

## Zur Kenntniss der melanotischen Farbstoffe. Erwiderung auf die Entgegnung Nencki's.

Von

K. A. H. Mörner.

(Der Redaction zugegangen am 7. November 1887.)

Neulich hat Herr Professor Nencki<sup>1)</sup> eine Kritik über meine vor einem Jahre erschienene Abhandlung<sup>2)</sup> veröffentlicht. Durch eine Fülle von Missverständnissen sind darin meine damaligen Angaben entstellt worden, wesshalb es meine Pflicht ist, eine Antwort zu geben.

Wenn man einen Aufsatz beurtheilen will, muss man ihn wohl zuerst **genau** durchlesen, und wenn Herr Nencki bezüglich meiner Arbeit sich diese Mühe gemacht hätte, würde seine Entgegnung gewiss ein anderes Aussehen gehabt haben. Seite 28 sagt Herr Nencki Folgendes: «Die procentische Zusammensetzung seines» (Mörner's) «nicht veränderten Farbstoffes wechselt mit allen möglichen Zahlen innerhalb folgender Grenzen: C 55,3—58,0%, H 5,6—8,0%, N 11,0—12,3%, S 4,7—10,1%, Asche 2,0—9,30% und dabei Fe 0,25—0,028%. Da ziehe ich doch meinen veränderten, aber in der Zusammensetzung constanteren Farbstoff vor.» Es ist im Allgemeinen nicht schwierig, eine Arbeit zu entstellen und verdächtig zu machen; besonders leicht ist dies aber, wenn man, wie es Herr Nencki hier gethan hat, dasjenige zusammenwirft, was der Verfasser ausdrücklich auseinander gehalten hat. Es ist nämlich Herrn

1) Arch. f. exp. Pathol. u. Pharm., Bd. 24, 1887, S. 27.

2) Zeitschr. f. physiol. Chemie. Bd. 11, 1886, S. 66.

Nencki gänzlich entgangen, oder jedenfalls ignorirt er es vollständig, dass ich (S. 128) meine Präparate in zwei Gruppen unter zwei Rubriken angeführt habe. Ich unterscheide nämlich zwischen den in Essigsäure nicht löslichen und den in dieser Säure löslichen Präparaten, von denen ich ausdrücklich (S. 132) sage, dass sie nicht identisch sind, wenn auch eine nahe Verwandtschaft zwischen ihnen sich vorfindet. Dass die Zusammensetzung nicht identischer Farbstoffe nicht unbedeutende Abweichungen aufzuweisen hat, ist wohl nie früher als etwas Auffallendes betrachtet worden. Mehr als unzulässig ist es, dass Herr Nencki nicht erwähnt, dass ich (S. 132) in Betreff eines der in Essigsäure löslichen Präparate (No. 6) die Behauptung aufgestellt habe, «dass es zum grossen Theil aus anderen Farbstoffen (Zersetzungsproducte aus dem Urin) bestanden hat», da es doch Herrn Nencki wohl schwerlich entgangen sein kann, dass es gerade dieses Präparat ist, welches in die von ihm gemachte Zusammenstellung die grössten Differenzen (58,07% C, 8,03% H, 11,08% N und 4,75% S) einführt. Dieses Verfahren Nencki's ist um so unberechtigter, als ich (S. 134) nur die in starker Essigsäure unlöslichen Präparate mit seinen Präparaten verglichen habe. Aber selbst die drei in Essigsäure unlöslichen Präparate dürfen nicht ohne Weiteres mit einander zusammengestellt werden, da ich in Betreff des aus dem Bleiniederschlage des Harns dargestellten Präparates (S. 129) zwar annehme, «dass es wesentlich aus derselben Substanz (wie die übrigen) bestanden habe», auf Grund der niedrigeren spectrophotometrischen Constante aber vermuthete, «dass es durch etwas anderen Farbstoff mit grösserer Farbstärke (wie vielleicht einen der Farbstoffe, die man aus dem Urin als Zersetzungsproducte erhält) verunreinigt gewesen ist». Die Analyse dieses Präparates gab S 8,30%, Fe 0,25%. Obgleich dieses Präparat keine nennenswerthe Abweichung von den übrigen zeigt, darf es also aus obigem Grunde nicht mitgerechnet werden.

Was soll man aber sagen, wenn man findet, dass Herr Nencki in seine Zusammenstellung meiner Analysen auch

solche Präparate mit aufnimmt, die ich in der Absicht, sie zu verändern, bearbeitet und darum auch (S. 104 und 123) als verändert bezeichnet habe? Dies ist z. B. der Fall mit meinem Präparate No. 2, Tab. 12, welches, mit Salzsäure gekocht den höchsten Schwefelgehalt (10,18%) und den niedrigsten Eisengehalt (0,028%) zeigte. Bezüglich der geringen Abweichung des Stickstoffgehaltes eines anderen ebenfalls mit Salzsäure behandelten Präparates verweise ich auf das Seite 123 Gesagte.

Dem nun Gesagten zufolge sind es nur zwei Präparate, deren Analysen mit einander verglichen werden können, und welche Präparate ich auch (S. 129) als übereinstimmend bezeichnet habe, nämlich einerseits das in Essigsäure unlösliche Präparat, welches aus den Geschwülsten dargestellt wurde, und andererseits das aus dem Barytniederschlage des Harns dargestellte Präparat. Die Analyse des ersteren Präparates gab C 55,32 und 56,13%, H 5,65 und 6,33%, N 12,30%, S 7,97%, Fe 0,063 und 0,081%, auf aschenfreie Substanz bezogen (Asche 2,02%). Die Analyse des zweiten Präparates gab C 55,76%, H 5,95%, N 12,27%, S 9,01%, Fe 0,20%, ebenfalls für aschenfreie Substanz berechnet (Asche 9,38%).

Es möchte mir vielleicht gestattet sein, durch noch einige Beispiele die Art und Weise zu beleuchten, auf welche Herr Nencki meine Abhandlung gelesen und referirt hat. In seiner Entgegnung (S. 28) fragt er, mit welchem Rechte ich die übrigen (ausser dem Eisen) von mir gefundenen Bestandtheile «wie Kalk, Baryt, Kiesel-säure, Phosphorsäure u. s. w.» ignore. Wenn Herr Nencki in meiner Abhandlung Seite 96, 101, 115, 122 nachliest, wird er finden, dass die untersuchten Präparate phosphorfrei befunden wurden; nur einmal, nämlich in einem Präparate aus dem Bleiacetatniederschlage des Harns, fand ich (S. 111) Spuren von Phosphorsäure. Ebenso darf ich die Kieselsäure ignoriren, da ich darauf nicht untersucht (S. 96) und sie also nicht gefunden habe. Das «u. s. w.» hat in meiner Abhandlung keine Begründung.

Nachdem ich nun die Art und Weise, auf welche Herr Nencki es passend findet, über die Arbeiten Anderer zu berich-

ten, beleuchtet habe, will ich zu der Frage übergehen, welchen Werth sein Reden von der constanteren Zusammensetzung seines eigenen Farbstoffes eigentlich beanspruchen kann. In Betreff der von Berdez und Nencki<sup>1)</sup> analysirten Präparate heisst es (S. 351): «Die sehr nahe liegenden Zahlen jedoch, die wir für das von Salzsäure ungelöste und das aus der salzsauren Lösung beim Eindampfen abgeschiedene Phymatorhusin erhielten, sprechen dafür, dass wir ein einziges chemisches Individuum mit nur Spuren fremder Beimischungen analysirten.» Diese «sehr nahe liegenden Zahlen» zeigen doch Differenzen von 0,8% C (53,10—53,90%), 0,95% N (10,06—11,01%) und 1,44% S (10,04—11,48%), und wenn man die Analysen richtig berechnet (siehe unten), findet man noch grössere Abweichungen. Die Differenzen sind für den Kohlenstoff ebenso gross, für den Schwefel grösser und für den Stickstoff unvergleichlich grösser als in meinen eben citirten Analysen — und doch sind die Präparate des Herrn Nencki alle aus Geschwülsten dargestellt, während ich ein aus Geschwülsten und ein aus dem Harn dargestelltes Präparat analysirte. Ueber die Differenz von 1,05 in dem Schwefelgehalte spreche ich mich (S. 129) folgendermassen aus: «Da die beiden Präparate im Uebrigen eine so gute Uebereinstimmung zeigten, so kann man auf Grund der an und für sich nicht besonders bedeutenden Verschiedenheit im Schwefelgehalt derselben, ungeachtet die Frage von der Ursache dieser Verschiedenheit noch offen gelassen werden muss, nicht sagen, dass sie verschiedene Substanzen darstellten, höchstens dass wir in ihnen etwas veränderte Präparate derselben Substanz zu sehen haben.» Wenn nun Herr Nencki meine Worte «an und für sich nicht besonders bedeutend» losreisst und höhnisch, wie er es thut, mir entgegentritt, so ist er dazu gewiss nicht berechtigt, da er, der «geübte Analytiker» (Entgegnung S. 29), die von ihm erhaltene noch grössere Differenz, 1,44% S, als von «nur Spuren fremder Beimischungen» herrührend ansieht.

1) Arch. f. exp. Path. u. Pharm., Bd. 20. 1886, S. 348—353.

Ich gehe nun zur Besprechung des Aschen- und Eisen-Gehaltes meiner Präparate über. Der Aschengehalt stammt davon her, dass der Farbstoff mit alkalischen Erden Verbindungen eingeht, aus welchen die Asche nicht ohne Verwendung stärkerer Säuren zu entfernen ist. In Alkalilauge, Alkali-carbonat oder Alkaliphosphat löste sich diese Verbindung klar auf und wurde durch Zusatz von Essigsäure wieder ausgefällt. Durch Essigsäure konnten die Aschenbestandtheile nicht ausgezogen werden, und die in Essigsäure löslichen Präparate liessen sich sogar durch Zusatz von Barytwasser noch bei stark saurer Reaction als Barytverbindung ausfällen. Da ich alle Präparate — ausser dem in Essigsäure unlöslichen aus den Geschwülsten, das in Verbindung mit Magnesiumhydroxid ausgefällt wurde — mit Barytwasser ausgefällt habe und das Erwärmen mit stärkeren Säuren vermeiden wollte, so ist es ganz natürlich, dass dieselben aschenhaltig zur Untersuchung kamen.

Ferner fragt es sich: Kann nicht das Eisen in eben solcher Weise, wie die alkalischen Erden, mitgerissen und aus diesem Grunde in den Präparaten gefunden worden sein? Da ich in meiner Abhandlung diese Frage nicht besonders besprochen habe, so darf ich meine Behauptung, dass das Eisen einen integrirenden Theil des Farbstoffes ausmache, etwas näher begründen. Wenn ich nur die Geschwülste untersucht hätte, würde ich wahrscheinlich das Eisen als von Hämatin herrührend angesehen haben. Nun ist aber meine Behauptung wesentlich auf die Untersuchung des Barytniederschlages des Harns basirt. Der Harn enthält aber, nach Hamburger<sup>1)</sup>, keine Eisensalze. Von den angewandten Reagentien, Barytwasser, Sodalösung, Natronlauge und Essigsäure kann man nicht füglich den Eisengehalt herleiten. Blut fand sich nie in dem Harne vor. Kann eine andere organische eisenhaltige Substanz, wie es solche in normalem Harne giebt, den Eisengehalt bedingt haben? Keinenfalls. Aus normalem Harn konnte ich (S. 139) durch Barytwasser nur ganz unbedeu-

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physiol. Chemie, Bd. 2, 1878 - 79, S. 193.

tende Mengen von Farbstoff ausfällen, welcher übrigens durch Essigsäure aus der alkalischen Lösung nicht ausgeschieden wurde und also den untersuchten Melanosarkomfarbstoff nicht verunreinigen konnte. Uebrigens enthält der von Giacomini<sup>1)</sup> beschriebene Harnfarbstoff nicht mehr als 0,3% Fe, und wenn man von dieser Substanz das Eisen herleiten will, würde also mein Präparat mit 0,20% Fe zum grössten Theil aus solcher bestanden haben, dem die Unlöslichkeit in Weingeist, Aether und Amylalkohol (S. 95) entschieden widerspricht. Das Eisen dieses meines Präparates scheint mir also keinen anderen wahrscheinlichen Ursprung haben zu können, als den, dass es dem Farbstoffe selbst zuhört.

Noch eine andere Thatsache spricht meiner Behauptung das Wort. Aus dem Barytniederschlage erhielt ich noch ein anderes, etwas verschiedenartiges Präparat, das vermittelt der Löslichkeit in Essigsäure abgedestillirt werden konnte. Aus der essigsäuren Lösung (S. 95) wurde das Präparat bei saurer Reaction als Barytverbindung ausgeschieden; dieses Präparat enthielt dieselbe Eisenmenge (0,19% Fe). Es ist wohl kaum wahrscheinlich, dass ein Eisensalz bei saurer Reaction ausgeschieden worden wäre, wenn sich nur eine geringe Menge desselben in der Lösung vorgefunden hätte, und man kann wohl weiter kaum erwarten, dass ein auf obige Weise dargestelltes Präparat als Verunreinigung gerade dieselbe Eisenmenge mit niedergerissen haben würde, welche die Essigsäure in dem unlöslichen Präparate zurückgelassen hatte. Aus den Geschwülsten wurde (S. 116) sogar ein (in Essigsäure lösliches) Präparat dargestellt, welches durch Eintragen von Magnesiumsulfat in der von freier Salzsäure und Schwefelsäure sauren Lösung abgeschieden wurde; darauf wurde das Präparat durch Lösen in Natronlauge und Ausfällung, ferner durch Lösen in Essigsäure und Abscheidung bei saurer Reaction als Barytverbindung gereinigt; der verschiedenen Darstellung ungeachtet enthielt auch dieses Präparat dieselbe Eisenmenge (0,21%), wie ich in den vorerwähnten

<sup>1)</sup> Annali di chimica, 1886, Separatabdruck.

Präparaten aus dem Harn gefunden habe. Ist dies alles nur ein Zufall? Mir scheint das eine sehr unwahrscheinliche Annahme zu sein. Die Präparate aus dem Bleiacetatniederschlage des Harns enthielten zwar auch ziemlich gut übereinstimmende Eisenmengen; da aber in dem Harn Stoffe vorkommen scheinen, die etwa denselben Eisengehalt haben, und da ich keines dieser Präparate von anderem Farbstoffe völlig frei ansehe, dürfen sie zur Entscheidung der Frage nicht verwerthet werden. In zwei Präparaten, welche ich mit Salzsäure in der Wärme behandelt habe, und zwar nur in diesen, wurde ein beträchtlich niedrigerer Eisengehalt (resp. 0,072% und 0,028% Fe) gefunden. Auf Grund des Gesagten muss ich meine Behauptung aufrecht erhalten, dass das Eisen, welches ich in meinen Farbstoffpräparaten gefunden habe, einen integrirenden Theil des Farbstoffes ausmache und nicht als eine zufällige Beimischung betrachtet werden darf, dass aber dieses Eisen durch Erwärmen mit Salzsäure ziemlich leicht abgespaltet wird. Eine solche organische Eisenverbindung ist nicht ohne ihr Analogon. Als solches kann das Nuclein, welches Bunge<sup>1)</sup> isolirt und Hämatogen benannt hat, angesehen werden. Auch diese Substanz enthält eine nur geringe Menge Eisen (0,29% Fe), welches doch als ein integrierender Theil des organischen Moleküls angesehen werden darf. Das Eisen wird aber schon durch Reagentien abgespaltet, welche, soweit bekannt ist, das Nucleinmolekül im Uebrigen nicht angreifen. So wurde das Eisen schon in der Kälte durch Salzsäure, je leichter um so concentrirter die Säure, ferner durch Alkalilauge und durch Schwefelammonium abgetrennt.

Dass ein thierischer Farbstoff einer tiefgreifenden Veränderung unterliegen kann, ohne dass dies durch eine Aenderung der Farbe oder der Löslichkeit des Präparates sich kundgibt, ist von Nencki und Sieber<sup>2)</sup> dargethan worden, indem die Hippomelaninsäurepräparate, die nach je  $\frac{1}{2}$ - und 1 stün-

1) Zeitschr. f. physiol. Chemie, Bd. 9, S. 49.

2) Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak., Bd. 24, S. 18.

digem Schmelzen mit Kalihydrat erhalten wurden, unter einander um mehrere Procente Kohlenstoff differiren, obgleich sie in Farbe und Löslichkeit übereinstimmen. Die Möglichkeit, dass ein Melanosarkomfarbstoff vom Menschen eine Veränderung seines Gehaltes an Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff oder Schwefel ohne eine augenscheinliche Veränderung der Farbe oder der Löslichkeit erleide, kann nicht ohne Weiteres zurückgewiesen werden. Dass eine solche Veränderung, wie ich es (S. 134) annahm, durch Kochen mit Salzsäure durchgeführt werden kann, scheint von Herrn Nencki bezweifelt zu werden. Meine diesbezüglichen Experimente sprechen jedoch gegen die Berechtigung eines solchen Zweifels. In einem Versuche erhöhte sich nämlich der Schwefelgehalt nach einstündigem Erwärmen mit Salzsäure (von 10%) von 9,01 auf 10,18% (S. 104)<sup>1)</sup>; ein anderes Mal sah ich eine geringe Verminderung des Stickstoffgehaltes (von 12,30 auf 12,06%) nach zehnstündigem Erwärmen mit Salzsäure von 10%, welchen Befund ich aber wegen der geringen Menge des analysirten Präparates nicht als entscheidend ansehe (S. 123). Auf Grund dieser Experimente würde ich doch die Möglichkeit, dass die Phymatorhusinpräparate Nencki's bezüglich ihrer Zusammensetzung verändert worden waren, nicht hervorgehoben haben, wenn ich nicht, wie später gezeigt werden wird, in der oben citirten Abhandlung von Berdez und Nencki eine Stütze hierfür gefunden zu haben glaubte. Ich komme nun auf «die Spuren fremder Beimischungen» oder, wie es in der Entgegnung des Herrn Nencki (S. 29) heisst, das «reine Phymatorhusin» zurück. Diese Beimischungen, wenn überhaupt zugegen, dürften wohl aus Eiweissstoffen bestanden haben (durch Abwesenheit von Phosphor sind Nucleine ausgeschlossen). Da das Phymatorhusin durch seinen hohen Schwefelgehalt gekennzeichnet ist, darf wohl das schwefelreichste Präparat von Berdez und Nencki als das am wenigsten verunreinigte angesehen werden. Der

<sup>1)</sup> Dies kann nicht dadurch erklärt werden, dass die Salzsäure Eiweiss aufgelöst hatte, indem das Präparat, welches aus eiweissfreiem Harn dargestellt wurde, kein Eiweiss enthalten konnte.

Schwefelgehalt in drei von ihren Präparaten war resp. 10,13, 10,04 und (aus Salzsäure abgeschieden) 11,05—11,48% S. Will man eine Differenz von 1,44% S durch Beimengung von Eiweiss erklären, so würden die «Spuren» in dem schwefelärmsten Präparate nicht weniger als 13—15% betragen haben. Die Zahl 11,48 ist doch nach einer anderen Methode als die übrigen erhalten; aber auch wenn man von dem Schwefelgehalte von 11,05% S als richtig ausgeht, würde der Eiweissgehalt des Präparates mit 10,04% S noch  $9\frac{1}{2}$ —11% betragen (der Schwefelgehalt des Eiweisses ist nach Herrn Nencki zu 0,5—1,8% angenommen). Aus anderen Gründen ist es indessen unmöglich, diese Differenzen durch Beimengung von Eiweiss zu erklären, weil dann der niedrigere Schwefelgehalt von einem erhöhten Stickstoffgehalte (etwa  $11\frac{3}{4}$ % statt 10,59% N) begleitet sein müsste. Da Differenzen von 1,44% S und 0,95% N allzu gross sind, um die Annahme Nencki's zu rechtfertigen, dass die Präparate nur aus einem chemischen Individuum bestanden haben, ferner eine Beimengung von Eiweiss die Differenzen nicht erklärt, und auch für die Annahme von einer Verunreinigung mit einer stickstoffärmeren, schwefelreicheren Substanz keine Gründe vorliegen, so scheint mir — eine ungenaue Arbeit ausgeschlossen — die Annahme die wahrscheinlichste zu sein, dass die Farbstoffe durch eine ungleich energische Behandlung mit Salzsäure eine theilweise Zersetzung erfahren haben.

Noch Einiges will ich aus der Abhandlung Berdez und Nencki's hervorheben. Seite 353 theilen sie die Analyse eines Präparates mit, das sich beim Erkalten der Lösung in Essigsäure abschied. «Schon beim Verbrennen auf Platinblech, wobei die Substanz den Geruch nach verbranntem Harn verbreitete, konnte man sehen, dass sie nicht ganz eiweissfrei war. Die Elementaranalyse bestätigte diese Vermuthung.» Die mitgetheilten Zahlen der Analyse sind: C 54,88%, H 5,38%, N 13,37%, S 9,66%. Was die Analyse auch beweisen mag, jedenfalls bestätigt sie nicht diese Annahme, eher beweist sie das Gegen-

theil. Ein Gemenge aus Eiweiss und einem Phymatorhusinpräparat von Berdez und Nencki kann nämlich nicht diese Zusammensetzung haben. Ein Stickstoffgehalt von 13,37% kann, wenn man am günstigsten rechnet (Eiweiss 17% N und Phymatorhusin 11,01% N), nicht weniger als 40% Eiweiss entsprechen, und eine solche Mischung kann nicht mehr als 7,6% (statt 9,66%) Schwefel enthalten haben. Wenn man vom Schwefelgehalte ausgeht und am günstigsten rechnet (Eiweiss 1,8% S und Phymatorhusin 11,48% S), so kann ein Schwefelgehalt von 9,66% S nicht mehr als 19% Eiweiss entsprechen und der Stickstoffgehalt dieses Gemenges kann nicht mehr als 12,15% N betragen. Wenn man mit Mittelzahlen rechnet, stellt sich die Sache noch ungünstiger: dann wäre entweder der Schwefelgehalt nicht höher als 6% oder der Stickstoffgehalt nicht höher als 11,1% N gewesen. Befremdend ist es auch, dass der Kohlenstoffgehalt nicht unbeträchtlich höher ist als das Maximum der für das Eiweiss oder das Phymatorhusin Nencki's gefundenen Zahlen.

In Betreff der Analysenzahlen ist hervorzuheben, dass sie grosse Fehler aufzuweisen haben. Zuerst ist der Aschengehalt dieses Präparates unrichtig angegeben. In einer früheren, von Berdez<sup>1)</sup> in der französischen Sprache gelieferten Publication derselben Untersuchungen findet man (S. 348) dieselbe Analyse wieder, wo die Aschenmenge zu 0,0153 gr. gewogen ist. Dass diese Zahl die wahre ist und sie nicht einen Druckfehler (0,0153 gr. statt 0,00153 gr.) enthält, geht daraus hervor, dass einerseits die Gewichtsbestimmungen sonst nie in  $\frac{1}{100}$  mgr. angegeben sind, andererseits die Zahl 0,0153 bei der Berechnung der gleichzeitig ausgeführten Kohlen- und Wasserstoffbestimmung verwendet ist (wäre die Aschenmenge nur 0,00153 gr. gewesen, so würden der Kohlenstoff und der Wasserstoff zu 52,8% C und 5,2% H statt zu 54,88% C und 5,38% H berechnet worden sein). Die Aschenprocente

1) Revue médicale de la Suisse Romande, Bd. 5, 1885, S. 341—356.

hat aber Berdez unrichtig zu 0,41% statt zu 4,15% berechnet. In der deutschen Publication von Berdez und Nencki ist diese Inconsequenz corrigirt worden, aber nicht so, dass der Aschengehalt mit der wahren Zahl, 4,15%, aufgeführt wird, sondern so, dass die Aschenmenge zu 0,0015 gr. statt zu 0,0153 gr. angegeben ist.

Weiter ist zu bemerken, dass die Zahlen der Stickstoffbestimmung nicht folgerichtig sind. Nach den angegebenen Zahlen (und 0,4% Asche) beträgt der Stickstoffgehalt nicht 13,37%, sondern 11,37%. Wenn nicht diese Zahl in den beiden Publicationen dieselbe (13,37%) wäre, würde man dies vielleicht als einen Druckfehler deuten. Mit Berücksichtigung des wahren Aschengehaltes (4,15%) berechnet, beträgt der Stickstoffgehalt 11,81%.

Der Schwefelgehalt, welcher ohne Berücksichtigung etwaigen Aschengehaltes berechnet ist, wird, wenn der Aschengehalt 4,15% eingeführt wird, nicht 9,66% S, sondern 10,07% S betragen, und derselbe fällt also innerhalb der für die anderen Phymatorhusinpräparate gefundenen Grenzen. Dadurch fällt eine Stütze für die gegebene Interpretation der Analysen dieses Präparates weg.

Auch wenn man auf die Analysen des «reinen, aschenfreien Phymatorhusins von Berdez und Nencki» (Entgegnung S. 29) etwas näher eingeht, findet man bemerkenswerthe Dinge. In beiden Ausgaben (in der Arbeit Berdez' S. 347, in der deutschen Ausgabe von Berdez und Nencki S. 352) findet sich die Analyse eines aus Salzsäurelösung ausgeschiedenen Präparates wieder. In 0,2730 gr. der Substanz wurden 0,0064 gr. Asche gefunden, welche Berdez zu 1,22% statt, wie richtig, zu 2,34% berechnet. In der deutschen Ausgabe ist zwar das Gewicht der Asche, aber nicht die Procentzahl wiedergegeben. Das «aschenfreie Phymatorhusin» enthielt bis 2,34% Asche! Ich habe oben darauf hingewiesen, wie grosse Differenzen die mitgetheilten Analysenzahlen für das «reine Phymatorhusin» von Berdez und Nencki zeigen. Noch grössere Differenzen finden sich, wenn man

die Analysen richtig berechnet. Seite 347 in der französischen Arbeit, Seite 351 der deutschen Ausgabe wird die Analyse eines Präparates mit 1,11% Asche mitgeteilt. Eine Kohlenstoffbestimmung, welche 53,58% gab, ist angeblich auf aschenfreier Substanz berechnet. Dem ist aber nicht so: aschenfrei berechnet beträgt nämlich der Kohlenstoffgehalt nicht 53,58% C, sondern 54,2% C. Mit Berücksichtigung dieser Zahl, welche die höchste ist, ergibt sich die Differenz der Kohlenstoffbestimmungen nicht zu 0,8%, wie oben angegeben, sondern zu 1,1% C. Noch mehr wird bei richtiger Rechnung die Differenz der Schwefelbestimmungen erhöht. Zwei Schwefelbestimmungen der eben genannten Substanz gaben resp. 10,13% S und 10,04% S. Die Zahl 10,13 stimmt zwar gut mit dem Anderen überein, — aber sie ist von Berdez unrichtig berechnet. Richtig berechnet gab die Analyse nicht 10,13% S, sondern 12,77%. Dies kann nicht von einem Druckfehler abhängen, da die Zahl in den beiden Ausgaben dieselbe ist: übrigens kann dies durch einen Druckfehler einer der Zahlen, welche das Gewicht der Substanz und des Baryumsulfates wiedergeben, nicht erklärt werden. Diese Zahlen würden dann entweder 0,3164 gr. Substanz statt 0,251 gr. oder 0,1851 gr. Baryumsulfat statt 0,2334 gr. betragen haben. Solche Druckfehler sind gänzlich unwahrscheinlich. Diese doppelte Schwefelbestimmung Berdez', in einer und derselben Substanz ausgeführt, gab also resp. 12,77% S und 10,04% S, daher eine Differenz von nicht weniger als 2,73% S. Ist Herr Professor Nencki auch mit dieser Uebereinstimmung zufrieden?

Stockholm, November 1887.