

# Untersuchungen über die Gallen einiger Polarthiere.

Von  
Olof Hammarsten.

(Der Redaction zugegangen am 12. April 1901.)

## I. Ueber die Galle des Eisbären.

### I. Abschnitt.

Durch die beiden schwedischen Expeditionen mit «Antarctic» in den Jahren 1898 und 1899, wie auch durch die zwei Expeditionen nach Grönland im Jahre 1900 — die schwedische unter Kolthoff und die dänische unter Amdrup —, habe ich Gallen von Eisbären, Moschusochsen, Wallross und ein paar Arten von Seehunden zur Untersuchung erhalten. Ich benutze diese Gelegenheit, um dem Herrn Professor G. Nathorst in Stockholm, den Herren Conservator Kolthoff und Docent Nordenskiöld in Upsala und dem Herrn Cand. Mag. N. Hartz in Kopenhagen meinen verbindlichsten Dank für das Aufsammeln des Untersuchungsmateriales öffentlich auszusprechen.

Wie zu erwarten, bin ich bei dieser Arbeit mehrmals auf recht auffällige und eigenthümliche Abweichungen von dem Verhalten der bisher untersuchten Gallen gestossen, die vergleichende Untersuchungen auch anderer Gallen von neuen Gesichtspunkten aus sehr wünschenswerth machten. Aus diesem Grunde habe ich auch die Rinder- und Menschengalle in den Kreis meiner Untersuchungen hineinziehen müssen, und hierdurch ist die ganze Arbeit eine mehr umfassende geworden, als ich ursprünglich gedacht hatte. Ich hoffe indessen, im Laufe von einigen Jahren in einer Reihe von Aufsätzen meine

Beobachtungen über die Gallen der obengenannten Polarthiere veröffentlichen zu können und ich will mit der Galle des Eisbären den Anfang machen.

Bevor ich zu meinen Untersuchungen über diese Galle übergehe, will ich jedoch erst einige allgemeine Bemerkungen über das Aufsammeln der Gallen, welches bei allen obengenannten Polarthieren in derselben Weise geschah, vorausschieken. Die Galle wurde immer, so bald als möglich nach dem Tödtten des Thieres, direkt aus der Blase in eine grosse, mit Alkohol von 96% beschickte Glasflasche hineingegossen. Die Menge des Alkohols in der Flasche war so gross, dass nach dem vollständigen Ausfüllen der letzteren mit Galle von einer bestimmten Thierart auf je 1 Volumen Galle 4—5 Volumina Alkohol kommen würden. Da aber in den allermeisten Fällen die Flaschen nicht mit Galle gefüllt werden konnten, kamen meistens auf je 1 Volumen Galle bedeutend grössere Mengen Alkohol. Durch den Alkohol konnte die Fäulniss der Gallen vollständig verhindert werden, und sie waren also für die qualitative Untersuchung völlig brauchbar. In Folge der Ausfällung des sogenannten Gallenschleimes und auch eines Theiles der Mineralstoffe konnte dagegen eine vollständige quantitative Analyse nicht ausgeführt werden. Dagegen war die quantitative Analyse der alkohollöslichen Stoffe noch möglich. Ich erhielt die Gallen zur Verarbeitung meistens nach etwa 2—3 Monate langem Aufbewahren in Alkohol.

---

Das Gemenge von Eisbäregalle und Alkohol stellte eine sehr dunkelbraun gefärbte Lösung mit einem reichlichen Bodensatz dar. Der letztere wurde abfiltrirt und mit Alkohol ausgewaschen. Von dem mit dem Waschalkohol gemischten alkoholischen Filtrate<sup>1)</sup> wurde ein kleiner Theil zur Untersuchung der Farbstoffe reservirt und der Rest auf dem Wasser-

<sup>1)</sup> Es handelt sich hier um die Hauptmenge der zur Untersuchung erhaltenen Eisbäregalle (Nathorst-Expedition 1899). Die in den Jahren 1898 und 1900 erhaltenen Mengen waren so klein, dass sie eigentlich nur für einige Kontrollversuche hinreichend waren.

bade auf etwa die Hälfte des ursprünglichen Volumens concentrirt. Es wurden nun etwa 500 ccm. der alkoholischen Lösung, behufs etwaiger Kontrolluntersuchungen und quantitativer Bestimmungen, in einer gut verkorkten Flasche aufbewahrt, während der Rest der Lösung (etwas mehr als 2,5 l.) im Wasserbade bis zur Trockne verdunstet wurde. Die hierbei zurückbleibende Masse, die erst, nachdem sie einige Zeit im Exsiccator gestanden hatte, pulverisirbar war und die an der Luft rasch unter Wasseraufnahme wieder zähe wurde, löste ich in Alkohol, filtrirte von dem Ungelösten ab und verdunstete wiederum zur Trockne. Ueber die weitere Verarbeitung dieser Masse siehe unten.

In dem ursprünglichen, nicht auf dem Wasserbade concentrirten alkoholischen Filtrate konnten drei Farbstoffe direkt nachgewiesen werden. 1. Bilirubin, welches indessen nur in sehr geringer Menge vorhanden war. 2. Urobilin oder Stercobilin, welches mit Ammoniak und Chlorzink eine grün fluorescirende Lösung und den charakteristischen Streifen des Stercobilins gab. Die Menge des Bilirubins war so klein, dass die Veränderung dieses Farbstoffes durch Ammoniak und Chlorzink den direkten Nachweis des Stercobilins in der Lösung nicht im Geringsten hinderte. 3. Ein braungelber Farbstoff, den ich auch in Gallensteinen vom Eisbären gefunden habe. Dieser Farbstoff gibt nicht die Gmelin'sche Reaction. Er zeigt keinen Absorptionsstreifen im Spectrum, sei es bei direkter Untersuchung oder nach Zusatz von Ammoniak und Chlorzink, wodurch ebenfalls keine Fluorescenz hervorgerufen wird. Diesem Farbstoffe gegenüber, welcher den hauptsächlichsten Farbstoff der Gallenlösung darstellte, kamen sowohl das Bilirubin wie das Stercobilin in nur geringen Mengen vor. Dies gilt sowohl von den im Jahre 1898, wie von den in den Jahren 1899 und 1900 erhaltenen Eisbärengallen.

Ob dieser Farbstoff schon in der frisch gelassenen Galle sich vorfindet oder erst während der Aufbewahrung in der alkoholischen Lösung aus einem anderen Farbstoffe entstanden ist, lasse ich dahingestellt sein. Der Umstand, dass ich denselben Farbstoff auch in den Gallensteinen von zwei Eisbären

gefunden habe, widerspricht der letzterwähnten Möglichkeit nicht, lässt sich aber ebenso wenig als Wahrscheinlichkeitsbeweis für dieselbe verwerthen. Da ich den Farbstoff nicht ohne Aufopferung einer grösseren Menge des seltenen Materiales hätte näher studiren können, und da es zudem fraglich war, ob hier ein präformirtes Pigment vorlag, habe ich von der weiteren Untersuchung desselben Abstand genommen.

Wie oben bemerkt, hatte ich die Hauptmasse der Galle zweimal im Wasserbade zur Trockne gebracht, was ich, auf Grund der an anderen Gallen bisher gemachten Erfahrungen, glaubte ungestraft machen zu können. Zu meinem Bedauern fand ich indessen im Laufe der Arbeit, aber leider etwas zu spät, dass das Eintrocknen im Wasserbade für die Eisbären-galle (und wie es scheint auch für andere Gallen, wie die Menschengalle) kaum ganz zulässig sein dürfte. Aus dem Grunde wurde die Hauptmenge der Galle hauptsächlich zu dem Studium der gallensauren Salze und deren Spaltungsprodukte verwendet. Ueber die Resultate dieser Untersuchungen soll in dem zweiten Abschnitte dieser Abhandlung berichtet werden. In diesem Abschnitte werde ich einige mehr orientirende systematische Untersuchungen mittheilen, zu welchen hauptsächlich die obengenannte, nur bis auf die Hälfte concentrirte Lösung (500 ccm.) benutzt wurde. Glücklicher Weise konnte ich auch die Richtigkeit einiger an der grossen Hauptmasse gemachten Beobachtungen durch die im Jahre 1900 durch die Amdrup'sche Expedition erhaltene Galle constatiren. Diese Galle wurde nämlich immer bei einer Temperatur, die nie mehr als 40—45° C. betrug, concentrirt; und sie wurde darauf in Vacuo bei Zimmertemperatur getrocknet.

In dem obengenannten, bis auf etwa die Hälfte concentrirten, für Kontrolluntersuchungen reservirten Filtrate (etwa 500 ccm.) wurde in kleineren Proben von 5 bzw. 10 ccm. der Gehalt an festen Stoffen genau bestimmt. Er betrug 3,37 %.

Bei dem Eintrocknen eines Theiles dieser Lösung, erst auf dem Wasserbade und dann im Exsiccator, blieb beim Behandeln des Rückstandes mit absolutem Alkohol ein braun-gefärbter Rest zurück, der, nach sehr genauem Auswaschen

mit absolutem Alkohol, in Wasser gelöst wurde. Er löste sich hierbei ganz klar und vollständig zu einer gelbgefärbten Lösung auf. Nach dem Eintrocknen der letzteren und Einäschern des Rückstandes schien mir die Reaction auf Schwefelsäure in der Asche auffallend stark zu sein.

Dies veranlasste mich, einen quantitativen Versuch zu machen; und da dieser Versuch gleichzeitig auch zu anderen Zwecken dienen sollte, wurden von der obengenannten alkoholischen Gallenlösung (mit 3,37 % festen Stoffen) 2 Portionen auf je 75 ccm. (a) und 50 ccm. (b) in Platinschalen vorsichtig concentrirt und eingetrocknet. Der in jeder Portion erhaltene Rückstand wurde gesondert mit absolutem Alkohol behandelt und das Ungelöste, nach sorgfältigem Auswaschen mit absolutem Alkohol, in Wasser gelöst. Die filtrirte Lösung wurde eingetrocknet und der Rückstand gewogen. Er wog in a 0,0925 und in b 0,0615 g. Auf die Trockensubstanz (in a 2,5275 und in b 1,685 g) umgerechnet, betrug er also 3,66 bzw. 3,65 %. Es wurde nun über der Spiritusflamme eingeäschert und die Aschen gewogen. Die Gesamtasche der beiden Proben betrug 0,040 g und der in Alkohol unlösliche Rückstand bestand also aus rund 75 % organischer und 25 % anorganischer Substanz. Von den Aschebestandtheilen waren 0,0305 g in Wasser löslich und 0,0095 g in Wasser unlöslich. Die unlöslichen enthielten Kalk, Phosphorsäure und Eisen. In den löslichen wurden nur das Chlor (durch Titration mit  $\frac{n}{10}$  AgNO<sub>3</sub>-Lösung) und die Schwefelsäure (als Baryumsulfat) bestimmt. Berechnet man das Chlor und die Schwefelsäure als Natriumverbindungen, so wurden erhalten: 0,00117 g NaCl und 0,02073 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Die übrigen löslichen Salze kamen wahrscheinlich als Phosphate und Carbonate vor. Die Asche reagirte alkalisch.

Die Asche enthielt also nur verschwindend kleine Mengen Chloralkalien und der Hauptbestandtheil war jedenfalls Sulfat. Als Natriumsalz berechnet, betrug die Menge des Sulfates 51,82 % von der Gesamtasche und 67,96 % der löslichen Salze. Da es hier um eine alkoholische Gallenlösung sich handelte, die

von dem sogenannten Schleime und den ausgefällten Salzen getrennt worden war, und da ferner die Galle, den gang und gäben Vorstellungen gemäss, sehr arm an Sulfaten sein soll, muss ich als eine auffallende Eigenschaft der Eisbären-galle den unerwartet hohen Gehalt der in absolutem Alkohol unlöslichen Stoffe an Schwefel bezeichnen.

Man könnte vielleicht meinen, es rühre dies daher, dass die Eisbären-galle, abweichend von anderen Gallen, verhältnissmässig reich an Sulfaten sei: durch eine solche Annahme kann aber die obige Beobachtung nicht erklärt werden. Wird das von dem in absolutem Alkohol Ungelösten getrennte Filtrat wiederum eingetrocknet, so erhält man einen neuen ungelösten Rückstand, der ebenfalls reich an Schwefel ist, und wenn man das Eintrocknen und Wiederauflösen in Alkohol mehrmals wiederholt, erhält man jedesmal einen ungelösten, schwefelhaltigen Rest.<sup>1)</sup> Da die Sulfate in absolutem Alkohol unlöslich sind, ist also die obige Annahme unhaltbar. Es handelt sich, was auch später bewiesen werden soll, unzweifelhaft um eine organische, schwefelhaltige Substanz. Aehnliche Erfahrungen hatte ich übrigens schon früher bei meinen Untersuchungen über die Menschengalle gemacht. Auch hier erhielt ich bei wiederholtem Eintrocknen der alkoholischen Gallenlösung auf dem Wasserbade und Wiederauflösen in Alkohol unlösliche Rückstände, die indessen nicht auf einen Gehalt an Schwefel geprüft wurden. Bei einer neulich ausgeführten Untersuchung der Blasengalle eines Hingerichteten habe ich dasselbe Verhalten wiederum gefunden. Die Asche der in absolutem Alkohol unlöslichen organischen Substanz bestand in diesem Falle zum allergrössten Theil aus Sulfat.

Es schien mir von Interesse zu sein, die Eigenschaften der unbekanntten, schwefelhaltigen Substanz der Eisbären-galle noch weiter zu erforschen. Zuerst versuchte ich aber, wenn möglich, Aufschluss über die ungefähre Menge derselben zu gewinnen.

1) Um Wiederholungen zu vermeiden, bemerke ich hier ein für alle Mal, dass bei der Prüfung auf Schwefel wie auch bei der quantitativen Bestimmung desselben nicht die Gas-, sondern die Spiritusflamme benutzt wurde.

Zu dem Ende stellte ich einen neuen Versuch mit 50 ccm. der obenerwähnten alkoholischen Gallenlösung (mit 3,37% festen Stoffen) an. Die abgemessene Menge wurde in einer hinreichend geräumigen Platinschale auf dem Wasserbade sehr vorsichtig verdunstet und dann auf dem siedenden Wasserbade mehrere Stunden getrocknet. Nach 24 stündigem Stehen im Exsiccator wurde in absolutem Alkohol gelöst, wobei ein ungelöster Rest zurückblieb. Dieser Rest wurde nach ein paar Tagen von der Lösung getrennt, auf einem sehr kleinen Filtrum gesammelt und mit viel absolutem Alkohol genau ausgewaschen. Darauf wurde er in Wasser gelöst, die Lösung filtrirt, in einer Platinschale bis zu constantem Gewicht (was sehr leicht auf dem Wasserbade gelang) eingetrocknet und gewogen. Das alkoholische Filtrat, sammt dem Waschalkohol, wurde von Neuem wie oben eingetrocknet und der Rückstand mit absolutem Alkohol behandelt. Der hierbei ungelöst zurückbleibende Rest wurde nach dem Auswaschen mit Alkohol und Auflösen in Wasser in dieselbe Platinschale, wie der vorige Rest, übergeführt, getrocknet und gewogen. In dieser Weise wurden sämtliche von einer Anzahl Eintrocknungen herführende Rückstände in derselben Schale eingetrocknet, gewogen und zuletzt, behufs der Schwefelsäurebestimmung, eingäschert.

In diesem Versuche wurde in dieser Weise insgesamt 24 Mal eingetrocknet und wieder in Alkohol gelöst, ohne dass ich trotzdem zu Ende gekommen bin. Der Versuch nahm mehrere Monate in Anspruch, und da er, damit keine Verluste stattfänden, mit peinlicher Genauigkeit ausgeführt werden musste, habe ich nur diesen einzigen quantitativen Versuch ausgeführt.

Der Versuch zerfällt in 4 Perioden, und in jeder der drei ersten kamen je 7, in der vierten dagegen nur 3 Eintrocknungen und Wiederauflösungen vor.

Die Gesamtmenge der festen Stoffe in den angewendeten 50 ccm. Gallenlösung war 1,685 g. Nach dem ersten Eintrocknen betrug das Gewicht des in Alkohol unlöslichen Rückstandes 0,0605 g, nach dem zweiten betrug es 0,0065 g und

dann schwankte es in den fünf übrigen zwischen 0,005 und 0,003 g. Im Ganzen wurden in der ersten Periode 0,089 g in Alkohol unlöslichen Rückstandes erhalten.

Bei dem Einäschern lieferten diese 0,089 g genau 0,020 g Asche, und die Menge der organischen Substanz war also 0,069 g. Der Rückstand enthielt also 77,5% organische Substanz und 22,5% Asche. Die letztere lieferte 0,017 g  $\text{BaSO}_4$ , was 0,01037 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  entspricht. Von der Asche bestanden also 51,85% aus  $\text{NaSO}_4$ , wenn man auch hier den Schwefel in dieser Form berechnet.

In der zweiten Periode wurden nach siebenmaligem Eintrocknen und Auflösen insgesamt 0,0435 g in Alkohol unlöslichen Rückstandes erhalten. Dieser Rückstand war nach dem Trocknen, wie in der vorigen Periode, tiefbraun. Das Einäschern lieferte 0,011 g Asche, aus der 0,009 g  $\text{BaSO}_4$  = 0,00549  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  erhalten wurden. Der Gehalt der Asche an  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  war also rund 50% (genauer 49,9%).

Schon aus dem nun Mitgetheilten dürfte man wohl ohne Weiteres den Schluss ziehen können, dass der Schwefelgehalt des in Alkohol unlöslichen Rückstandes nicht von präformirten Sulfaten herrühren kann. Viel näher liegt die Annahme, dass es hier um die Zersetzung einer schwefelhaltigen Substanz, etwa einer Aetherschwefelsäure, sich handele: eine solche Annahme reicht jedoch nicht zur Erklärung aus. Ich habe nämlich die Eisbären-galle in derselben Weise wie früher die Hai-fischgalle und die Menschengalle durch andauerndes Erhitzen mit Salzsäure auf Aetherschwefelsäure geprüft. Die Mengen der hierbei erhaltenen Schwefelsäure waren aber so klein, dass sie nicht genau bestimmt werden konnten.

Durch die Gegenwart einer Aetherschwefelsäure lassen sich also die obigen Beobachtungen jedenfalls nicht erklären. Dagegen könnte man vielleicht sich vorstellen, dass bei dem Eintrocknen eine Zersetzung einer Taurocholsäure, unter Abspaltung von dem in Alkohol unlöslichen Taurin, stattgefunden hätte, und dass der Schwefelgehalt des alkoholunlöslichen Rückstandes in dieser Weise zu erklären sei. Zur Prüfung dieser Möglichkeit diente die dritte Periode desselben Versuches. In



dieser Periode wurde 7 Mal eingetrocknet und in Alkohol wieder gelöst.

Das Gesamtgewicht der unlöslichen Rückstände betrug diesmal 0,035 g. Die Rückstände wurden nicht eingeäschert, sondern ich löste sie in Wasser und fällte (auf Grund anderer mittlerweile gemachten Beobachtungen) die Lösung mit Salzsäure. Hierbei erhielt ich einen lockeren, flockigen, dunkelgefärbten Niederschlag, der auf einem Filtrum gesammelt und mit salzsäurehaltigem Wasser genau ausgewaschen wurde. Der Niederschlag war in Alkohol löslich. Dieser Niederschlag, der nach dem Auswaschen weder Taurin noch Schwefelsäure enthalten konnte, liess sich nicht gut von dem Filtrum trennen. Er wurde deshalb in Alkohol gelöst; die alkoholische Lösung wurde filtrirt und eingetrocknet. Der Rückstand, mit reinem KOH und  $\text{KNO}_3$  über der Spiritusflamme verbrannt, lieferte eine Schmelze, die eine schöne Schwefelsäurereaction gab.

Hierdurch scheint also der Beweis geliefert zu sein, dass der in Alkohol unlösliche Rückstand weder Sulfat, noch Taurin enthält. Dagegen enthielt er die in Wasser lösliche Alkali-Verbindung einer mit Säure fällbaren, schwefelhaltigen Substanz.

Auf Grund anderer Beobachtungen, die ich im Laufe meiner Untersuchungen gemacht hatte, fand ich es nothwendig, den alkoholunlöslichen Rückstand auch auf einen Gehalt an Phosphor zu prüfen. Zu dem Ende machte ich in der vierten Versuchsperiode noch drei abwechselnde Eintrocknungen und Auflösungen in Alkohol. Das Gesamtgewicht der Rückstände betrug 0,011 g. In diesem Rückstande konnte in der Schmelze sowohl Schwefel als Phosphor leicht nachgewiesen werden. Da die nunmehr beim Eintrocknen erhaltenen Substanzmengen sehr klein waren, fand ich es nicht nothwendig, den Versuch fortzusetzen.

In dem nun mitgetheilten Versuche waren ursprünglich 50 ccm. alkoholischer Gallenlösung mit 1,685 g festen Stoffen in Arbeit genommen worden. Die Gesamtmenge der gewonnenen, in Alkohol unlöslichen Rückstände nach 24maligem Auflösen und Eintrocknen war 0,1775 g. Unter der Voraussetzung, dass während des Versuches keine Verluste statt-

gefunden hätten, würden also 10,5% der ursprünglich alkohol-löslichen Stoffe unlöslich geworden sein. Da die zuletzt untersuchten Rückstände gleichzeitig Schwefel und Phosphor enthielten, musste es vorläufig unentschieden bleiben, ob es hier um eine gleichzeitig schwefel- und phosphorhaltige Substanz oder nur um ein Gemenge von einer schwefelhaltigen Substanz mit Lecithin sich handelte.

Die nun erwähnten Beobachtungen, denen zufolge die in Alkohol unlöslichen Rückstände eine in Wasser lösliche Alkali-Verbindung einer schwefelhaltigen, durch Salzsäure fällbaren Substanz enthalten, forderten zu einer weiteren Prüfung auf. Zu dem Ende versuchte ich, aus der obengenannten Hauptmenge der Galle, die ich schon zweimal im Wasserbade eingetrocknet hatte, eine etwas grössere Menge der Substanz zu gewinnen. Durch dreimaliges Eintrocknen und Auflösen in Alkohol konnte ich auch eine anscheinend nicht unbedeutende Menge Rohsubstanz darstellen. Das Rohprodukt war aber fast ganz schwarz. Alle Versuche, dasselbe durch Thierkohle von dem Farbstoffe zu befreien, waren indessen erfolglos, denn es wurde hierbei die Hauptmenge der Substanz mit dem Farbstoffe von den Kohlen zurückgehalten. Auch andere Reinigungsversuche waren ohne Erfolg, und ich musste also, nachdem ich durch vergebliche Reinigungsversuche die grösste Menge der Substanz verloren hatte, die zuletzt erhaltene, noch bräunlichgelb gefärbte Lösung mit Salzsäure fällen. Der mit salzsäurehaltigem Wasser sorgfältig ausgewaschene Niederschlag wurde in Alkohol gelöst, die Lösung durch Filtration von einem schwarzgefärbten, ungelösten Rest getrennt und eingetrocknet. Die Substanz, die nach dem Eintrocknen wieder schwarzbraun gefärbt war, wurde zu einer Schwefelbestimmung verwendet.

0.171 g lieferten nach dem Schmelzen mit KOH und  $\text{KNO}_3$  0.022 g  $\text{BaSO}_4$  = 0.003024 g Schwefel = 1.78% S. 1)

Die Substanz enthielt also 1,78% Schwefel. Da sie aber

1) Da es mir nicht möglich gewesen ist, absolut schwefelfreie Reagentien zu erhalten, habe ich überall die entsprechende Correction für die angewandten Reagentien gemacht.

allem Anscheine nach von verändertem Gallenfarbstoff stark verunreinigt war, kann die Schwefelbestimmung nur zur Bestätigung der obigen Beobachtungen über das Vorkommen einer mit Salzsäure fällbaren, schwefelhaltigen Substanz dienen. Bei der Ausführung dieser Bestimmung war mir das Vorkommen von Phosphor in der fällbaren Substanz noch nicht bekannt, und aus dem Grunde wurde leider keine Phosphorbestimmung ausgeführt.

Die schwefelhaltige Substanz glaubte ich anfänglich als das Zersetzungsprodukt eines anderen schwefelhaltigen Stoffes betrachten zu können, finde dies aber nunmehr, wenigstens für die Hauptmasse derselben, weniger wahrscheinlich. Ich habe nämlich später gefunden, dass man dieselbe Substanz auch in anderer Weise ohne wiederholtes Auflösen und Eintrocknen gewinnen kann. Wenn man nämlich die filtrirte, völlig klare Lösung der alkohollöslichen Stoffe in Alkohol von 96<sup>o</sup>.<sub>0</sub> mit grossen Mengen Alkohol verdünnt, so trübt sich das Gemenge und es scheidet sich allmählich ein flockiger Niederschlag aus, der in ganz derselben Weise wie der durch Eintrocknen erhaltene Rückstand sich verhält.

In dieser Weise habe ich auch aus der Hauptmasse der Gallenlösung, nach fünfmaligem Eintrocknen, aus dem letzten Alkoholfiltrate durch Verdünnung mit mehreren Litern Alkohol noch eine Menge der fraglichen Substanz gewinnen können. Sie war diesmal weniger gefärbt, bräunlichgrau, lieferte aber zuletzt wiederum eine gelbbraun gefärbte Lösung, aus der sie wie oben mit Salzsäure gefällt wurde. Die zuletzt erhaltene getrocknete, braune Substanz wurde zur Bestimmung sowohl des Schwefels wie des Phosphors nach dem Verbrennen mit KOH und KNO<sub>3</sub> verwendet.

Da in diesem Falle dieselbe Substanzmenge zur Bestimmung der beiden Stoffe benutzt werden musste, verfuhr ich in folgende Weise. Nach dem Abfiltriren des Baryumsulfates wurde das überschüssige Baryum mit Schwefelsäure aus dem Filtrate entfernt. Das neue Filtrat wurde unter Zusatz von Schwefelsäure einige Male, zur Entfernung der Salzsäure, eingetrocknet und darauf die Phosphorsäure erst mit Molybdänlösung und dann zuletzt als Ammonmagnesiumphosphat gefällt. Die Substanz wurde hier, wie immer für die Schwefel- und Phosphorbestimmungen, nach meinem Verfahren mit Kalihydrat und Salpeter verbrannt.

0,280 g Substanz lieferten 0,032 g  $\text{BaSO}_4$  = 0,004398 g Schwefel = 1,57 % S.

Sie lieferten ferner 0,012 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  = 0,00335 g Phosphor = 1,19 % P.

Die analysirte Substanz enthielt also 1,57 % S und 1,19 % P. Unter der Annahme, dass der Phosphor nicht der Substanz selbst angehört, sondern von einer Verunreinigung mit Lecithin herrührt, würde also, wenn man den mittleren Gehalt der Lecithine an Phosphor zu 3,94 % P berechnet, die analysirte Substanz etwa 10,78 % Lecithin enthalten haben.

Da die zu der Analyse verwendete Substanz diesmal aus dem alkoholischen Filtrate der fünfmal im Wasserbade eingetrockneten Galle stammte, kann selbstverständlich die Möglichkeit nicht ausgeschlossen werden, dass es auch in diesem Falle um ein Zersetzungsprodukt sich handelte. Gegen eine solche Annahme spricht indessen, dass ich eine Substanz mit denselben Eigenschaften auch aus der zuletzt erhaltenen Eisbäregalle (von der Amdrupexpedition 1900) einfach durch starkes Verdünnen der alkoholischen Lösung mit viel Alkohol habe darstellen können. Diese Galle ist nämlich nie bei höherer Temperatur als 45° C. verdunstet worden.

Mit der aus dieser neuen Galle isolirten Substanz habe ich meine früheren Beobachtungen kontrollirt und ein wenig vervollständigt.<sup>1)</sup> Dass ich auch diesmal die Substanz nicht rein erhielt, kann ich nicht bezweifeln: in der letzten Zeit glaube ich aber die Substanz in grösserer Reinheit erhalten zu haben. Es ist mir nämlich gelungen, eine schwefel- und phosphorhaltige Substanz von den obengenannten Eigenschaften aus den in Alkoholäther löslichen Stoffen der Eisbäregalle darzustellen.

Bei Verarbeitung der zuletzt erhaltenen Galle (von der Amdrupexpedition) habe ich, nach der Ausfällung der gallensauren Salze mit Aether aus der alkoholischen Lösung, das

<sup>1)</sup> Zu einer quantitativen Bestimmung von Schwefel und Phosphor reichte die Substanz in diesem Falle nicht aus, denn es ging wiederum bei der Reinigung der grösste Theil verloren. Dagegen konnte der qualitative Nachweis der beiden Elemente leicht und sicher geführt werden.

Alkoholätherfiltrat erst der freiwilligen Verdunstung bei Zimmertemperatur überlassen und dann bei 40—45° C. eingetrocknet. Der in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöste Rückstand wurde durch Zusatz von überschüssigem Aceton wieder gefällt und die acetonlöslichen Stoffe durch Filtration entfernt. Der in Aceton unlösliche Rückstand wurde wieder in Alkohol gelöst und die filtrirte Lösung mit viel Alkohol verdünnt. Hierbei schied sich ein schwach gelblichweisser, flockiger Niederschlag aus, der abfiltrirt und mit Alkohol genau ausgewaschen wurde. Durch Auflösen in möglichst wenig Wasser und neue Ausfällung mit Alkohol wurde die Substanz gereinigt. Nach der Ausführung einiger qualitativen Reactionen, durch welche die Identität mit der früher erhaltenen Substanz bewiesen wurde, waren im Ganzen nur 0,107 g Substanz zu der Schwefel- und Phosphorbestimmung (vergl. unten) übrig.

Die Eigenschaften der in dem Vorigen besprochenen unbekanntes Substanz sind folgende.

Die Substanz kommt in der Galle als eine in Wasser klar lösliche Alkaliverbindung vor. Diese Alkaliverbindung ist löslich in Alkohol, selbst in absolutem, kann aber durch Verdünnung der Lösung mit viel Alkohol zum Theil ausgefällt werden. Lässt man die Verbindung einige Zeit unter Alkohol ausgefällt stehen, so löst sie sich nicht klar und bisweilen nicht wieder vollständig in Wasser auf. Ebenso löst sie sich nach der Ausfällung mit Alkohol nie vollständig wieder in starkem Alkohol auf. Nach dem Eintrocknen der alkoholischen Lösung bleibt, wie aus dem Obigen hervorgeht, jedesmal ein Theil als in Alkohol unlöslich zurück. Die concentrirte Lösung der Alkaliverbindung in Wasser kann mit Alkohol gefällt werden: die Ausfällung ist aber sehr unvollständig und mit grossen Verlusten verknüpft. Die Lösung in Wasser wird ferner von einigen Metallsalzen, wie Kupfersulfat, neutralem Bleiacetat und Zinkchlorid gefällt. Die Lösung der Alkaliverbindung in Alkohol wird nicht von Platinchlorid, wohl aber von Cadmiumchlorid gefällt. Der Cadmiumniederschlag enthält sowohl Schwefel als Phosphor.

Die freie Substanz erhält man als einen amorphen

flockigen Niederschlag durch Fällen der wässerigen Lösung der Alkaliverbindung mit einer Säure. Der durch Salzsäure erzeugte Niederschlag ist kurze Zeit nach der Ausfällung löslich in Wasser, aber schwer löslich in verdünnter Salzsäure. Lässt man den Niederschlag einige Zeit (etwa 24 Stunden) in der sauren Flüssigkeit verbleiben, so wird er schwerlöslicher und nur unvollständig löslich in Wasser. Aehnliches gilt auch von der Löslichkeit der freien Substanz in Alkohol: bald nach dem Ausfällen ist er leichtlöslich, wird aber allmählich schwerlöslicher und zum Theil in Alkohol, wenigstens im kaltem, unlöslich. In Aether ist die Substanz immer schwerlöslicher als in Alkohol. In Chloroform oder Benzol ist sie leicht und vollständig löslich.

Die Substanz reducirt Kupferoxyd in alkalischer Lösung. Bei Verwendung von unreiner Substanz ist die Ausscheidung von Kupferoxydul geringfügig und schwer zu beobachten, während man in der Lösung die Gegenwart von reichlichen Mengen Kupferoxydul leicht nachweisen kann. Bei Prüfung der reinen Substanz findet dagegen eine schöne Ausscheidung von Kupferoxydul statt. Die Substanz gibt nicht die Pettenkofer'sche Gallensäurereaction.

Die Analyse des zuletzt erhaltenen, gelblichweissen und reinsten Präparates gab folgende Resultate:

0.107 g Substanz (bei 102° C. getrocknet) lieferten 0.011 g BaSO<sub>4</sub>,  
= 0.0015119 g Schwefel = 1.41% S.

Bei der Phosphorbestimmung wurden erhalten 0.004 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>,  
0.00117 g Phosphor = 1.04% P.

Die Substanz enthielt also 1,41% S und 1,04% P. Der Gehalt an Phosphor legt die Vermuthung nahe, dass es hier entweder um eine mit Lecithin verunreinigte, schwefelhaltige Substanz oder um einen der Jecorin- oder Protogongruppe angehörigen Stoff sich handelt.

In Anbetracht der Fähigkeit des Lecithins, die Löslichkeitsverhältnisse anderer Stoffe wesentlich zu verändern,<sup>1)</sup> könnte man vielleicht sich vorstellen, dass die fragliche Substanz ein alkohollösliches Gemenge von Lecithin und Alkali-

<sup>1)</sup> Vergl. H. J. Bing, Skand. Arch. f. Physiol., Bd. XI, S. 166.

sulfat sei. Abgesehen von anderen Verhältnissen sprechen jedoch entschieden gegen eine solche Annahme: 1. der Schwefelgehalt der mit Säure gefällten, genau angewaschenen freien Substanz und 2. der Schwefelgehalt der Cadmiumverbindung. Dass die Substanz ihren Schwefelgehalt nicht einer Beimengung von Taurin zu verdanken hat, folgt ebenfalls aus dem Schwefelgehalte der mit Säure gefällten, ausgewaschenen Substanz, abgesehen davon, dass die zuletzt geübte Darstellungsmethode die Zersetzung eines Taurocholates ausschliesst. Dass der Schwefelgehalt endlich nicht durch Beimengung von taurocholsaurem Salz zu erklären sei, geht daraus hervor, dass die Alkaliverbindung durch Waschen mit Alkohol leicht frei von gallensauren Salzen erhalten wird und dass sie die Pettenkofer'sche Reaction nicht gibt. Selbst eine verschwindend kleine, absichtliche Verunreinigung mit Gallensalz gibt sich durch die Pettenkofer'sche Reaction und durch den bitteren Geschmack deutlich kund. Die Möglichkeit, dass hier ein Gemenge von Lecithin mit einer unbekanntem, reducirenden, schwefelhaltigen Substanz oder von Lecithin, Zucker und einem schwefelhaltigen Körper vorliegt, kann ich dagegen selbstverständlich nicht zurückweisen.

Die Reductionsfähigkeit der Substanz wie auch ihr Schwefel- und Phosphorgehalt lassen sich jedoch sehr gut mit der Annahme vereinbaren, dass der fragliche Stoff dem Jecorin oder den Protagonsubstanzen verwandt sei. Das Jecorin soll allerdings nach Bing ein Lecithinzucker sein, was indessen nicht den von Drechsel gefundenen Schwefelgehalt desselben erklärt. Der Schwefelgehalt der Gallensubstanz steht auch der Annahme von einer Verwandtschaft derselben zu den Protagonen nicht im Wege, denn es haben Kossel und Freytag<sup>1)</sup> in dem Protagon regelmässig einen Gehalt an Schwefel gefunden. Unsere Kenntniss von dem Jecorin und den Protagonen ist übrigens noch so mangelhaft, dass es schwierig ist, einen Vergleich zwischen ihnen und anderen Substanzen zu machen.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physiol. Chemie, Bd. XVII, S. 431.

Wegen Mangels an Material ist es mir bisher leider nicht möglich gewesen, die Frage nach der Natur des oben besprochenen, schwefelhaltigen Bestandtheiles der Galle des Eisbären zum Abschluss zu bringen. Ich bin aber der Ansicht, dass die fragliche Substanz entweder dem Jecorin (bezw. den Protagonen) verwandt sei, oder aus einem Gemenge von Lecithin mit einem unbekanntem, schwefelhaltigen Stoffe bestehe.

Das Wesentlichste ist jedenfalls, dass in der Eisbären-galle ausser den Gallensäuren eine andere, schwefelhaltige Substanz vorkommt, und ich kann nicht umhin, auf die Wichtigkeit dieses Verhaltens hier die Aufmerksamkeit zu lenken. Man hat bisher allgemein den Gehalt der verschiedenen Gallen an Glykochol- und Taurocholsäure aus dem Schwefelgehalte berechnet. Dass dies nicht richtig ist, habe ich schon durch meine Untersuchungen über die Haifischgalle gezeigt, indem nämlich diese, sehr schwefelreiche Galle überhaupt keine Taurocholsäure, sondern nur Aetherschwefelsäuren enthält. Auch in der Menschengalle können, wie ich gezeigt habe, Aetherschwefelsäuren vorhanden sein. In der Rindergalle bin ich ebenfalls auf eine unbekannte, wie es scheint, schwefel- und phosphorhaltige Substanz gestossen, und es fordert dies dringend zu einer mehr eingehenden Prüfung der schwefelhaltigen und gewiss auch der phosphorhaltigen Bestandtheile der Galle auf.

Ich gehe nun zu einem anderen, auffallenden Verhalten der Eisbären-galle, nämlich zu dem relativen Mengenverhältnisse der durch Aether fällbaren und nicht fällbaren Stoffe über.

Zur Bestimmung der durch Aether fällbaren gallensauren Salze und Seifen dienten die oben (S. 439) genannten Filtrate a und b von dem alkoholunlöslichen Rückstande. Jedes Filtrat wurde gesondert bis auf ein kleines Volumen concentrirt und mit überschüssigem Aether gefällt. Der Niederschlag, welcher bei raschem Zusatz des Aethers, unter Umschwenken, feinkörnig und nicht harzig erhalten werden kann, wurde auf einem Filtrum gesammelt und mit Aether gewaschen. Darauf wurde er in absolutem Alkohol gelöst, das Filtrum mit Alkohol vollständig ausgekocht, der filtrirte alkoholische Auszug mit der Lösung vereinigt, in einem Kolben eingetrocknet, wieder



in Alkohol gelöst, mit Aether gefällt und damit auf dem Filter ausgewaschen (gallensaure Alkalien 1). Sämmtliche alkohol-ätherhaltige Filtrate wurden vereinigt, durch Stehen an der Luft in einer hinreichend grossen Porcellanschale von dem Aether möglichst befreit, dann auf dem Wasserbade vorsichtig concentrirt, in einen Glaskolben übergeführt und zur Trockne verdunstet. Der Rückstand, in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst, wurde mit Aether versetzt: aber selbst nach Zusatz von 20 Volumina absolutem Aether trat nur eine unbedeutende Fällung auf (gallensaure Alkalien 2), die abfiltrirt und nach dem Nachwaschen mit Aether in Alkohol gelöst wurde. Diese Lösung wurde mit der alkoholischen Lösung der gallensauren Alkalien 1 vereinigt, und diese neue Lösung sammt dem zum Auskochen der Filter benutzten Alkohol concentrirt, in eine Platinschale ohne Verluste übergeführt und sehr vorsichtig im Wasserbade eingetrocknet. Nach weiterem Trocknen im Exsiccator zu constantem Gewicht, was ohne Schwierigkeit gelang, wurde gewogen.

Die ätheralkoholische Lösung wurde, wie oben, von dem Aether befreit, nach dem Verdunsten des Aethers sehr vorsichtig im Wasserbade concentrirt, dann in eine Platinschale übergeführt, im Wasserbade zur Trockne gebracht, im Exsiccator zu constantem Gewicht getrocknet<sup>1)</sup> und gewogen (alkohol-ätherlösliche Stoffe).

Bei der Verarbeitung der Probe b ging leider bei der Verdunstung der Lösung der alkohol-ätherlöslichen Stoffe durch einen Unfall ein Theil der Lösung verloren. In dieser Probe sind also nur die gallensauren Alkalien direkt bestimmt worden, und die Menge der alkohol-ätherlöslichen Stoffe wurde als Differenz zwischen der Gesamtmenge der in Arbeit genommenen alkohollöslichen Stoffe und der gallensauren Alkalien (und Seifen) berechnet. In der Probe a dagegen wurden sowohl die alkohol-ätherlöslichen Stoffe wie die gallensauren Alkalien direkt bestimmt. Die Versuchsergebnisse waren folgende:

1) Das Trocknen war sehr schwer ausführbar. Die Substanz musste wiederholt abwechselnd auf dem Wasserbade getrocknet und im Exsiccator über Chlorcalcium und Schwefelsäure aufbewahrt werden.

a) Gesamtmenge der alkohollöslichen Stoffe	= 2,435	g
Mit Aether fällbar (gallens. Alkal. und Seifen)	= 1,303	„
„ „ nicht fällbare Stoffe	= 1,122	„
b) Gesamtmenge der alkohollöslichen Stoffe	= 1,6235	„
Mit Aether fällbar (gallens. Alkal. und Seifen)	= 0,854	„
„ „ nicht fällbar (Differenz berechnet)	= 0,7695	„

Es waren also in Procent von den festen Stoffen

	Durch Aether fällbar	Durch Aether nicht fällbar
a)	53,12%	46,28%
b)	52,60%	47,40%

Ich habe einen ähnlichen Versuch mit der im vorigen Jahre (durch die Amdrupexpedition) erhaltenen Eisbärengalle ausgeführt. Das Versuchsergebniss war folgendes:

Gesamtmenge der alkohollöslichen Stoffe	0,614 g
Mit Aether fällbar (gallens. Alkal. und Seifen)	0,440 „
„ „ nicht fällbar	0,174 „

In diesem Falle waren also 71,63% durch Aether fällbar und 28,37% nicht fällbar. Es zeigt dies also, dass das relative Magenverhältniss der durch Aether fällbaren und nicht fällbaren Stoffe in der Eisbärengalle, wie in den Gallen anderer Thiere, recht bedeutend wechseln kann. Auffallend ist es jedoch, dass in den Versuchen a und b die Menge der nicht fällbaren Stoffe so gross war. Die zu diesen Versuchen benutzte Galle war nämlich die Mischgalle von einer grösseren Anzahl von Individuen, und diese Zahlen können daher als ein Ausdruck für die mittlere Zusammensetzung der Eisbärengalle betrachtet werden. Unter solchen Umständen muss ich es als etwas recht Auffallendes bezeichnen, dass die Menge der durch Aether fällbaren gallensauren Alkalien (und Seifen) nur ein wenig mehr als die Hälfte der alkohollöslichen Stoffe betrug.

Vergleicht man hiermit die Analysen von Gallen anderer Thiere, so findet man, dass das relative Mengenverhältniss der gallensauren Alkalien und der alkoholätherlöslichen Stoffe, insofern als man diese Relation aus den Analysen berechnen kann,<sup>1)</sup> ein sehr wechselndes ist, aber nur selten demjenigen

<sup>1)</sup> Die Berechnung ist nur eine ungefähre, denn in mehreren Analysen lässt sich die Relation nicht exact berechnen.

der Eisbärogalle sich nähert. So finde ich z. B. für die Hundegalle in den Analysen Hoppe-Seyler's<sup>1)</sup> in einem Falle 71,6% durch Aether fällbare und 28,4% nicht fällbare Stoffe, in einem anderen dagegen bezw. 91,7 und 8,3%. In der Galle des Moschusochsen fand ich in der einzigen, bisher ausgeführten Analyse 93,12% ätherfällbare und 6,88% nicht fällbare Stoffe. Für die Menschengalle lassen sich sehr wechselnde Zahlen berechnen. In den Analysen von v. Gorup-Besanez<sup>2)</sup> findet man für die Blasengallen 64,6—69,5% fällbare und 30,5—35,4% durch Aether nicht fällbare Stoffe. Die von O. Jacobsen<sup>3)</sup> untersuchte Menschengalle enthielt 94,2% ätherfällbare Substanzen, und in den von mir<sup>4)</sup> untersuchten Lebergallen war die Menge derselben 80—92%. In der letzten Zeit habe ich Gelegenheit gehabt, die Blasengalle eines Hingerichteten zu untersuchen, in der ich 56,44% ätherfällbare und 43,56% in Alkoholäther lösliche Stoffe fand. Dies ist der einzige mir bekannte Fall, in welchem die Relation zwischen fällbaren und nicht fällbaren Stoffen fast dieselbe wie in der Eisbärogalle war.

Es kann also unter Umständen auch in der Menschengalle fast die Hälfte der alkohollöslichen Stoffe in Alkoholäther löslich sein, ein Verhalten, welches in Anbetracht der an die Eisbärogalle gemachten, später zu erwähnenden Beobachtungen sehr zu weiteren Untersuchungen auffordert. Die durch Aether nicht fällbaren Stoffe der Eisbärogalle stellten nach dem Eintrocknen und längerem Stehen über Schwefelsäure im Exsiccator eine harzähnliche, spröde Masse dar, die indessen an der Luft bald wieder weich, etwas klebrig und zähe wurde. Diese Masse löste sich leicht und vollständig in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol auf, und allem Anscheine nach könnte sie also keine gallensauren Salze enthalten. Dass diese Voraussetzung trotzdem eine unrichtige war und dass unter den in Aether oder Chloroform löslichen Stoffen gallensaure

1) Physiologische Chemie, Theil 2, S. 302.

2) Lehrbuch d. physiol. Chem., 4. Aufl., S. 519.

3) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch., Bd. 6.

4) Hammarsten, Nova Acta Reg. Soc. Scient. Upsal (3), Tome 16.

Alkalien wirklich sich vorfinden, wird aus den später mitzutheilenden Beobachtungen hervorgehen.

Bei der Verarbeitung von etwas grösseren Mengen der alkoholätherlöslichen Stoffe war es, selbst nach fast einjährigem Stehen der Masse im Exsiccator, unmöglich, durch Anwendung von alkohol- und wasserfreiem Aether dieselbe in einen ätherlöslichen und ätherunlöslichen Theil zu trennen. Bei Verwendung von kleineren Mengen Substanz gelang dies dagegen; ich konnte unter diesen Verhältnissen einen in absolutem Aether löslichen Theil von einem in Aether unlöslichen Reste, welcher gallensaure Salze enthielt, trennen. Um eine Kenntniss von dem Schwefelgehalte sämtlicher gallensaurer Salze zu gewinnen, entfernte ich also, in der oben S. 452 erwähnten Probe a aus den in Alkoholäther löslichen Stoffen den in absolutem Aether löslichen Theil und vereinigte den ätherunlöslichen Rest mit den durch Aetherzusatz ausgefallten gallensauren Alkalien aus dieser Probe zur Untersuchung.

Der Schwefel wurde wie gewöhnlich nach meinem Verfahren bestimmt. Die Untersuchung auf Aetherschwefelsäure geschah nach der von mir bei der Untersuchung der Haifischgalle benutzten Methode. Die Stickstoffbestimmungen wurden nach Kjeldahl-Willfahrt ausgeführt. Die gallensauren Salze waren bis  $105^{\circ}$  C. getrocknet worden.

a) 0,627 g lieferten 0,171 g  $\text{BaSO}_4 = 0,0235$  g Schwefel = 3,748 % S

b) 0,8625 g zur Bestimmung der Aetherschwefelsäuren lieferten keine genaue bestimmbare Menge Baryumsulfat.

c) 0,3445 g zur Stickstoffbestimmung erforderten 6,5 cem. n. l. Schwefelsäure = 2,65 % N.

d) 0,309 g zur Stickstoffbestimmung erforderten 6,1 cem. n. l. Schwefelsäure = 2,75 % N.

Als Mittel für den Stickstoff berechnet sich also 2,7 % N.

Es wurden also gefunden 3,75 % Schwefel und 2,70 % Stickstoff. Das Gemenge von gallensauren Salzen war also unerwartet arm an Schwefel in Anbetracht dessen, dass es hier um die Galle eines Fleischfressers sich handelte. Dass der niedrige Schwefelgehalt nicht daher rühren kann, dass die gallensauren Alkalien mit einer reichlicheren Menge von Seifen oder stickstofffreier Substanz überhaupt gemengt waren, geht aus der Relation zwischen Schwefel und Stickstoff hervor. Das gewöhnliche Natriumtaurocholat enthält 5,96 % S und

2.71% N und die Relation S:N ist also gleich 100:46. In dem analysirten Gemenge war aber die Relation N:S = 100:72. Das Taurocholat (selbst wenn es um andere Taurocholate als die gewöhnlichen sich handeln würde, was in der That zum Theil der Fall ist) musste also allem Anscheine nach mit einer anderen, schwefelfreien, aber stickstoffhaltigen Substanz gemengt sein. Als solche Substanz musste in erster Linie das Glycocholat in Betracht kommen. In der That stimmen auch die erhaltenen Zahlen sehr gut zu einem Gemenge von 63 Theilen Taurocholat und 37 Theilen Glycocholat — vorausgesetzt, dass die Eisbäregalle nur die gewöhnliche Cholalsäure enthielte. Dies trifft nun allerdings, wie oben angedeutet, nicht zu, indem nämlich die Eisbäregalle, wie ich in dem zweiten Abschnitte dieses Aufsatzes zeigen werde, mehrere verschiedene Cholalsäuren enthält. Für die obige, ungefähre Berechnung dürfte dies indessen von keinem wesentlichen Belange sein. Geht man also von der Zusammensetzung der gewöhnlichen, gepaarten Gallensäuren, und folglich von dem Werthe 2,88% N für das Natriumglycocholat, aus, so findet man bei einem Vergleiche der für ein solches Gemenge berechneten Zahlen mit den thatsächlich gefundenen Folgendes:

	Berechnet	Gefunden
Schwefel	3.75%	3.75%
Stickstoff	2.78%	2.70%

Die Uebereinstimmung kann kaum eine bessere sein, und ich glaubte in der That auch zuerst, ein Gemenge von Taurocholat und Glycocholat vor mir zu haben. Diese Annahme erwies sich indessen als unrichtig; und das Folgende wird zeigen, zu welchen falschen Schlüssen man kommen kann, wenn man den Gehalt der gallensauren Alkalien einer Galle an Taurocholat und Glycocholat aus dem Schwefel- und Stickstoffgehalte zu berechnen versucht.

Die Annahme, dass es hier um ein Gemenge von Taurocholat und Glycocholat sich handelte, suchte ich durch eine besondere Untersuchung auf Glycocoll des Näheren zu prüfen. Diese Prüfung gab aber nur negative Resultate; ich konnte gar kein Glycocoll nachweisen.

Der Nachweis dieses Stoffes wurde im Zusammenhange mit der Verarbeitung der Galle auf Cholalsäure versucht, und zu dem Ende wurde das, von den mit Salzsäure ausgefällten Rohcholalsäuren getrennte Filtrat, welches Taurin und etwa vorhandenes Glycocoll enthalten musste, zur Trockne verdunstet. Zur Trennung des Taurins und Glycocolls verfuhr ich aber nicht in der von einigen Forschern<sup>1)</sup> vorgeschriebenen Weise, welche darin besteht, dass man den eingetrockneten Rückstand, in welchem man Taurin und salzsaures Glycocoll zu suchen hat, mit Alkohol behandelt. Das salzsaure Glycocoll, welches mehreren Angaben<sup>2)</sup> zufolge in Alkohol leicht löslich sein soll, ist nach meiner Erfahrung schwer löslich in Alkohol, und man läuft also die Gefahr, dass dasselbe bei der Alkoholbehandlung des Rückstandes zum grössten Theil neben dem Taurin ungelöst zurückbleibt. Dagegen kann man sehr leicht mit Alkohol das Taurin von dem salzsauren Glycocoll trennen, wenn man das Gemenge in Salzsäure von 5% HCl löst und mit dem 10fachen Volumen Alkohol von 95 Vol. Proc. versetzt. Es scheidet sich hierbei die Hauptmasse des Taurins, zwischen 80 und 90% desselben aus, selbst wenn man von einer verdünnten Taurinlösung ausgeht, während eine 7–9%ige Lösung von Glycocoll in 5%iger Salzsäure von dem 10fachen Volumen Alkohol selbst nach mehreren Tagen nicht im geringsten gefällt wird. Löst man das ausgefällte Taurin noch einmal in Salzsäure und fällt mit Alkohol, so kann man jedenfalls ganz sicher sein, alles Glycocoll in dem alkoholischen Filtrate zu haben.

Nach dem Entfernen der Hauptmasse des Taurins ver-

1) Hoppe-Seyler, Physiologisch. und patholog. chem. Analyse. 6. Aufl., S. 136. R. Neumeister, Lehrbuch d. physiol. Chemie, 2. Aufl., S. 209. Hammarsten, Lehrbuch der physiol. Chemie, 4. Aufl., S. 231. Die in diesen Lehrbüchern angegebene Methode ist nicht zu empfehlen.

2) Die Angaben über die Löslichkeit des salzsauren Glycocolls in Alkohol divergiren etwas. Nach den 3 obengenannten Verfassern ist die Verbindung leicht löslich in Alkohol; nach Gamgee, Die physiol. Chemie der Verdauung (von Asher und Beyer), ist sie darin wenig löslich, und dieselbe Angabe findet man bei Beilstein, Handb. d. org. Chemie, 2. Aufl. Hiermit stimmen meine neueren Erfahrungen. Das von mir benutzte Glycocoll stammte von E. Merck her.

dunstete ich die alkoholischen Filtrate zur Trockne, löste in Wasser, entfernte unlösliche amorphe braune Stoffe durch Filtration und verwendete das Filtrat zur Benzoylirung und zum Nachweis der Hippursäure nach Gonnermann.<sup>1)</sup> — Ich erhielt keine Spur von Hippursäure und überhaupt keinen in Benzol schwerlöslichen Rückstand. Ich erhielt nur in Benzol lösliche Benzoessäure. Zu diesen Untersuchungen wurden benutzt das eine Mal etwa 50 g eingetrocknete Rohgalle, entsprechend etwa 26 g gallensauren Salzen und das andere Mal 20 g luft-trockene gallensaure Salze.

Ich werde unten noch einen anderen Beweis dafür liefern, dass die untersuchte Eisbäregalle keine Glycocholsäure enthält; und die gefundene Relation zwischen Schwefel und Stickstoff konnte also jedenfalls nicht durch die Annahme eines Gemenges von Glycochol- und Taurocholsäure erklärt werden.

Wie diese Relation zu erklären sei, blieb mir lange unklar, und es hat keinen Sinn, die zahlreichen fruchtlosen Versuche, durch fractionirte Fällung die Frage zu lösen, hier mitzutheilen. Ich gehe deshalb sogleich zu den mehr entscheidenden Versuchen über.

Bei der qualitativen Untersuchung der Galle hatte ich die Beobachtung gemacht, dass eine ziemlich concentrirte alkoholische Lösung der Eisbäregalle bei passendem Zusatz von Wasser sich trübte und etwas emulsionsähnlich wurde. Ich habe dieses etwas befremdende Verhalten nach verschiedenen Richtungen verfolgt und ich fand es dabei aus mehreren Gründen immer mehr wahrscheinlich, dass die Eisbäregalle reich an Lecithin oder einer lecithinähnlichen Substanz sei. Ich fand es aus diesem Grunde nothwendig, Bestimmungen des Phosphorgehaltes zu machen.

Da mir nunmehr nur recht kleine Mengen an Eisbäregalle, die nicht schon für andere Zwecke in Arbeit genommen waren, zur Verfügung standen, war ich einige Male genöthigt, die Bestimmung des Schwefels und des Phosphors in derselben Portion zu machen. Ich verfuhr hierbei, wie schon oben (S. 445) angegeben worden ist.

1) Pflüger's Archiv, Bd. 59.

Ich theile hier einige solche Bestimmungen mit.

A. Die mit Aether gefällten gallensauren Salze.

0.796 g lieferten 0.2885 g  $\text{BaSO}_4 = 0.03965$  g Schwefel  
4.99 % S.

Sie lieferten ferner 0.015 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 0.00419$  g Phosphor  
0.526 % P.

B. Die in Alkoholäther löslichen Stoffe.

0.688 g lieferten 0.106 g  $\text{BaSO}_4 = 0.01457$  g Schwefel  
2.12 % S.

Sie lieferten ferner 0.045 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 0.01256$  g Phosphor  
1.53 % P.

Die Analyse ergab also die folgenden Zahlen für S und P:

	Schwefel	Phosphor
Gallensaure Alkalien	4.99 %	0.526 %
Alkoholätherlösliche Stoffe	2.12 %	1.53 %

Der Gehalt an Phosphor ist also sehr hoch, namentlich in den alkoholätherlöslichen Stoffen. Unter der, allerdings nicht berechtigten Annahme, dass aller Phosphor als Lecithin in der Galle enthalten sei, würden die obigen Zahlen für ein Gemenge der 3 Lecithine, welches Gemenge 3.94% Phosphor enthält, zu folgenden Ergebnissen führen. Die analysirten gallensauren Alkalien würden 0,104 g und die in Aetheralkohol löslichen 0,319 g Lecithin enthalten haben. Jene enthielten also 13.06 und diese 46,4% Lecithin. Berechnet man die Lecithinmenge auf ein Gemenge der durch Aether fällbaren und nicht fällbaren Stoffe, deren Relation in diesem Falle 53,16% ätherfällbare und 46,84% nicht ätherfällbare war, so würden also die alkohollöslichen Bestandtheile dieser Eisbärogalle eine Menge von 28,96% Lecithin enthalten haben.

Zu einem Kontrollversuche verwandte ich eine andere Portion Eisbärogalle, die ich im Jahre 1898 erhalten hatte. Diese Galle war dreimal eingetrocknet und in Alkohol gelöst worden. Die ätherfällbaren und die durch Aether nicht fällbaren Stoffe wurden nicht gesondert analysirt. Die Analyse betraf also das zu constantem Gewicht getrocknete Gemenge sämtlicher, nach dreimaligem Eintrocknen und Auflösen in Alkohol, noch in Alkohol löslichen Stoffe.

a) 0.891 g lieferten 0.255 g  $\text{BaSO}_4 = 0.03505$  g Schwefel  
3.93 % S.



b) 1.070 g lieferten 0.038 g  $Mg_2P_2O_7$  = 0.010613 g Phosphor = 0.9913% P.

c) 0.582 g zur N-Bestimmung nach Kjeldahl-Willfarth erforderten 9.88 ccm.  $n_{10}$  Schwefelsäure = 2.38% N.

d) 0.571 g zur N-Bestimmung nach Kjeldahl-Willfarth erforderten 9.73 ccm.  $n_{10}$  Schwefelsäure = 2.39% N.

Mittel für den Stickstoff also 2.385%.

Die alkohollöslichen Stoffe dieser Galle enthielten also 3.93% S, 0.9913% P und 2.385% N. Rechnet man auch hier den Phosphor als ein Gemenge der drei Lecithine um, so erhält man für diese Galle die Zahl 23,5% Lecithin.

Zu einer dritten Bestimmung verwendete ich endlich die im Jahre 1900 erhaltene Galle (von der Amdrupexpedition). In diesem Falle wurden ebenfalls nicht die gallensauren Salze und die durch Aether nicht fällbaren Stoffe gesondert analysirt. Es wurden die alkohollöslichen Stoffe als Ganzes zu den Bestimmungen verwendet.

0.614 g lieferten 0.178 g  $BaSO_4$  = 0.02447 g Schwefel = 3.98% S.

Sie lieferten ferner 0.020 g  $Mg_2P_2O_7$  = 0.005586 g Phosphor = 0.91%.

Die alkohollöslichen Bestandtheile dieser Galle enthielten also 3.98% S und 0,91% P. Nach den oben angeführten Gründen lässt sich also hier ein Gehalt von 23,1% Lecithin berechnen.

Aus den nun mitgetheilten Analysen ergibt sich also als eine weitere auffallende Eigenschaft der Eisbäregalle der grosse Gehalt derselben an organisch gebundenem Phosphor.

In dem Obigen habe ich, einem allgemein befolgten Principe gemäss, den Phosphor in Lecithin umgerechnet. Dies dürfte allerdings kaum berechtigt sein; durch ein solches Verfahren wird aber ein Vergleich zwischen der Eisbäregalle und anderen Gallen ermöglicht, denn bisher hat man allgemein den Lecithingehalt aus dem Phosphorgehalte berechnet. Bei einem solchen Vergleiche habe ich gefunden, dass in den (verhältnissmässig wenigen) Fällen, in welchen eine Lecithinbestimmung ausgeführt wurde, die Menge des Lecithins sowohl in der Menschen- wie in der Hundegalle im Allgemeinen nur wenige Procente 1—6—7% der alkohollöslichen Stoffe beträgt.

Nur in einer von Hoppe-Seyler<sup>1)</sup> ausgeführten Analyse der Hundegalle habe ich einen ziemlich hohen Werth für das Lecithin gefunden, nämlich 12,75%. Man könnte also meinen, dass die Eisbäregalle bezüglich des Phosphorgehaltes eine Ausnahmestellung unter den Gallen einnimmt; auf Grund meiner neueren Erfahrungen an der Menschengalle finde ich jedoch eine solche Annahme etwas zu gewagt.

Bei der fortgesetzten Untersuchung der oben S. 453 besprochenen Menschengalle fand ich nämlich zu meinem Erstaunen in ihr einen ebenso hohen Gehalt an Phosphor, wie in der Eisbäregalle. Die alkohollöslichen Stoffe enthielten nämlich einen Gehalt von 1,047% P, was einem Gehalte von 29,75% Lecithin entspricht. Die mit Aether gefällten gallensauren Alkalien enthielten 0,664% P, entsprechend 16,85% Lecithin, und die in Alkoholäther löslichen Stoffe 1,76% P = 44,6% Lecithin. Diese Menschengalle zeigte auch in anderer Hinsicht eine recht grosse Aehnlichkeit mit der Eisbäregalle. Ich werde zu diesen Verhältnissen zurückkommen.

Der grosse Gehalt der Eisbäregalle und in einzelnen Fällen auch der Menschengalle an Phosphor macht eine weitere Erforschung der phosphorhaltigen Gallenbestandtheile sehr erwünscht. Dass Untersuchungen in dieser Richtung an einem so schwer zugänglichen Materiale, wie Galle von Eisbären oder von ganz gesunden Menschen, zu entscheidenden Resultaten führen würden, ist wohl kaum zu erwarten. Dagegen dürfte allem Anscheine nach die Hundegalle ein hierzu geeignetes Material sein.<sup>2)</sup>

Wenn man annimmt, dass aller Phosphor in der Eisbäregalle als Lecithin vorhanden sei, so wird sowohl der, trotz der Abwesenheit von Glycocholsäure, verhältnissmässig niedrige Schwefelgehalt, wie der gefundene Stickstoffgehalt

---

1) *Physiol. Chemie*, S. 302.

2) In diesem Zusammenhange will ich bemerken, dass ich allerdings die schon begonnenen Untersuchungen über die Gallen der Polarthiere weiter fortzuführen gedenke, dass ich aber die fortgesetzte Untersuchung der schwefel- und phosphorhaltigen Gallenbestandtheile mir nicht vorbehalte.

erklärlich. In dem S. 459 erwähnten Falle, wo in derselben Galle sowohl der Schwefel- und der Phosphor-, wie der Stickstoffgehalt bestimmt wurden, fand ich 3,93% S, 0,9913% P und 2,83% N. Wird der Gehalt an Phosphor als Lecithin umgerechnet, so erhält man 23,5% Lecithin. Der Gehalt der Galle an gallensauren Alkalien lässt sich aus dem Schwefelgehalte nicht genau berechnen, weil die Eisbäregalle ein Gemenge von Taurocholsäuren enthält, dessen Schwefelgehalt nicht genau bekannt ist. In dem bisher am reinsten erhaltenen Gemenge dieser Gallensalze habe ich aber 5,57% S, 0,1702% P und 2,72% N gefunden. Will man in diesem Falle den Phosphor als von Lecithin herrührend betrachten, so würden die Gallensalze mit 4,3% Lecithin verunreinigt gewesen sein, und der Gehalt der gallensauren Salze an Schwefel würde also 5,82% betragen. Geht man von dieser Zahl aus und nimmt man ein Gemenge von 68% gallensauren Alkalien, 23,5% Lecithin und 8,5% anderen Stoffen an, so lässt sich für ein solches Gemenge 3,93% S und 2,23% N, gegenüber den gefundenen 3,93% und 2,38% berechnen.

Hiermit will ich selbstverständlich nicht behauptet haben, dass in der Eisbäregalle der Phosphor ausschliesslich als Lecithin enthalten sei, selbst wenn man die oben erwähnte jecorinähnliche Substanz als ein Gemenge von Lecithin mit einem schwefelhaltigen Stoffe betrachten wollte. Es gibt im Gegentheil einige Verhältnisse, welche mit der Annahme von Lecithin als dem einzigen, phosphorhaltigen Bestandtheile der Galle schwer zu vereinbaren sind und die ich bisher nicht habe klarlegen können. Meine Untersuchungen über die alkohol-ätherlöslichen Stoffe der Eisbäregalle sind noch nicht abgeschlossen und ich beabsichtige, bei Besprechung dieser Stoffe in dem zweiten Abschnitte, auch Weiteres über die phosphorhaltigen Gallenbestandtheile mitzutheilen.

Das Vorhandensein grösserer Mengen phosphorhaltiger Stoffe — vielleicht hauptsächlich Lecithin — erklärt meine Bedenken gegen das Eindampfen der Eisbäregalle und auch anderer Gallen auf dem siedenden Wasserbade. Es erklärt auch, ausser dem niedrigen Schwefelgehalte und der Relation

zwischen Schwefel und Stickstoff, die unerwartet kleinen Mengen durch Aether fällbarer, gallensaurer Salze.

Bezüglich dieser letzteren sind indessen die Verhältnisse ein wenig complicirt. Die in Alkohol und Aether löslichen, durch Aether nicht fällbaren Stoffe stellen nach vorsichtigem Eintrocknen, erst auf dem Wasserbade und dann im Exsiccator, eine amorphe, bräunliche, spröde Masse dar, die indessen an der Luft sehr leicht wieder zähe und klebrig wird. Diese Masse löst sich leicht und vollständig in Aether oder Benzol, besonders leicht aber in Chloroform auf. In Aceton ist sie nur zum Theil löslich. Infolge der Löslichkeit in Aether, Chloroform und Benzol hat man keine gallensauren Alkalien hier zu erwarten, aber trotzdem ist die Masse ziemlich reich an Schwefel. So fand ich z. B. in einem Falle 2.12% S (vergl. S. 458) und in der zuletzt untersuchten Galle (aus 1900) konnte ich qualitativ reichliche Mengen Schwefel in den ätherlöslichen Stoffen nachweisen. Hierzu kommt noch, dass die obengenannte Masse einen bitteren, gallenähnlichen Geschmack hat und die Pettenkofer'sche Reaction gibt. Ich konnte mir dies nicht in einfacherer Weise erklären, als durch die Annahme von gallensauren Salzen auch unter den in Chloroform und Benzol löslichen Stoffen. Man wäre sonst zu der Annahme einer besonderen schwefelhaltigen Substanz genöthigt, wofür jedoch keine dringenden Gründe vorlagen.

Ich ging also zu der Untersuchung der ätherlöslichen Stoffe auf einen Gehalt an gallensauren Alkalien über, eine Aufgabe, die nach einigen verfehlten, vorläufigen Untersuchungen in der nachfolgenden Weise leicht gelang.

Ich löste die ätherlöslichen Stoffe in Alkohol, vermischte mit dem doppelten Volumen Aether, und setzte dann das mehrfache Volumen Wasser hinzu. Es entsteht hierbei eine Emulsion, die, wenn man nicht zu stark umschüttelt, allmählich in eine obere, ätherische, und eine untere, wässrige Schicht theilt. Hierzu sind allerdings im Allgemeinen ein oder zwei Tage erforderlich und bisweilen trennen sich die beiden Schichten im Laufe von mehreren Tagen nicht gut. In solchen Fällen kam ich gut zum Ziele durch Zusatz von einer Neutral-

salzlösung und ich wählte hierzu das Natriumsulfat, weil es so leicht durch Alkohol von den gallensauren Salzen getrennt werden kann. Nach dem Abfließen der unteren, alkoholhaltigen Wasserschicht wird die im Scheidetrichter zurückgebliebene klare Aetherschicht mit Alkohol und etwas mehr Aether versetzt und mit Wasser von Neuem verdünnt. In dieser Weise kann man die ätherlöslichen Stoffe beliebig oft mit Wasser waschen.

Die Waschwasser wurden gesondert je für sich eingetrocknet und der Rückstand mit Alkohol extrahirt. Sämmtliche Alkoholextracte wurden zuletzt vereinigt und untersucht. Schon aus dem Geschmacke der Waschwasser ging es deutlich hervor, dass sie gallensaure Alkalien enthielten. Namentlich galt dies von dem ersten und den zwei folgenden Waschwässern. Diese hatten den bittersüßen Geschmack der Eisbären-galle. Die folgenden 12 Waschwasser (es wurde im Ganzen 15 Mal gewaschen) hatten einen mehr bitteren, weniger süßen Geschmack, der von einem anderen Taurochololat herührt. Die letzten Waschwasser enthielten übrigens verschwindend kleine Mengen gelöster Substanz.

Aus den Alkoholextracten der eingetrockneten Waschwasser konnten nunmehr sehr leicht mit Aether die gallensauren Alkalien ausgefällt werden. Nach zweimaligem Lösen in Alkohol und Ausfällen mit Aether wurden sie analysirt. Eine Portion wurde zum Nachweis von Taurin mit Salzsäure gekocht. Das Taurin konnte sehr leicht in typischen Krystallen gewonnen werden, die ausserdem auf einen Gehalt an Schwefel geprüft wurden.

Die rückständigen Mengen der gallensauren Salze wurden zur Bestimmung des Schwefels und des Phosphors verwendet.

a 0.615 g lieferten 0.197 g  $\text{BaSO}_4$  = 0.027077 g Schwefel = 4.40% S.

b 1.049 g lieferten 0.042 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  = 0.01173 g Phosphor = 1.117% P.

Die gallensauren Alkalien enthielten also 4.40% S und 1.117% P. Der Gehalt an Phosphor ist auffallend hoch, was also zeigt, dass bei dem Waschen mit Wasser auch phosphorhaltige Stoffe in das Waschwasser übergegangen sind. Auch

hier gingen bei dem Ausfällen der Gallensalze mit Aether phosphorhaltige Stoffe in den Niederschlag über. Es ist mir übrigens bisher in keinem einzigen Falle gelungen, die Gallensalze vollständig frei von Phosphor zu erhalten.

Bemerkenswerth ist es, dass die aus den Waschwassern gewonnenen Salze der Gallensäuren mit Aether leicht fällbar waren, während sie aus dem Gemenge der ätherlöslichen Stoffe nicht mit Aether gefällt werden konnten. Es sind also in der Eisbärengalle Stoffe vorhanden, welche die Ausfällung der Gallensalze mit Aether aus deren alkoholischen Lösung verhindern können. Hierdurch erwies sich die allgemein geübte Methode zur quantitativen Bestimmung der gallensauren Alkalien als für die Eisbärengalle ganz unbrauchbar, und ich fürchte, dass Aehnliches wenigstens bisweilen auch für andere Gallen gilt. Ich gedenke hier zunächst der in diesem Aufsätze wiederholt erwähnten Menschengalle, die nur 56,44% durch Aether fällbare gallensaure Alkalien und 43,56% in Alkoholäther lösliche Stoffe enthielt. Bei der Analyse der ätherlöslichen Stoffe dieser Galle fand ich in ihnen 0,5572% Schwefel. Dieser Schwefel muss entweder von nicht gefälltem Taurocholat (in diesem Falle 9,35% der ätherlöslichen) oder von irgend einer anderen schwefelhaltigen Substanz herrühren. Die Untersuchung hierüber ist noch nicht abgeschlossen.

Wäscht man die ätherlöslichen Stoffe der Eisbärengalle wiederholt mit Wasser aus, so gehen, wie oben erwähnt, neben den gallensauren Alkalien auch phosphorhaltige Stoffe in die Waschwasser über. Die Menge der letztgenannten Stoffe wird in diesem Falle, im Verhältniss zu den nicht besonders reichlichen gallensauren Alkalien, ziemlich bedeutend. Anders verhält es sich aber, wenn man die mit etwas Aether vermischte alkoholische Lösung sämtlicher Gallenbestandtheile mit Wasser verdünnt. In diesem Falle kann man die gallensauren Salze der Eisbärengalle verhältnissmässig rein und arm an Phosphor erhalten, und hierauf habe ich eine Methode zur Untersuchung dieser Galle basirt.

Die ursprüngliche alkoholische Lösung der Rohgalle wird bei 40—45° C. stark concentrirt und darauf mit Aether zur

beginnenden Fällung versetzt. Durch Zusatz von einer passenden Menge Wasser und vorsichtiges Schütteln kann man ziemlich leicht nach einigem Stehen zwei Flüssigkeitsschichten erhalten. Die obere Aetherschicht ist dunkel gefärbt und enthält ausser den Farbstoffen die in Alkoholäther löslichen Stoffe. Die untere, fast ungefärbte oder höchstens blassgelb gefärbte alkoholhaltige, wässerige Schicht enthält die gallensauren Alkalien neben anderen wasserlöslichen Stoffen. Die beiden Flüssigkeiten können in einem Scheidetrichter sehr leicht getrennt werden. Wichtig ist es aber, dass man die passende Relation zwischen Alkohol, Aether und Wasser findet, was nach einiger Übung und vorausgegangenem Herumprobiren an kleineren Proben ziemlich leicht gelingt.

Die Aetherschicht wird erst durch freiwillige Verdunstung an der Luft und dann bei ca.  $40^{\circ}$  von dem Aether befreit. Der Rückstand, in Alkohol gelöst, wird — zur Entfernung noch rückständiger gallensaurer Alkalien — wiederum mit Aether gemischt und durch Mischen mit Wasser gewaschen, eine Procedur, die nöthigenfalls noch zum dritten Male wiederholt werden kann.

Sämmtliche Waschwasser werden vereinigt und auf gallensaure Alkalien verarbeitet. Nach dem Eintrocknen wird der Rückstand mit Alkohol extrahirt und die Lösung durch Filtration von den Salzen getrennt. Das Eintrocknen und Auflösen in Alkohol wird einige Male wiederholt, bis keine ungelösten Salze zurückbleiben, und darauf werden die gallensauren Alkalien mit Aether gefällt. Sie sind in diesem Falle direkt frei von Gallenfarbstoffen.

Bisher habe ich nur einmal Gelegenheit gehabt, diese Methode zu verwenden: sie gab aber sehr gute Resultate. Die gallensauren Alkalien konnten sehr leicht im Exsiccator zu constantem Gewicht getrocknet werden, und sie blieben auch während mehrstündigen Erhitzens auf  $105^{\circ}$  C., ohne Gewichtsverlust zu erleiden, ganz unverändert. Die Analyse derselben gab folgendes Resultat:

a) 0,984 g lieferten 0,399 g  $\text{BaSO}_4 = 0,054839$  g Schwefel =  
5,57 % S; sie lieferten ferner 0,006 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 0,001675$  g  
Phosphor = 0,1702 % P.

b) 0.4455 g zur N-Bestimmung nach Kjeldahl-Willfarth erforderten 8.9 ccm. n<sub>10</sub> Schwefelsäure = 2.74% N.

c) 0.347 g zur N-Bestimmung nach Kjeldahl-Willfarth erforderten 6.67 ccm. n<sub>10</sub> Schwefelsäure = 2.69% N. Mittel für den Stickstoff also = 2.72%.

Die analysirten gallensauren Alkalien enthielten also 5.57% S, 0.1702% P und 2.72% N. Dieser Schwefelgehalt war der höchste von mir in verschiedenen Fractionen der Eisbären-galle bisher beobachtete, und die Verunreinigung mit Phosphor war verhältnissmässig sehr gering. Da gewöhnliches Taurocholat 5.96% S enthält, geht aus dieser Analyse hervor, dass die analysirten gallensauren Alkalien wenigstens zum unverhältnissmässig grössten Theile aus Taurocholat bestanden haben. Der Gehalt an Schwefel entspricht nämlich 93% gewöhnlichem Taurocholat. Will man den Phosphor in Lecithin umrechnen, so würde die Menge des letzteren 4.3% betragen, und es blieben also nur 2—3% für Seifen und andere Stoffe übrig. Eine solche Berechnung ist allerdings von geringem Werthe, da die Eisbären-galle mehrere Taurocholate enthält, sie dürfte aber jedenfalls einen weiteren Beweis gegen das Vorkommen von Glycocholat, wenigstens in nennenswerthen Mengen, in der Eisbären-galle liefern können.

Bemerkenswerth ist die Verunreinigung mit phosphorhaltiger Substanz, eine Verunreinigung, die ich bisher in keiner Weise habe gänzlich vermeiden können. Welcher Art dieser phosphorhaltige Stoff ist, kann ich nicht sicher sagen: ich glaube aber, dass es eher um die Jecorinsubstanz als um das Lecithin sich handelt. Es ist übrigens wohl möglich, dass die Galle mehrere phosphorhaltige Stoffe enthält, und gerade die Erfahrungen an der Eisbären-galle machen ein mehr eingehendes Studium der phosphor- und schwefelhaltigen Bestandtheile der Galle sehr erwünscht.

Die alkoholätherlöslichen Stoffe kann man zweckmässig mit Aceton in zwei verschiedene Fractionen trennen. Ueber die bei Untersuchung dieser Fractionen gewonnenen Resultate, wie auch über die verschiedenen Cholalsäuren der Eisbären-galle hoffe ich in dem zweiten Abschnitte berichten zu können.