

Über eine Ausscheidung von palmitinsaurem Kalk aus Rindergalle.

Von

E. Salkowski.

(Aus der chemischen Abteilung des Pathologischen Instituts der Universität Berlin.)
(Der Redaktion zugegangen am 6. April 1916.)

Im Jahre 1902 habe ich¹⁾ mitgeteilt, daß sich beim Aufbewahren von Rindergalle unter Chloroformzusatz autolytische Vorgänge abspielen, welche im Laufe von etwa 2 Jahren u. a. zu einer erheblichen Zunahme des Ammoniakgehaltes ($\text{NH}_3\text{N} = 14,4\%$ des Gesamt-N, während in frischer Galle das NH_3N nur etwa $0,6\%$ des Gesamt-N beträgt) unter Verschwinden des sog. Gallenmucins, sowie zur Bildung eines «weißen» Bodensatzes in geringer Menge geführt hatten.

«Die mikroskopische Untersuchung zeigte», so lautete der damalige Befund, «daß derselbe aus riesigen, wohl ausgebildeten Octaëdern von oxalsaurem Kalk bestand. Daneben fanden sich Nadeln, teils in Form von Doppelbüscheln, teils in Ballen gehäuft. Einige dieser Gruppen erinnerten sehr an Tyrosin, dieses ließ sich aber nicht nachweisen, sondern nur Fettsäuren, was im Hinblick auf die alkalische Reaktion der Galle bemerkenswert erscheint.»

Da diese Mitteilung in einer von den speziellen Fachgenossen wohl wenig gelesenen Zeitschrift erfolgt ist, hat sie naturgemäß auch kaum Beachtung gefunden.

Vor etwa $1\frac{1}{2}$ Jahren fiel mir nun auf, daß sich in einer Flasche, die durch Chloroform konservierte Rindergalle in einer Quantität von etwa $1\frac{1}{4}$ Liter enthielt, ein reichlicher weißer Bodensatz gebildet hatte. Über das Alter dieser Galle kann ich nichts Bestimmtes angeben, vermutlich aber stammt sie aus derselben Zeit, in der ich mich mit diesem Gegenstand beschäftigte, also etwa aus dem Jahre 1902.

Der gelbrötlich gefärbte Inhalt der Flasche roch nur noch schwach nach Chloroform, am Korkstopfen waren einige Schimmelpilzfäden zu bemerken. Die mikroskopische Untersuchung ergab nur Ballen und Nadelbüschel, sowie einzelne

¹⁾ Therapie der Gegenwart, April 1902. Festnummer für E. v. Leyden.

Pilzfäden, von oxalsaurem Kalk war nichts zu bemerken. Der durch Abgießen der Galle und Schlämmen mit Wasser erhaltene, schließlich auf einem Filter gesammelte, gewaschene und an der Luft getrocknete Niederschlag stellte eine kreidigweiße, sehr leichte Masse dar, im Gewicht von 1,715 g.

Beim Erhitzen auf dem Platinblech verbreitete der Niederschlag einen fettigen Geruch, verbrannte dann mit leuchtender Flamme unter Hinterlassung einer erheblichen Quantität eines weißen, in Wasser wenig löslichen, stark alkalisch reagierenden Rückstandes, der sich als Calciumoxyd erwies. Es handelte sich also um das Calciumsalz einer organischen Säure, vermutlich der Stearinsäure, Palmitinsäure oder Ölsäure. Beim Behandeln einer minimalen Quantität des Ca-Salzes mit Salzsäure blieb ein fettiger, weißer Rückstand, der mit Natriumcarbonatlösung Seife bildete.

0,212 g des Niederschlages, über H_2SO_4 getrocknet, hinterließ bei starkem Glühen 0,0212 g Rückstand = 7,14 % Ca. Dieses stimmt so nahe mit dem Ca-Gehalt des Calciumpalmitats¹⁾ = 7,27 %, daß an der Natur des Niederschlages kein Zweifel sein konnte.

Soweit meine damaligen Notizen, die noch die Bemerkung enthalten: «In Gallensteinen ist künftig Fettsäure zu suchen.» Elementaranalysen des Niederschlages sind nicht ausgeführt, da sie bei nicht zuverlässig reinen Substanzen unter Umständen m. E. eher geeignet sind, die Erkennung der Natur einer fraglichen Verbindung zu erschweren, als zu erleichtern.

Ich habe damals die Beobachtung nicht mitgeteilt, weil ich über die Deutung des Befundes nicht im Klaren war. Inzwischen war sie in Vergessenheit geraten. Die höchst überraschenden Entdeckungen von H. Wieland und H. Sorge über die Natur der Choleinsäure usw. in dem soeben erschienenen Heft dieser Zeitschrift²⁾ haben mich aufs neue daran erinnert.

Nachträglich habe ich nur noch den Schmelzpunkt der

¹⁾ Richtiger wäre «palmitinat»; leider hat sich die meiner Ansicht nach unrichtige Wortbildung «palmitat» usw. eingebürgert; konsequenterweise müßte man dann auch von «Cumat», «Choleat» usw. sprechen.

²⁾ Bd. 97, S. 1.

dem Kalksalz zugrunde liegenden Säure bestimmt. Eine kleine Quantität des Ca-Salzes wurde mit Salzsäure erhitzt, nach dem Erkalten, wobei sich Flocken ausscheiden, mit Äther ausgeschüttelt. Der beim Verdunsten des Äthers bleibende Rückstand erstarrte sofort beim Erkalten strahlig-krystallinisch. Der Schmelzpunkt, in einem etwas weiten Kapillarrohr bestimmt, lag bei ca. 58° , der Erstarrungspunkt bei 54° . Nach der Heintzschen Tabelle,¹⁾ die freilich keine unbedingte Gültigkeit beanspruchen kann, würde es sich also um Palmitinsäure mit einer Beimischung von etwa 20 % Stearinsäure handeln.

Es unterliegt wohl kaum einem Zweifel oder ist mindestens sehr wahrscheinlich, daß im vorliegenden Falle, sei es nun durch das autolytische Ferment, sei es durch die allerdings nur spärlich vorhandenen Schimmelpilze, eine Spaltung der Choleinsäure oder einer gepaarten Desoxycholsäure im Sinne der genannten Autoren stattgefunden hat.

Sowohl den weißen Niederschlag, als auch die autolytierte Galle habe ich einstweilen zur weiteren Untersuchung aufbewahrt.

Die Entdeckungen von Wieland und Sorge scheinen mir eine neue Anschauung über die Bildung der Gallensteine nahelegen. Es scheint mir wohl denkbar, daß die Spaltung der Desoxycholsäureverbindungen unter Ausscheidung von palmitinsaurem Kalk durch *Bakterium coli* oder anderer Darmbakterien bei der Bildung der Gallensteine eine wesentliche Rolle spielt.

Allerdings könnte man bezüglich der Bildung von palmitinsaurem Kalk in der Gallenblase auch an einen ähnlichen Vorgang wie bei der Leichenwachsbildung denken — dazu ist aber die Quantität des Fettes in der Galle wohl zu gering — oder an eine Zersetzung von Lecithin, Spaltungsprodukte desselben sind aber in frischer, nicht gefaulter Galle meines Wissens bisher nicht aufgefunden. Jedenfalls ist künftig auf etwaiges Vorkommen von Palmitinsäure bzw. palmitinsaurem Kalk in Gallensteinen zu achten.

¹⁾ Hoppe-Seyler, Thierfelder Handbuch usw., 8. Aufl., S. 64.