

man die Leinwand nur auf einer Seite belegen will, so muß man darauf sehen, daß die Pflastermasse nicht zu warm und flüssig sey, sonst schlägt sie durch, was unangenehm ist.

Ueber die Galle;

von

Braconnot *).

Die Galle ist wegen ihrer Wichtigkeit für die thierische Oekonomie eine derjenigen organischen Flüssigkeiten, die am meisten untersucht worden sind, indeß muß man doch gestehen, daß unsere Kenntnisse über diese Flüssigkeit noch sehr unvollkommen sind. Die älteren Aerzte, welchen so viel daran lag, die Natur der Galle kennen zu lernen, betrachteten sie als eine Seife, und die alkalischen Eigenschaften der Galle sind, wie ich glaube, wohl geeignet, diese Ansicht zu rechtfertigen, obgleich solche von mehreren berühmten Chemikern unsrer Zeit, Fourcroy, Thénard und Berzelius nicht angenommen worden ist.

Die nachstehenden Versuche betreffen nur diejenige Materie, welche wesentlich die Ochsegalle ausmacht, das Picromel, nicht die übrigen mehr bekannten Bestandtheile.

Vom Picromel der Ochsegalle.

Das Picromel, welches als ein neutraler thierischer Bildungstheil betrachtet wird, schien mir als eine schwache Säure sich zu verhalten, welche bis zu einem gewissen Punkte die Alkalien sättigt, und auch noch aus mehreren Bestands-

*) Annal. de Chim. et de Phys. XLII. 171.

geilen zusammengesetzt, die durch eine starke Affinität verbunden sind. Aus diesem Gesichtspunkte stellte ich mehrere Versuche darüber an, durch welche ich folgende Bestandtheile davon trennte.

Von der fetten Materie des Picromels.

Die Gegenwart einer solchen Materie ergibt sich leicht, wenn man Picromel in wenig Alkohol zu einer harigartigen Consistenz auflöst und dann mit Aether schüttelt, welcher eine schmierige fette saure Materie aufnimmt. Durch Pressen zwischen Fließpapier theilt sich diese Materie in zwei verschiedene Stoffe. Auf dem Papier bleibt nämlich ein sehr weißer Körper zurück dieser ist pulverig, härter als Wachs, in allen Verhältnissen in Alkohol auflöslich, krystallisirt in feinen seidenartigen Nadeln, schmilzt bei 60° C und ist Margarinsäure. Eine andre Materie zieht sich in das Papier, aus welchen man sie gut abscheiden kann durch Wasser, welches mit etwas Ammoniak schwach alkalisch gemacht worden ist, durch eine Säure scheidet man nachher aus der Flüssigkeit Oelsäure ab, welche bräunlichgelb, bei gewöhnlicher Temp. flüssig ist, den Geruch der Galle besitzt. Diese beiden Körper sind, wenigstens zum Theil, in der Galle mit dem Natron zu einer wahren Seife verbunden, und es ist unnöthig zu bemerken, daß sie nicht von einer Reaction des Aethers auf das Picromel herrühren. Ueberdies habe ich auch Margarinsäure aus der Ochsegalle erhalten, indem ich sie mit Bleiacetat präcipitirte, um den Mucus abzusondern und dann etwas verdünnte Schwefelsäure zusetzte, um den Bleiüberschuß zu entfernen; die Flüssigkeit wurde alsdann zur Syrupsdicke abgedampft und gab der Rufe überlassen einen Bodensatz von Picromel; die überziehende Flüssigkeit aber war durch eine ziemliche Menge Margarinsäure getrübt. Diese Säure bildete sehr schöne

Krystalle, löste sich in allen Verhältnissen in warmen Alkohol, aus welchem sie sich durch Erkalten in körnigten Formen ausschied, die unter dem Mikroskop aus unzähligen tetraedrischen kurzen abgestumpften Prismen zusammengehäuft erschienen, die vollkommen durchsichtig, scharf abgestumpft oder diedrisch zugespitzt. Bei 59° C. fing diese Materie an zu schmelzen. Sie war also sehr reine Margarinsäure. Uebrigens bemerke ich, daß bereits Chevreul in der Schweins- und Bären-galle eine fette Materie fand, die nach ihm aus Delsäure und Margarinsäure zusammengesetzt erschien. Ich versuchte diese fetten Säuren aus der Ochsen-galle durch Essigsäure abzuscheiden; der erhaltene mehrmals mit Alkohol behandelte Niederschlag gab aber nur einen leicht zerbrechlichen harzig aussehenden Rückstand, welcher nichts Fettiges besaß. Ohnerachtet der Gegenwart einer wahren Seife in der Ochsen-galle konnte die Margarinsäure und Delsäure durch Essigsäure nicht daraus getrennt werden; sie wurde folglich durch die andern Bestandtheile des Picromels in Auflösung gehalten. Durch Erhitzen von Picromel mit der Gewichtshälfte Margarinsäure und einer gewissen Quantität Wasser erhielt ich eine bei 45° C. gelbe durchsichtige Auflösung, die durch Erkalten eine homogene salbenartige Consistenz annahm, und die von Zeugen Del- und Talgstellen wegnahm. Diese Beobachtung kann einige Anwendung für die Künste finden. Talg, Picromel und Wasser mit einander erhitzt, zeigten übrigens keine Neigung sich mit einander zu verbinden.

Vom Harz des Picromels der Ochsen-galle.

Früher bezeichnete man mit dem Namen *Gallenharz* das aus seiner Auflösung in Säuren niedergeschlagene Picromel, und obgleich dieser Niederschlag nicht mit einem Harze verglichen werden konnte, so konnte doch wenigstens

sein pechartiges dem gekochten Terpentin ähnliches Ansehen die Gegenwart eines harzigen Körpers darin vermuthen lassen. Nach Berzelius enthält aber die Galle kein Harz, und die Substanz, welche Thénard mit einem Harze verglichen hatte, ist nur eine Verbindung der grünen färbenden Materie mit der Säure, welche zur Präcipitation diente.

Wenn man einer wäßrigen Auflösung von Picromel Barytwasser zusetzt und auch mit vielen Wasser verdünnt, so entsteht ein flockiger Bodensatz durch die Verbindung eines Harzes mit Baryt. In einer Auflösung von 5 Grammen Picromel und 0,5 Grammten Marseiller Seife in Wasser brachte ein Ueberschuß von Essigsäure keine Trübung hervor, durch einen reichlichen Zusatz von Wasser wurde sie milchigt, klärte sich aber wieder auf durch Zusatz von etwas der durch Essig gesäuerten Auflösung von Picromel und Seife. Die milchigte Flüssigkeit läßt auf dem Filter eine pechartige, gelblichgrüne, nicht merklich bittere Materie, welche sich in Alkohol auflöste. Diese Auflösung gab durch Verdunsten eine durchscheinende zerreibliche harzähnliche Materie, die keine Spur der Fettsäuren der angewandten Seife zurückzuhalten schien. Diese waren hienach in der Auflösung durch das Picromel zurückgehalten, dem nur eine entsprechende Menge Harz entzogen war. Da ich aber nur eine kleine Quantität von dem ganzen in dem Picromel befindlichen Gehalte erhalten konnte, so hielt ich es für angemessen, kräftige Stoffen anzuwenden, um eine so innige Verbindung zu zersehen.

Wenn man eine kleine Quantität Picromel mit concentrirter Schwefelsäure antreibt, so löst es sich anfangs darin auf, ohne seine Farbe zu verändern; aber nach einiger Zeit entsteht eine lebhaft rothe Farbe, welche dann violett, blau, grün, endlich in dem Maaße wie die Säure

Feuchtigkeit aus der Luft anzieht, gelb wird wie Galle. Es bildet sich dann ein feiner Bodensatz und die durchsichtige Flüssigkeit ist fast farblos. Wenn man der blauen Flüssigkeit Wasser zusetzt, so entsteht darin ein eben so gefährlicher Niederschlag. Wenn man ein Stückchen Papier damit tränkt und dieses vorsichtig erwärmt, so nimmt es eine schöne Purpurfarbe an, die durch Anziehen von Feuchtigkeit blau wird, und durch Wiedererwärmen wieder roth und so fort.

Diese Farbenerscheinungen sind sehr merkwürdig, ich habe sie schon im Harn eines Sceterischen beobachtet, und besonders in der gelben gallichten Flüssigkeit in der Bauchhöhle; aber in einer umgekehrten Ordnung als die oben angezeigte. Sie erinnern auch an die blaue Galle, welche man bei der Brillenschlange beobachtet hat.

10 Grammen Picromel wurden mit gewöhnlicher mäßig concentrirter Schwefelsäure vermischt und 11 Tage sich selbst überlassen. So wie die Säure nach und nach Feuchtigkeit anzog, setzte sich eine blutrothe Materie daraus ab, welche anfangs zähe wie Terpentın, nach und nach eine wachsartige Consistenz annahm. Als diese Materie zu 8 verschiedenen Malen mit Wasser ausgekocht worden war, um die damit schwach verbundene Säure zu entfernen, nahm sie die ursprüngliche grüne Farbe und das Ansehen des aus feiner Auflösung durch Schwefelsäure präcipitirten Picromels wieder an. Durch ferneres Auswaschen bildete sie aber endlich eine Art Emulsion, welche wie Seifenwasser schäumte, trübe durchs Filter lief und mit Barytwasser ein reichliches Coagulum gab. Durch Verdunsten dieser Flüssigkeit schied sich das Harz in Gestalt grünlichgelber pechartiger Häutchen ab, die mit dem Wasser sich mischten wie zuvor. Da ich vermuthete, daß diese Eigenschaft noch von einer kleinen Menge der bitteren Materie herrühren könnte die noch

durch das Harz zurückgehalten wurde, so löste ich dieses in Alkohol auf und erhitzte das Ganze mit etwas kohlensaurem Baryt; ein kleiner Theil des Harzes mit dem bittern Princip vereinigt, schied sich mit dem Baryt verbunden ab, und die geistige Flüssigkeit gab durch Verdunsten ein Harz, welches sich nicht mehr im Wasser verbreitete, dessen Menge von 10 Grammen Picromel 8,7 Grammen betrug.

Das so erhaltene Harz verändert sich an der Luft nicht, ist bräunlich gelb, durchsichtig, leicht zerbrechlich, von glänzendem Bruch, leichter als Wasser; brennt mit vielem Rauch und Flamme; leitet der Electricität nicht, wird durch Reiben negativ electrisch; hat fast dieselbe Schmelzbarkeit wie Pech; hängt beim Kauen den Zähnen etwas an und schmeckt dann schwach bitter. Löst sich weder in kochendem noch in kaltem Wasser, leicht aber in Alkohol. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich leicht auf und wird dadurch in künstlichen Gerbestoff verwandelt; die Auflösung ist gelblich, wird durch Abziehen von Feuchtigkeit etwas röthlich, dann dunkelgrün wie Galle. Durch Salpetersäure wird es ebenfalls in künstlichen Gerbestoff verwandelt. Von Essigsäure wird es leicht aufgelöst. In kochendem Terpentindöl löst es sich theilweise auf; die Auflösung wird durch Erkalten getrübt. In Aether ist es weniger auflöslich als in Alkohol. Es kann sich auch mit Schwefel verbinden. Diese Substanz hat also die allgemeinen Eigenschaften der Harze. Gegen Alkalien verhält es sich wie eine Säure. Seine Auflösung in Ammoniak giebt durch Verdampfen eine durchscheinende, in Wasser völlig auflösliche Verbindung. Diese Auflösung röthet Lackmus und schäumt wie Seifenwasser; Säuren bringen darin einen starken Niederschlag hervor. Durch Erhitzen des Picromelharzes mit Morphinum und Wasser entsteht ebenfalls eine seifenartige Auflösung, welche durch Säuren stark präcipitirt wird. Mit

Chinin bildet es eine in Wasser unauflösliche Verbindung.

Untersuchung der vom Picromelharz getrennten sauren Flüssigkeit.

Diese Flüssigkeit mußte die andern Bestandtheile des Picromels enthalten. Nach Sättigen mit Kalk, Filtriren und Verdunsten gab sie eine sehr bittere, hinterher schwach süßliche Materie. Durch Auflösen in Alkohol wurde sie vom schwefelsauren Kalk befreit, und wieder aufgelöst in Wasser wurde sie durch Schwefelsäure nicht merklich niedergeschlagen. Sie löst das saure Harz der Galle, welches wir oben beschrieben, mit Leichtigkeit auf, und stellt damit wieder Picromel her, welches alsdann durch Schwefelsäure reichlich niedergeschlagen wird, in der bekannten pechähnlichen Form, die diese Substanz, mit Säuren verbunden, annimmt. Durch ätherhaltigen Alkohol wird die süßlich bittere Materie in zwei Substanzen geschieden, wovon eine weniger bitter und merklich süßer ungelöst bleibt. Die Auflösung dieser letzten in Wasser wird durch Galläpfeltinctur reichlich gefällt, welches von einer fremden animalischen Substanz herrühren dürfte; auch durch Barytwasser wird sie niedergeschlagen, aber nicht durch Eisensulfat. Durch Behandeln mit Salpetersäure gab sie noch eine kleine Menge Harz.

Der ätherhaltige Alkohol hinterließ durch Verdunsten eine hygroskopische bittere Materie, die keinen süßen Nachgeschmack mehr besaß. Ihre Auflösung in Wasser wurde durch Galläpfeltinctur und Barytwasser niedergeschlagen, durch essigsaures Blei und Schwefelsäure aber nicht; das saure Harz des Picromels wurde leicht darin aufgelöst, und alsdann brachte Schwefelsäure einen starken Niederschlag darin hervor, welcher ganz das Ansehn des durch Säuren

präcipitirten Picromels besaß. Was ich von der bittern Materie noch übrig behielt, wurde mit Wasser und etwas Magnesia erhitzt. Der Bodensatz wurde auch ausgewaschen und mit kochendem Alkohol behandelt, dieser reagirte alsdann alkalisch, so daß der Alkohol eine alkaloidische Substanz aufgelöst zu halten schien; in der That hinterließ er durch Verdunsten einen sehr bittern Rückstand, aber in zu geringer Menge, um ihn untersuchen zu können.

Das Picromel scheint demnach wesentlich zu bestehen dem größten Theile nach aus einem merkwürdigen saurem Harze, welches mit zwei andern Stoffen innig verbunden ist, wovon der eine süß, der andere sehr bitter und von alkaloidischer Natur ist.

Wirkung der Salpetersäure auf das Picromel der Ochsfengalle.

Wenn man einer auch sehr verdünnten Auflösung von Picromel etwas Salpetersäure zusetzt, und das Ganze mehrere Tage sich selbst überläßt, so zersetzt die Säure das zuckrige und bittere Princip nach und nach und das Harz wird frei.

10 Grammen Picromel werden mit 30 Gr. Wasser und 20 Gr. Salpetersäure von 45° gemengt und nach und nach mit Zersetzung der Säure schied sich der größte Theil des Harzes ab. Die saure Flüssigkeit gab durch Verdunsten etwas schwefelsauren Kalk und eine ölähnliche zusammenziehende Materie, welche durch Leimauflösung gefällt wurde. Wurde die Auflösung der letzten mit kohlensaurem Blei gekocht, so gab die filtrirte Flüssigkeit ein gelbliches hygroskopisches Extract, welches nur Spuren von Bleioxyd enthielt, die sich beim Wiederauflösen der Materie in Wasser absonderten. Diese Flüssigkeit wurde durch Leimlösung nicht getrübt, durch Zusatz verdünnter Salpeter- oder Salzsäure entstand aber ein reichlicher Niederschlag; so wie durch schwefelsau-

res Eisenoxyd und Gallustinctur. Auch schien diese Materie, welche nur zum Theil auflöslich war, in Alkohol noch ein animalisches Princip zu enthalten, denn durch Erhitzen in einer Glasröhre gab sie alkalisch reagirende Dämpfe. Das kohlensaure Blei, welches mit der ähnlichen Materie behandelt worden war, gab durch Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure eine merkliche Menge künstliches Tannin.

Aus der Reaction der Salpetersäure auf das Picromel resultiren demnach: viel Harz, künstlicher Gerbstoff, eine wahrscheinlich azotisirte Materie, welche für sich durch Leimlösung nicht präcipitirt wird, aber wohl nach Zwischenkunft einer Säure. Uebrigens bildet sich weder Oxal- noch Schleimsäure, welches beweiset, daß das Picromel keinen Milchzucker enthält, wie man wohl vermuthet hat.

Entfärbung des Picromels und Versuch, die zuckerige Materie desselben abzuscheiden.

Kalk, Eisenoxydhydrat, Baryt mit Picromel gekocht, entfärben dasselbe völlig und scheiden Harz und eine grüne Materie ab.

Es ist bekannt, daß wenn man basisch-essigsaures Blei in eine Auflösung von Picromel bringt, ein reichlicher weißer Niederschlag entsteht; dieser ist nicht, wie man glaubte, eine Verbindung von Picromel mit dem Bleioxyde, sondern eine in Alkohol lösliche Verbindung, in welcher das Picromel die Stelle einer Säure hat und das basisch-essigsaure Blei die eines Alkali. Wenn man diesen Niederschlag mehrmals mit Wasser kochen läßt, so wird er darin weich flüssig, braunlich, ohne sich merklich aufzulösen; indessen schmecken die Flüssigkeiten süßlich, enthalten nur eine Spur von Blei und geben eine dem schönsten arabischen Gummi ähnliche, farblose, wie Süßholzsafft schmeckende Materie,

die kein Harz zu enthalten scheint, denn die wässrige Auflösung wird durch Schwefelsäure und Salpetersäure nicht merklich getrübt. Durch Erhitzen mit letzter aber wird eine merkliche Menge Harz abgeschieden unter Entwicklung röthlicher Dämpfe. Auch löst die süße Materie das saure GalLENharz leicht auf, und die Flüssigkeit wird alsdann durch Schwefelsäure präcipitirt wie Picromel. Die ungefärbte zuckrige Materie scheint durch concentrirte Schwefelsäure im Anfange keine Veränderung zu erleiden, so wie sie aber Feuchtigkeit anzieht, nimmt sie eine schöne Purpurfarbe an, welche violett, dann blau wird und sich im Wasser auflöst bis auf eine kleine Menge Harz. Es scheint demnach, daß die merkwürdigen Farbenveränderungen, welche das Picromel durch Schwefelsäure erleidet, von dem zuckrigen Princip herrühren, welches indeß völlig isolirt zu haben ich nicht behaupten will.

Aus den vorstehenden Versuchen läßt sich folgern, daß die Galle eine wahre Seife ist, wie die alten Aerzte behaupteten, und daß das Picromel der Ochsegalle besteht aus:

einem eigenthümlichen sauren Harz, welches den größten Theil ausmacht;
Margarinsäure und Oelsäure;
thierische Materie;
sehr bittere alkaloidische Materie;
farblose zuckrige Substanz, die durch Schwefelsäure blau und violett wird, und
färbende Materie.
