

Ueber die Hufner'sche Reaction bei amerikanischer Ochsen-galle.

Von

Dr. John Marshall.

(Der Redaction zugegangen am 20. December 1886.)

Während der letzten vier Jahre und zwar meist während des Winters habe ich eine Reihe Beobachtungen angestellt über den Erfolg der Hufner'schen Reaction bei amerikanischer Ochsen-galle. Es wurden während dieses Zeitraumes im Ganzen 543 Gallen untersucht. Die Rinder, denen ich die Gallen entnahm, kamen grösstentheils auf der Eisenbahn aus den entfernten westlichen Theilen des Landes und wurden in dem Schlachthause von Philadelphia getödtet. Die Nahrung derselben hatte im Westen aus Prairiegras und während der 3 Reisetage aus gewöhnlichem trockenen Heu bestanden. Da hier nur sehr selten Kühe oder Zuchtstiere geschlachtet werden, so stammte die Galle, die ich untersuchen konnte, wohl ausschliesslich von Ochsen her.

Die Gallenblase wurde den Thieren entnommen, unmittelbar nachdem dieselben getödtet worden; hierauf ihr Inhalt in ein graduirtes Messgefäss entleert und, nachdem darin dessen Grösse bestimmt war, in einer sauberen Flasche nach dem etwa $\frac{1}{2}$ Stunde entfernten Laboratorium gebracht. Von jeder Galle wurde hier das specifische Gewicht bestimmt und alsdann eine kleine Portion in einem Reagensrohre mit abgemessenen Mengen von conc. Salzsäure und Schwefeläther versetzt. Die angewandten Volumina der 3 Flüssigkeiten, Galle, Salzsäure, Aether, verhielten sich zu einander immer

wie 100 : 5 : 30; — nachdem dieses Verhältniss von allen anderen, die ich geprüft, sich als das beste erwiesen hatte.

Das Reagenrohr, in welchem die Mischung durch einander geschüttelt worden, blieb sodann gut verkorkt etwa 24 Stunden an einem kühlen Orte stehen. Oft trat nun die Krystallisation der Glykocholsäure schon eine halbe Stunde nach geschehener Mischung ein; jedoch häufiger vergingen, bevor dies geschah, mehrere Stunden. Auch ist bemerkenswerth, dass Galle, welche im frischen Zustande sehr schnell Krystalle lieferte, dies nicht mehr that, sobald sie erst mehrere Stunden vor dem Versuche im Glase gestanden hatte; ja in 2 Fällen, wo die Galle bereits 5 Tage alt war und schon etwas fauligen Geruch zeigte, erhielt ich trotz 14tägigem Zusammenstellenlassen derselben mit Aether und Salzsäure nur wenige Krystalle, und doch waren dies Portionen derselben Galle, die in frischem Zustande sogleich Krystalle gegeben hatte.

Als Mittel, die Krystallisation zu befördern, habe ich, wie Hüfner, zuerst Aethyläther angewandt. Da ich indessen fand, dass Petroleumäther die gleichen Dienste thut, habe ich bei allen folgenden Versuchen den letzteren vorgezogen. Auch Benzol wurde versucht; indessen hat sich bei vergleichenden Experimenten herausgestellt, dass die Krystallisation nach Anwendung von Benzol etwas langsamer erfolgt und auch geringere Krystallmengen liefert, als nach Zusatz von Aethyl- und Petroleumäther, sowie ferner, dass die damit gewonnenen Krystalle nicht lang und nadelförmig sind, sondern kleine Knötchen bilden, welche noch beträchtliche Mengen von Gallenfarbstoff einzuschliessen pflegen.

Als bestes Verfahren, die krystallisirte Glykocholsäure rasch und vollständig frei von Farbstoff zu erhalten, ergab sich schliesslich folgendes: Man fügt zunächst zu der frischen reactionsfähigen Galle einige Tropfen Salzsäure, rührt gut um und filtrirt das Ganze schnell durch Sand oder ein dünnes Filtrirpapier. Zu diesem Filtrate erst setzt man Salzsäure und Aether in dem oben angegebenen Verhältnisse, schüttelt die Mischung und lässt sie einige Zeit stehen. Die nach

Verlauf derselben ausgeschiedene Krystallmasse wird auf dem Filter mit salzsäure- und ätherhaltigem Wasser gewaschen und zuletzt an der Luft getrocknet. In der That erhält man auf diese Weise vollkommen farblose Krystalle sehr schnell und ohne den Verlust, der bei dem häufigen Waschen und Umkrystallisiren nach der alten Methode einzutreten pflegt.

Da man daran denken konnte, dass in allen jenen Gallen, welche die Hüfner'sche Reaction nicht gaben, die Glykocholsäure durch Taurocholsäure vertreten sei, habe ich eine Anzahl vergleichender quantitativer Bestimmungen der 2 Säuren in beiderlei Arten von Gallen gemacht.

Zu diesem Zwecke wurde zu je 100 cbcm. Galle so lange reine Thierkohle zugefügt, bis das Gemenge eine teigige Masse bildete, und diese dann in einer Schale auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Nachdem man hierauf die Masse pulverisirt und behufs der Gewinnung der gallensauren Salze wiederholt mit heissem Alkohol ausgezogen, wurde das alkoholische Filtrat in 2 gleiche Theile getrennt, jeder derselben für sich zur Trockne verdampft, der Rückstand abermals mit heissem absoluten Alkohol ausgezogen, die Lösung filtrirt und nochmals eingetrocknet.

Jeder Rückstand wurde nimmehr in einer kleinen Menge heissen Wassers gelöst und die eine der beiden Lösungen (a) in einem Platintiegel getrocknet und mit Kalhydrat und Salpeter geschmolzen; die Schmelze alsdann in Wasser gelöst, die Lösung filtrirt, schwach mit Salzsäure angesäuert und mit Chlorbaryum versetzt. Da sich die Menge x der ursprünglich vorhandenen Taurocholsäure aus dem Gewichte g des gefundenen schwefelsauren Baryums mittels folgender Proportion berechnen lässt:

$$g : x = 232,7 : 513,9,$$

so erhält man die in 100 cbcm. Galle enthaltene Taurocholsäuremenge p ohne Weiteres aus der leicht verständlichen Gleichung:

$$p = 2 \cdot 2,2084 g = 4,4168 g.$$

2. Gesamtmenge = 305 ccm.; Farbe gelb; specif. Gewicht = 1030.

- a) 50 ccm. gaben 1,100 gr. BaSO_4 , entsprechend einem Gehalte von 4,8588 gr. an Taurocholsäure in 100 ccm.
- a) 50 ccm. gaben 1,097 gr. BaSO_4 , entsprechend 4,6456 gr. Taurocholsäure in 100 ccm.
- b) 50 ccm. gaben 0,049 gr. Glykocholsäure, entsprechend 0,098 gr. in 100 ccm.
- b) 50 ccm. gaben 0,040 gr. Glykocholsäure, entsprechend 0,080 gr. in 100 ccm.

3. Gesamtmenge = 330 ccm.; Farbe gelb; specif. Gewicht = 1026.

- a) 50 ccm. lieferten 0,4779 gr. BaSO_4 , entsprechend 2,1108 gr. Taurocholsäure in 100 ccm.
- a) 50 ccm. gaben 0,4382 gr. BaSO_4 , entsprechend 1,9354 gr. Taurocholsäure in 100 ccm.
- b) 50 ccm. gaben 0,0874 gr. Glykocholsäure, entsprechend 0,1748 gr. davon in 100 ccm.
- b) 50 ccm. gaben 0,0762 gr. Glykocholsäure, entsprechend 0,1524 gr. davon in 100 ccm.

II. Versuche mit reagirender Galle.

1. Gesamtmenge = 320 ccm.; Farbe gelb; specifisches Gewicht = 1024.

- a) 50 ccm. gaben 0,1647 gr. BaSO_4 , entsprechend 0,7274 gr. Taurocholsäure in 100 ccm.
- a) 50 ccm. gaben 0,1607 gr. BaSO_4 , entsprechend 0,7098 gr. Taurocholsäure in 100 ccm.
- b) 50 ccm. lieferten 1,075 gr. Glykocholsäure, entsprechend 2,150 gr. davon in 100 ccm.
- b) 50 ccm. lieferten 1,120 gr. Glykocholsäure, entsprechend 2,240 gr. davon in 100 ccm.

2. Gesamtmenge = 240 ccm.; Farbe gelb; specifisches Gewicht = 1024.

- a) 50 ccm. gaben 0,697 gr. BaSO_4 , entsprechend 3,0786 gr. Taurocholsäure in 100 ccm.
- a) 50 ccm. gaben 0,710 gr. BaSO_4 , entsprechend 3,1362 gr. Taurocholsäure in 100 ccm.
- b) 50 ccm. gaben 1,660 gr. Glykocholsäure, entsprechend 3,320 gr. davon in 100 ccm.
- b) 50 ccm. gaben 1,640 gr. Glykocholsäure, entsprechend 3,280 gr. davon in 100 ccm.

3. Gesamtmenge = 262 cem.; Farbe grün; specifisches Gewicht = 1029.

a) 50 cem. gaben 0.7211 gr. BaSO₄, entsprechend 3,1852 gr. Taurocholsäure in 100 cem.

a) 50 cem. gaben 0.7301 gr. BaSO₄, entsprechend 3,2248 gr. Taurocholsäure in 100 cem.

b) 50 cem. gaben 1.528 gr. Glykocholsäure, entsprechend 3,056 gr. davon in 100 cem.

b) 50 cem. gaben 1.520 gr. Glykocholsäure, entsprechend 3,040 gr. davon in 100 cem.

Bezeichnet man die Glykocholsäuremenge in jedem der Versuche mit G, die Menge der Taurocholsäure mit T, so ist das Verhältniss $\frac{T}{G}$:

bei den reagirenden Gallen im Mittel = 0,77,

» » nicht reagirenden Gallen im Mittel = 33,00.

welche letztere Zahl freilich nur das Mittel aus den Versuchswerten von 2. und 3. der ersten Reihe ist.

Med.-chem. Laboratorium der Universität von Pennsylvanien, im October 1886.