stickstoff	=	3,48
Schwefel	=	6,34
Sauerstoff	=	19,82
Natron	=	4,78
		<hr/> 100,00

Dafs übrigens auch wir es nicht mit einer vollkommen reinen Substanz zu thun hatten, ging aufer aus der gelben Färbung noch daraus hervor, dafs die wässerige Lösung des Gallensalzes mit neutralem essigsaurem Bleioxyd nach einigem Stehen noch immer einen geringen Niederschlag gab. Da die Erfahrung übrigens gelehrt hat, dafs die schwefelhaltigen Gallensäuren überhaupt nicht ganz von den schwefelfreien Säuren befreit werden können, so stellten auch wir, um das Material zu schonen, keine weiteren Reinigungsversuche an, sondern schritten sogleich zur Zerlegung der Säure.

Nach einem Vorversuche mit geringer Menge der Substanz, welcher ergab, dafs die Gänsegallensäure durch längeres Kochen mit Baryt, wobei im Anfange ein deutlicher Ammoniakgeruch auftritt, in eine neue, eigenthümliche Säure und eine krystallinische, dem Taurin ähnliche schwefelhaltige Verbindung zerlegt wird, unterwarfen wir eine gröfsere Quantität der Zersetzung durch Barythydrat.

Zu diesem Zweck, und um die Gegenwart von Alkalisalzen möglichst zu vermeiden, lösten wir die aus der alkoholischen Lösung durch Fällung mit Aether gereinigte Gallensubstanz in Wasser auf und fällten mit basisch essigsaurem Bleioxyd. Der pflasterartige Niederschlag wurde möglichst ausgewaschen und in Alkohol gebracht. In diesem löste er sich nur wenig, erhärtete aber so, dafs er zerkleinert und in der Flüssigkeit aufgeschlämmt werden konnte. Es wurde darauf Schwefelwasserstoffgas bis zu völliger Zersetzung hindurch geleitet, und die alkoholische Lösung der Säure vom Schwefelbleiniederschlag durch Filtration ge-

trennt. Im Wasserbade zur Trockne verdampft, blieb eine weiche, bräunliche Masse, die Säure, zurück. Beim Uebergießen mit Wasser löste sie sich zum größten Theile darin auf, hinterließ aber eine weiße, perlmutterglänzende Substanz in sehr geringer Quantität, auf welche wir später zurückkommen werden. Jedenfalls ist es dieselbe, welche schon Tiedemann und Gmelin beobachteten.

Die wässrige Gallensäure reagirte entschieden sauer. Mit Barytwasser versetzt, gab sie einen starken, dichten Niederschlag. Nach Zusatz eines großen Ueberschusses von Barythydrat wurde das Ganze in einem mit langem Condensationsrohre versehenen Kolben 36 Stunden lang im Kochen erhalten, wobei der Niederschlag mehr und mehr eine feinkörnige Beschaffenheit annahm. Nach dem Erkalten wurde das überschüssige Barythydrat, welches sich krystallinisch abgesetzt hatte, in Wasser gelöst und filtrirt. In dem auf dem Filter zurückgebliebenen Niederschlage mußte die durch Spaltung entstandene Säure, in der Flüssigkeit dagegen das Taurin oder ein diesem ähnlicher Körper enthalten seyn.

Zur Entfernung des Baryts wurde Kohlensäure durch die Flüssigkeit geleitet, die wässrige Lösung von dem niedergeschlagenen kohlen sauren Baryt abfiltrirt und zur Trockne verdunstet. Es blieb eine gelbliche krystallinische Masse zurück, welche sich in Wasser zum größten Theile löste. Das Unlösliche war kohlen saurer Baryt. Der Verdampfungsrückstand der wässrigen Flüssigkeit bestand fast vollständig aus farblosen, durch eine gelbe zähe Substanz verunreinigten Krystallen. Die Masse wurde zunächst mit salzsäurehaltigem Alkohol übergossen, um so vielleicht vorhandenes Glycocoll zu lösen. In der That blieben nach dem Verdunsten des Alkohols auf einem Uhrglase feine verfilzte Nadeln, jedenfalls salzsaures Glycocoll, zurück; freilich in so geringer Menge, daß an eine nähere Untersuchung nicht zu denken war.

Den in salzsäurehaltigem Alkohol unlöslichen Theil der Krystallmasse erhielten wir durch mehrmaliges Umkrystalli-

siren völlig farblos. Die Gestalt der zum Theil sehr schön ausgebildeten Krystalle war vollständig die des Taurins. Obgleich danach die Identität des viel Schwefel enthaltenen Körpers mit dem Taurin zweifellos war, stellten wir doch, zur vollständigen Sicherung, zwei Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen an.

I. 0,3465 Grm. der trockenen Substanz lieferten beim Verbrennen im Sauerstoffstrome mit einem Gemisch von Kupferoxyd und Bleioxyd und vorgelegten blanken Kupferspähen 0,1826 Grm. Wasser = 0,02029 Grm. Wasserstoff oder 5,86 Proc. und 0,2451 Grm. Kohlensäure = 0,066845 Grm. Kohlenstoff oder 19,29 Proc. Das Platinschiffchen, in welchem die Substanz verbrannt worden war, hatte dasselbe Gewicht wie vorher. Die Substanz war also von Asche frei.

II. 0,2232 Grm. Substanz gaben 0,1143 Grm. Wasser = 0,0127 Grm. Wasserstoff oder 5,69 Proc. und 0,1571 Grm. Kohlensäure = 0,042845 Grm. Kohlenstoff oder 19,20 Proc.

Die analysirten Krystalle waren hiernach wirklich Taurin.

	Gefunden		Berechnet
	I	II	
Kohlenstoff	19,29	19,20	19,20
Wasserstoff	5,86	5,69	5,60

Eine Schwefel- und Stickstoffbestimmung haben wir als unnöthig nicht gemacht, um so mehr, da die noch vorhandene Menge Taurin dazu kaum ausgereicht haben würde.

Das auf dem Filter gesammelte Barytsalz wurde nach vollständigem Auswaschen durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt. Hierbei schied sich die Säure flockig aus, wurde auf dem Filter mit Wasser ausgewaschen, zwischen Papier abgepresst und in starkem Alkohol gelöst. Beim langsamen Verdunsten desselben trat Krystallisation nicht ein, sondern die Säure blieb harzig und von gelblicher Farbe zurück. In Wasser löste sie sich nicht, wohl aber in Alkohol und Aether. Da sie trotz wiederholten Lösens in absolutem Alkohol, Verdampfen desselben und mehrfacher

Behandlung mit Wasser noch etwas Stickstoff enthielt, von unzersetzter Gallensäure also nicht vollständig frei war, wurde sie noch einmal an Baryt gebunden und einen Tag lang mit einem Ueberschuß desselben gekocht. Auf dieselbe Weise wie früher abgeschieden und gereinigt, entwickelte sie indess beim Erhitzen mit frisch ausgeglühtem Natronkalk noch immer etwas Ammoniak. Sie wurde daher mit viel Kalilauge versetzt und noch sechs Stunden lang im Kochen erhalten. Beim Erkalten schied sich das Kalisalz aus der in der Wärme durchsichtigen Lösung ab, wurde aber nach dem Entfernen der Kalilauge von Wasser leicht aufgenommen.

Durch Chlorwasserstoffsäure unlöslich abgeschieden, wurde die Säure auf dem Filtrum gesammelt, mit Wasser wohl ausgewaschen, abgeprefst, getrocknet und in absolutem Alkohol gelöst. Beim Eindampfen der Lösung blieb sie wiederum als harzige hellgelblich gefärbte Masse zurück, welche nun frei von Stickstoff war und auf dem Platinblech ohne Rückstand verbrannte. Weder durch langsames Verdunsten der alkoholischen oder ätherischen Lösung, noch auch durch Niederschlagen vermittelt Wasser war sie krystallinisch zu erhalten. In letzterem Falle schied sie sich völlig amorph ab und setzte sich größtentheils zu Boden, nie aber vollständig, denn selbst nach monatelangem Stehen der Flüssigkeit blieb stets noch ein Theil äußerst fein suspendirt. Nur einmal gelang es uns, die Säure krystallinisch zu erhalten, und zwar als wir die alkoholische Lösung, ohne eine Spur der Säure niederzuschlagen, mit Wasser verdünnten und mehrere Wochen lang sich selbst überließen. Die Form der Krystalle war aber nicht vollständig deutlich zu erkennen, doch schien sie ein kurzes, an den Enden mannichfaltig abgestumpftes Prisma zu seyn. In alkoholischer Lösung reagirt sie sauer und giebt mit Zucker und Schwefelsäure die blutrothe für die Gallensäuren charakteristische Färbung. Bei 100° getrocknet erweichte sie zunächst, wurde aber nach Entfernung des Wassers fest und zerreibbar. Das frisch bereitete Pulver war im höchsten Grade

elektrisch. Zwei damit angestellte Elementaranalysen hatten folgende Resultate.

I. 0,1942 Grm. lieferten beim Verbrennen 0,1772 Grm. Wasser = 0,019689 Grm. Wasserstoff oder 10,14 Proc. und 0,5370 Grm. Kohlensäure = 0,14645 Grm. Kohlenstoff oder 75,41 Proc.

II. 0,1694 Grm. Substanz gaben 0,1528 Grm. Wasser, = 0,016978 Grm. Wasserstoff oder 10,02 Proc. und 0,4671 Grm. Kohlensäure = 0,12739 Grm. Kohlenstoff oder 75,20 Proc.

Die analysirte Säure, auf dieselbe Weise gebildet wie die Cholsäure aus der Taurocholsäure, ist weder mit dieser, noch mit der Hyocholsäure identisch. Schon ihr in manchen Beziehungen abweichendes Verhalten, ja selbst die Krystallform des Natronsalzes der ursprünglichen Gänsegallensäure liefsen eine Verschiedenheit vermuthen, und die Analyse bestätigt es vollkommen. Die gefundenen analytischen Ergebnisse liegen sehr weit von den für die Cholsäure von Strecker gefundenen ab, namentlich ist der Kohlenstoffgehalt viel gröfser, der Sauerstoffgehalt dagegen viel kleiner als bei der Cholsäure. Schon näher stehen die für die Hyocholsäure nach Strecker's und Gundelach's Formel berechneten Zahlen. Die Hyocholsäure enthält, als $C_{50}H_{40}O_8$, in 100 Theilen

Kohlenstoff	74,26
Wasserstoff	9,90
Sauerstoff	15,84
	<hr/> 100,00.

Der Kohlenstoffgehalt der von uns analysirten Substanz ist noch um etwa 1 Proc. höher, das Atomgewicht derselben also vermuthlich gröfser als das der Hyocholsäure. Vollständig genau stimmen übrigens die von uns erhaltenen Zahlen zu keiner Formel, doch liegen sie in der Mitte zwischen zwei nur wenig von einander verschiedenen, zwischen $C_{54}H_{44}O_8$ und $C_{54}H_{42}O_8$.

Berechnet für:		Gefunden		
$C_{54}H_{42}O_8$	$C_{54}H_{44}O_8$	I.	II.	Mittel
C = 75,35	75,00	75,41	75,20	75,31
H = 9,77	10,19	10,14	10,02	10,08
O = 14,88	14,81	14,45	14,78	14,61
100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Der Kohlenstoffgehalt unserer Säure, welche am besten als *Chenocholalsäure* zu bezeichnen ist, stimmt mehr zur ersteren, der Wasserstoffgehalt dagegen besser zur zweiten Formel. Es ist hiernach nicht sicher zu entscheiden, welche von beiden der *Chenocholalsäure* zukommt. Vollständig rein war sie nicht. Sie enthielt noch eine gelblich färbende fremde Substanz. Der für die erste Formel um 0,29 Proc. zu hohe Wasserstoffgehalt indessen nahm uns von Anfang an mehr für die Formel $C_{54}H_{44}O_8$ ein, welche sich von der *Hyocholalsäure* um ein Mehr von C_4H_4 unterscheidet.

Die *Chenocholalsäure* löst sich in kalter concentrirter Kalilauge nicht auf, vereinigt sich aber doch, namentlich beim Erwärmen, mit der Basis. Sobald die Lauge abgegossen ist, wird das Kalisalz leicht von reinem Wasser aufgenommen. Um es von einem Ueberschuß an Kali vollständig zu reinigen, leiteten wir durch die Lösung einen Kohlensäurestrom bis alles Alkali in kohlensaures Salz übergeführt war, dampften zur Trockne ein und lösten das *chenocholalsäure* Kali in absolutem Alkohol. Nach dem Verdunsten blieb es als amorphe, klare Masse zurück. Aus der alkoholischen Lösung wird es durch Aether gefällt, setzt sich aber auch hier nicht krystallinisch, sondern als zähe, durchsichtige Masse ab. Die wässerige und alkoholische Lösung werden durch Kohlensäure getrübt, letztere durch die Fällung von kohlensaurem Kali. Ob sich dabei ein saures Kalisalz bildet, haben wir nicht ermitteln können.

Aus dem Kalisalz stellten wir durch doppelte Zersetzung mit Chlorbaryum den *chenocholalsäuren Baryt* dar. Er fällt als flockige Masse zu Boden, welche auf dem Filter gesam-

melt und mit Wasser ausgewaschen werden kann. Nach dem Trocknen lösten wir ihn in absolutem Alkohol und fällten durch Aether. Es gelang uns, auf diese Weise kleine, weiße, nadelförmige Krystalle von starkem Glasglanz zu erhalten. In Wasser ist das Salz nur sehr schwer löslich, viel leichter dagegen in Alkohol. Beide Lösungen werden durch Kohlensäure unter Bildung von kohlensaurem Baryt zersetzt.

Bei stärkerem Erhitzen schmilzt das Salz, bläht sich unter Schwärzung auf und verbrennt mit stark rufsender Flamme, während kohlensaurer Baryt zurückbleibt.

Das Salz wurde bei 100° vollständig getrocknet und in einem Platinschiffchen im Sauerstoffströme verbrannt. Während der ersten Analyse stieg ein Theil der aufschäumenden Masse aus dem Platinschiffchen heraus und blieb an den Wandungen des Verbrennungsrohres sitzen. In Folge davon war die Barytbestimmung unbrauchbar und auch der Kohlenstoffgehalt fiel natürlich etwas zu niedrig aus.

I. 0,1465 Grm. Substanz gaben 0,1111 Grm. Wasser = 0,012344 Grm. Wasserstoff oder 8,43 Proc. und 0,3413 Grm. Kohlensäure. Hierzu kommen aus 0,0266 Grm. kohlensaurem Baryt noch 0,00600 Grm. Kohlensäure, in Summa also 0,3473 Grm. = 0,09472 Grm. Kohlenstoff oder 64,66 Proc.

II. 0,1564 Grm. Substanz gaben 0,1192 Grm. Wasser 0,01324 Grm. Wasserstoff oder 8,47 Proc. und 0,3642 Proc. Kohlensäure, zu welcher, aus 0,0315 kohlensaurem Baryt, noch 0,00704 Grm. Kohlensäure hinzukommen; im Ganzen also 0,37124 Grm. = 0,10125 Grm. Kohlenstoff oder 64,74 Proc. und endlich 0,02446 Grm. Baryt = 15,64 Proc.

Außerdem unternehmen wir noch eine Barytbestimmung durch Verbrennen einer später bereiteten Portion des krystallisirten Salzes im Platintiegel.

III. 0,1820 Grm. Substanz gaben 0,0357 Grm. kohlensaurem Baryt = 0,02773 Grm. Baryt oder 15,15 Proc.

Zur Vergleichung der gefundenen Werthe mit den für die beiden oben als möglicherweise passend bezeichneten

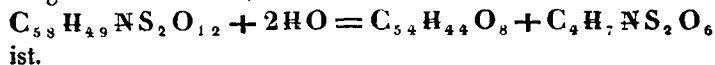
Formeln berechneten Zahlen diene folgende vergleichende Uebersicht;

Berechnet für			Gefunden			Mittel
$C_{5,4}H_{4,1}BaO_8$	$C_{5,4}H_{4,3}BaO_8$		I	II	III	
C	65,13	64,86	64,66	64,74	—	64,70
H	8,24	8,61	8,43	8,47	—	8,45
O	11,26	11,21	—	11,16	—	11,46
BaO	15,37	15,32	—	15,64	15,15	15,39
100,00		100,00	100,00			100,00

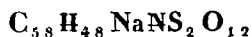
Da besondere Sorgfalt auf die Wasserstoffbestimmungen verwendet worden war, so bleibt wohl kein Zweifel an der Richtigkeit der Formel $C_{5,4}H_{4,3}BaO_8$ für den chenocholalsäuren Baryt und $C_{5,4}H_{4,4}O_8$ für die Chenocholalsäure.

Dieselbe ist also der Hyocholalsäure homolog und unterscheidet sich von dieser durch ein Plus von C_4H_4 .

Unter der Annahme, daß die Gänsegallensäure, welche wir statt des von Marsson vorgeschlagenen Namens »Chenocholinsäure«, welchen sie mit der schwefelfreien Hyocholinsäure zusammenstellen würde, *Taurochenocholsäure* zu benennen vorschlagen, sich unter denselben Vorgängen in Taurin und Chenocholalsäure spalte, wie dies Strecker für die Choleinsäure oder Taurocholsäure voraussetzt, so muß ihre Zusammensetzung durch die Formel $C_{5,8}H_{4,9}NS_2O_{1,2}$ ausgedrückt werden, da



Das Natronsalz der Taurochenocholsäure



verlangt

$C_{5,8}$	=	348	=	62,03
$H_{4,8}$	=	48	=	8,56
N	=	14	=	2,50
S_2	=	32	=	5,70
$O_{1,1}$	=	88	=	15,69
NaO	=	31	=	5,52
		561		100,00

Mit den für das taurochenocholsaure Natron gefundenen procentischen Werthen verglichen, zeigte sich hier ein zu hoher Kohlenstoffgehalt, während die für den Stickstoff berechnete Zahl niedriger als die gefundene ist. Letzteres erklärt sich daraus, dafs durch die Reinigung mit schwefelsaurem Natron im Gallensalze vorhandenes Ammoniumoxydsalz nicht zersetzt werden konnte und der von diesem herührende Stickstoff also nicht entfernt worden ist. Für den um etwas mehr als 2 Proc. zu niedrigen Kohlenstoffgehalt indessen genügt diese Erklärung durch das Vorhandenseyn anderer, kohlenstoffärmerer Verunreinigungen nicht völlig.

Bei Weitem besser stimmen die berechneten Zahlen zu den gefundenen, wenn angenommen wird, die Taurochenocholsäure spalte sich in Chenocholsäure und Taurin, ohne Wasser aufzunehmen. Dagegen sprechen indessen alle übrigen bekannten Spaltungsvorgänge durchaus. Eher möglich wäre es, dafs das taurochenocholsaure Natron nach dem Trocknen noch zwei Aequivalente nicht zu seiner Constitution gehörigen Wassers zurück hielte. Unter dieser Voraussetzung wären die für dasselbe berechneten Procentzahlen der Elemente, denen wir die gefundenen im Mittel beifügen, folgende

	Berechnet		Gefunden
$C_{58} =$	348	60,10	59,72
$H_{50} =$	50	8,64	8,74
$N =$	14	2,42	3,96
$S_2 =$	32	5,53	5,74
$O_{13} =$	104	17,96	16,29
$NaO =$	31	5,35	5,55
	579	100,00	100,00

Auch die Annahme, dafs nur ein Aequivalent Wasser mit dem taurochenocholsauren Natron verbunden bleibe, läfst sich noch ziemlich gut mit den durch die Elementaranalyse gewonnenen Zahlen vereinigen. In diesem Falle stellen sich die berechneten Werthe folgendermaßen:

C_{58}	=	348	=	61,05
H_{49}	=	49	=	8,60
N	=	14	=	2,46
S_2	=	32	=	5,61
O_{12}	=	96	=	16,84
NaO	=	31	=	5,44
				<hr/>
				570 100,00

Einen vollgültigen Beweis für irgend eine dieser Annahmen vermögen wir jetzt allerdings nicht beizubringen.

Andere Salze der Chenocholalsäure konnten wir nicht in zur Analyse hinreichenden Mengen darstellen. Mit nur sehr geringer Quantität des Kalisalzes machten wir jedoch noch einige Reactionsversuche, die nachstehende Ergebnisse hatten.

Die wässerige Lösung des chenocholalsäuren Kalis giebt weisse, flockige, in Alkohol lösliche Niederschläge mit Chlorcalcium, schwefelsaurer Magnesia, schwefelsaurem Zinkoxyd, Quecksilberchlorid, salpetersaurem Quecksilberoxydul, neutralem essigsaurem Bleioxyd und salpetersaurem Silberoxyd. Das Silbersalz schwärzt sich leicht im directen Sonnenlichte. Essigsaures Kupferoxyd giebt ein flockiges hellblaues Salz, Eisenchlorid einen flockigen braunen Niederschlag.

Weiter oben erwähnten wir eine eigenthümliche, weisse, krystallinische, perlmutterglänzende Substanz, welche unlöslich zurückblieb, als die aus dem durch basisch essigsaures Bleioxyd hervorgebrachten Niederschlage vermittelt Schwefelwasserstoff abgeschiedene und aus der alkoholischen Lösung durch Eindampfen gewonnene Taurochenocholsäure in Wasser gelöst wurde. Auf dem Filter mit Wasser ausgewaschen, wurde sie in absolutem Alkohol gelöst und dieser durch längeres Stehen an einem warmen Orte verdunstet. Die Substanz blieb in kleinen, perlmutterglänzenden Krystallen zurück, welche sich unter dem Mikroskope meistens als Tafelfragmente darstellten. Nur selten waren vollkommen ausgebildete Individuen zu sehen. Ihre Form war eine sechseitige Tafel, von deren Seiten zwei gegenüberliegende stets länger waren als die übrigen. Die vier

an diesen liegenden Winkel waren deutlich gröfser als die beiden anderen, von den vier kürzeren Seiten gebildeten, so dafs die zu Grunde liegende Krystallform eine rhombische Tafel mit starken Abstumpfungen an den stumpferen Seitenkanten zu seyn schien. In Alkohol und Aether sind sie leicht löslich, nicht merklich aber in Wasser, welches die alkoholische Lösung milchig trübt, ohne dafs sich selbst nach langem Stehen die Masse vollständig absetzte. Diese äufseren Eigenschaften sind vollkommen die der Paracholsäure. Eine Analyse konnte nicht vorgenommen werden, da die gewonnene Menge äufserst gering war. Um die Natur der Substanz möglichst aufzuklären, unternahmen wir fast mit dem ganzen uns zu Gebote stehenden Materiale noch die folgenden Versuche.

Wir hatten bemerkt, dafs nach jedesmaligem Lösen und Eindampfen nicht mehr die ganze Menge krystallisirte, dafs vielmehr ein Theil sich stets zersetzte und die weifsen Krystalle hell gelblich färbte. Unter dem Mikroskope zeigte sich dann, dafs aufser den Tafelfragmenten noch andere Krystalle, büschelförmig vereinigte, sehr feine Nadeln vorhanden waren.

Wir lösten einen Theil der rein weifsen tafelförmig krystallisirten Substanz in Alkohol und fällten mit heifsem Wasser. Nachdem sich möglichst viel weifse Substanz abgesetzt hatte, dampften wir die darüber stehende milchig getrübbte Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockne ab und übergossen den Rückstand mit kaltem Wasser. Etwas weifse Substanz blieb zurück. Die filtrirte wässerige Lösung gab beim Eindampfen eine sauer reagirende, gelblich gefärbte Masse, welche ebenso wie die weifsen Krystalle mit Zucker und Schwefelsäure die Pettenkofer'sche Reaction zeigte.

Es bleibt hiernach durchaus kein Zweifel mehr, dafs die perlmutterglänzenden Tafeln wirklich eine Paracholsäure sind, ob dieselbe, wie die in der Ochsen-galle enthaltene, oder eine der Gänsegalle eigenthümliche, bleibt wegen Mangels einer Elementaranalyse ungewifs.

Wir hoffen in Zukunft die nicht zu voller Aufklärung

gelangten Partien vorstehender Arbeit durch eine Fortsetzung derselben zu sicherer Entscheidung bringen, durch zahlreiche Analysen mehrerer Salze der Chenocholalsäure die Formel derselben vollständig sicher stellen und ihre ferneren Zersetzungsweisen der Untersuchung unterwerfen zu können. Es bedarf dazu einer bei Weitem größeren Menge von Material, als wir für die hiermit mehr als vorläufige Mittheilung, denn als abgeschlossenes Ganze der Oeffentlichkeit übergebene Arbeit zu unserer Verfügung hatten; voraussichtlich wird der kommende Herbst es uns in für unseren Zweck genügender Quantität zu Gebote stellen.

III. *Ueber den Winkel der optischen Axen des Aragonits für die verschiedenen Fraunhofer'schen Linien; von G. Kirchhoff.*

Hr. Heusser hat die Winkel der optischen Axen des Aragonits für farbiges Licht gemessen und seine Resultate verglichen mit den Werthen, die sich für diese Winkel aus den von Rudberg bestimmten Brechungscoëfficienten desselben Krystalls ergeben ¹⁾. Die Bestimmungen von Rudberg beziehen sich direct auf die Fraunhofer'schen Linien; Hr. Heusser hat seine Messungen mit farbigem Lichte ausgeführt, das er theils durch die gelbe Kochsalzflamme, theils durch absorbirende Mittel von rother, grüner und blauer Farbe herstellte, bei der Berechnung aber als übereinstimmend mit gewissen Fraunhofer'schen Linien annahm. Hr. Heusser findet erhebliche Unterschiede zwischen den aus seinen und den aus Rudberg's Beobachtungen abgeleiteten Resultaten; »wenn man aber bedenkt,« sagt er »dafs die mittleren Strahlen des angewandten Lichts in keinem Fall mit den entsprechenden Linien zusammen-

1) Diese Ann. Bd. 89, S. 532.