

Ein Beitrag zur Chemie der Fäulnis.

Von

D. Ackermann.

(Der Redaktion zugegangen am 1. November 1907.)

Wenn wir uns von dem großen Kreislauf der Materie ein Bild zu machen suchen, so weisen wir dem Pflanzenreich und dem Tierreich zwei ganz verschiedene Rollen zu. Während die chlorophyllführenden Pflanzen aus Kohlensäure und einfachen Salzen der anorganischen Natur die höchst zusammengesetzten chemischen Verbindungen, die wir überhaupt kennen, wie Proteinstoffe, Fette, Kohlehydrate, Pflanzenalkaloide und andere, aufbauen, ist es eine Aufgabe der Tierwelt, diese komplizierten Körper in einfache zu zerlegen, welche dann alsbald den Pflanzen wieder zur Nahrung dienen können.

Hierbei nun übersehen wir meist die überaus wichtige Tätigkeit der Bakterien, die dem großen Reiche der Protozoen angehören und zwischen Tier und Pflanze stehen. Die Bakterien sind einerseits mit dem Vermögen ausgestattet, sofern ihnen nur ein Element, nämlich der Kohlenstoff, in organischer Form geboten wird, aus anorganischen Verbindungen die Synthese kompliziert gebauter, organischer Körper auszuführen. Andererseits löst ihr Lebensprozeß auch analytische Vorgänge aus. Proteinstoffe und andere Substanzen mit großem Molekül werden durch sie zerlegt und die Produkte der Spaltung nämlich Kohlensäure und Ammoniak stehen den Pflanzen zur Verfügung. Diese abbauende Tätigkeit der Bakterien ist ein unentbehrlicher Faktor im Haushalte der Natur, denn wie sollten die Leiber abgestorbener Pflanzen wieder derart verwandelt werden können, daß neue Pflanzengeschlechter daraus ihre Nahrung zu nehmen vermöchten, wenn es keine Bakterien gäbe.

Die Tierwelt allein vermag diese Aufgabe der Überführung komplizierter Verbindungen in einfache nur in einem bescheidenen Maße zu erfüllen, einmal schon, weil die Menge der Tiere verschwindend ist im Vergleich zu der der Pflanzen, abgesehen davon aber würde dem Kreislauf des Stoffes allmählich immer mehr Material entzogen werden und zwar in Gestalt der Tierleiber, da ja ohne Bakterienwirkung eine endgültige Zersetzung auch der tierischen Substanz nicht zu denken ist.¹⁾

So sehen wir denn, daß für den Prozeß der Verwandlung komplizierter Verbindungen in einfache nicht die Tiere, sondern die Bakterien das Wesentlichste sind.

Die außerordentliche Wichtigkeit der durch Bakterien ausgelösten Fäulnisvorgänge ist aber doch schon frühzeitig erkannt worden, und eine Reihe ausgezeichneter Forscher hat sich mit diesem so umfassenden Gebiet beschäftigt. Ich nenne hier nur von älteren Autoren die Namen Schwann, Schröder, von Dusch und Pasteur als Begründer der vitalistischen Auffassung des Fäulnisvorganges und von den Gegnern dieser Theorie Liebig, Hoppe-Seyler und Billroth. Trotz vieler und angestrenzter Bemühungen sind indessen unsere Kenntnisse über die sich dabei abspielenden chemischen Prozesse nicht allzu sehr gefördert worden. Namentlich sind wir zur Zeit noch über die intermediären Stoffwechselprodukte, die sich im Laufe der Fäulnis bilden, nur wenig unterrichtet.

Der Grund hierfür wird dem, der sich mit derartigen Untersuchungen beschäftigt, bald klar. Normalerweise spielt sich ja die Fäulnis auf tierischen oder pflanzlichen Geweben und Organen, in denen das Leben erloschen ist, ab; auf Gebilden, welche der Hauptsache nach aus Eiweißstoffen, Fetten, und Kohlehydraten bestehen, also aus Substanzen mit riesigem Molekül, die bei ihrer Auflösung in zahlreiche Bruchstücke zerfallen müssen. Sucht man nun nach den intermediären Spal-

¹⁾ Auf die Frage, ob tierisches Leben ohne Bakterien überhaupt möglich ist, will ich hier nicht näher eingehen. Siehe hierzu Thierfelder u. Nuttall, Diese Zeitschrift, Bd. XXI, S. 109; Bd. XXII, S. 62; Bd. XXIII, S. 231, und ferner M. Schottelius, Archiv für Hygiene, Bd. XLII, S. 48.

tungsprodukten, die sich im Laufe der Fäulnis gebildet haben, so steht man zunächst einer schier unentwirrbaren Masse derartiger Körper gegenüber, die gegenseitig ihre Isolierung hindern. Nun können aber auch die Arten der Bakterien, die sich auf dem Nährsubstrate ansiedeln, je nach den Umständen außerordentlich verschieden sein und den Zerfall in sehr mannigfaltiger Weise bewirken. Verwendet man daher andere Fäulniserreger, oder verändert man auch nur die äußeren Bedingungen, etwa durch Erhöhung der Temperatur oder dadurch, daß für regeren Luftzutritt gesorgt wird, dann verschieben sich sofort kaleidoskopartig die intermediären Spaltungsprodukte, oder verschwinden überhaupt ganz. So kommt es, daß Methoden, die sich einmal bei der Aufteilung derartiger Gemische vortrefflich bewährt hatten, nach Wiederholung des Versuches unter etwas veränderten Bedingungen oft gänzlich zu versagen scheinen.

Neben den verschiedensten wechselnden Produkten der Spaltung treten nun auch solche Körper auf, die einer Synthese von seiten der Bakterien ihren Ursprung verdanken. Sie verwirren das Bild natürlich noch mehr.

Trotzdem müssen die so außerordentlich komplizierten Fäulnisvorgänge doch bestimmten, stets wiederkehrenden Gesetzmäßigkeiten folgen, wenigstens weist die große Regelmäßigkeit, mit der einige gut charakterisierte chemische Körper immer wieder auftreten, darauf hin. Eine gewisse Aufklärung über diese Verhältnisse verdanken wir den glänzenden Arbeiten Briegers. Aus denselben erfahren wir, daß unter den Fäulnisprodukten besonders zwei organische Basen, das Pentamethyldiamin und das Tetramethyldiamin sich fast stets finden, zwei Körper, von denen wir durch die Untersuchungen Ellingers¹⁾ jetzt auch die nähere Herkunft kennen.

Diesen ständig auftretenden Fäulnisbasen hoffe ich nun durch die vorliegende Arbeit einige weitere hinzufügen zu können.

Als Ausgangsmaterial für meine Untersuchungen diente mir faulendes Pankreasgewebe. Auf das daraus gewonnene Gemisch der wasserlöslichen Fäulnisprodukte wandte ich ein Verfahren an, das sich in letzter Zeit zur Aufteilung der so sehr

¹⁾ A. Ellinger. Diese Zeitschrift, Bd. XXIX, S. 334.

zusammengesetzten tierischen Organextrakte recht brauchbar gezeigt hat.

Das Wesen dieser Methode besteht in der successiven Anwendung einer großen Menge von Fällungsmitteln, die einerseits zur Bildung zahlreicher Fraktionen führt, andererseits noch den Vorteil bietet, daß durch die nachfolgende Beseitigung mancher dieser Reagentien (z. B. des Silbernitrates und des Quecksilberchlorides) schmierige Substanzen entfernt werden, die der Reindarstellung krystallisierbarer Körper oft sehr hinderlich sein können. Als Hauptreinigungsmittel wird, und zwar gleich zu Anfang der Verarbeitung, Gerbsäure verwendet. Sie beseitigt vor allem die Eiweißkörper.

Zuerst ist die Methode von Kutscher, der mit Steudel zusammen auf die in Vergessenheit geratene günstige Wirkung des Tannins bei solchen Arbeiten hinwies, angegeben und mit gutem Erfolg bei der Untersuchung des Fleischextraktes und auch des Harnes angewendet worden. Auf seine Anregung wurde das oben besprochene Thema nach diesem Verfahren bearbeitet und das Resultat war die Auffindung dreier neuer Fäulnisbasen, die als Marcitin, Putrin und Putridin bezeichnet werden mögen. Von den beiden ersten konnten die empirischen Formeln festgestellt werden, während beim Putridin die Analysenwerte derartig zwischen zwei Formeln schwankten, daß die Entscheidung, welche davon die richtige sei, sich bis jetzt noch nicht fällen ließ.

So hat sich also dieses Verfahren auch in unserem Falle ausgezeichnet bewährt und wird, wie zu vermuten ist, noch weitere Früchte tragen, da eine Reihe anderer Fraktionen gewonnen wurde, die wegen Mangels an Zeit beiseite gestellt werden mußten und einstweilen keine Berücksichtigung fanden. Der Fortschritt, den der neue Weg zur Auffindung von Fäulnisbasen bietet, tritt vielleicht am deutlichsten vor Augen, wenn wir uns einmal vergegenwärtigen, wie man denn früher verfahren ist, um derartige Körper zu gewinnen.

Der Gedanke, in Leichenteilen nach basischen Produkten zu suchen, entstammt ursprünglich rein praktischen Bedürfnissen. Die Gerichtsärzte, Pharmakologen und Apotheker kamen

gelegentlich in die Lage, menschliche Organe, die man ihnen wegen des Verdachtes einer Vergiftung zustellte, auf das Vorhandensein von Pflanzenalkaloiden, wie Morphin, Coniin, Atropin und anderen Basen, zu untersuchen. Hierzu bediente man sich derselben Methoden, die zur Gewinnung der betreffenden Körper aus ihren Drogen allgemein üblich waren, und konnte auch oft die fragliche Substanz wenigstens qualitativ nachweisen. Indessen stellte es sich gelegentlich heraus, daß die für Pflanzengifte charakteristischen Reaktionen positiv ausfielen auch in solchen Fällen, wo von einer Vergiftung keine Rede sein konnte. Das mußte natürlich sehr stutzig machen und zu außerordentlicher Vorsicht bei Abgabe des Sachverständigenurteils mahnen. Ich gebe im folgenden einige derartige Befunde.

Im Jahre 1869 gelang es Zuelzer und Sonnenschein,¹⁾ aus Fleischaufgüssen, die sie 5—6 Wochen bei einer Temperatur von 25° C. hatten faulen lassen, sowie aus macerierten Leichen in sehr geringen Quantitäten eine die Alkaloidreaktionen gebende Substanz zu isolieren, die in ihrem physiologischem Verhalten dem Atropin ähnlich war, nämlich zu Lähmungen der Darmmuskulatur, Steigerung der Pulsfrequenz und Erweiterung der Pupillen führte.

Ferner beschrieben Bence Jones und Dupré²⁾ eine nicht krystallisierende Substanz, welche sie durch Ausschütteln mit Äther aus alkalisch gemachten faulen Leichenteilen erhalten konnten; die schwefelsaure Lösung derselben hatte die dem Chinin eigentümliche blaue Fluorescenz, weswegen man den Körper animalisches Chinoidin nannte.

Ein Alkaloid konnte auch Schwänert³⁾ mit der Stas-Ottoschen Methode aus den gefaulten Organen eines plötzlich gestorbenen Knaben gewinnen, eine Substanz, die wegen ihrer großen Flüchtigkeit, sowie wegen des eigentümlichen Geruches weder Coniin noch Nicotin sein konnte. Schwänert ver-

¹⁾ Zitiert nach Brieger. Über Ptomaine I, S. 6, Berlin 1885, A. Hirschwald.

²⁾ Zeitschrift f. Chemie u. Pharmazie, 1866, S. 348, und Ber. d. Deutschen chem. Ges., Bd. VII, S. 1491, 1874.

³⁾ Ber. d. Deutschen chem. Ges., Bd. VII, S. 1332, 1874.

mutete, daß die betreffende Base in den Organen selbst im Laufe der Fäulnis entstanden sei, und überzeugte sich von der Richtigkeit dieser Annahme, als er zum Vergleich nicht verdächtige Organe, die in voller Fäulnis begriffen waren, heranzog, denn auch hieraus gelang es ihm, den in Frage stehenden Körper als sehr flüchtige, ölige, stark basisch reagierende Flüssigkeit zu isolieren. Das Chlorid bildete zerfließliche Krystalle. Es handelte sich wahrscheinlich um Propylamin.

Auch auf coniinartige Substanzen stieß man bei der Untersuchung von Leichenteilen mehrmals und suchte sie durch die Bezeichnung Leichenconiin als Produkte der Fäulnis tierischer Organe hinzustellen. — Einen gewissen Namen hat sich auf diesem Gebiet später noch der Italiener Selmi gemacht, der die Bezeichnung Cadaveralkaloide oder Ptomaine einführte und mit dem Stas-Ottoschen Verfahren systematisch sowohl frische wie gefaulte Leichenteile untersuchte, wobei er Substanzen isolieren konnte, die mit Coniin, Atropin, Morphin und Delphinin eine große Ähnlichkeit hatten. Auch die Darstellung eines krystallinischen Körpers ist ihm einmal gelungen, zur Aufstellung von Formeln gelangte er indessen niemals.

Auf die zahlreichen, auf diesem Gebiete noch sonst publizierten Arbeiten kann natürlich hier nicht eingegangen werden; ich habe nur einige Beispiele herausgegriffen, um den Stand der Leichenalkaloidforschung im vorigen Jahrhundert bis zum Eingreifen Briegers kurz zu skizzieren.

Durch Untersuchungen, wie die eben angeführten, wurde das Interesse an den tierischen Giften natürlich sehr angeregt und es steigerte sich dies noch bedeutend, als man mit dem Aufblühen der Bakteriologie in dem Fäulnisvorgang eine Lebenserscheinung kennen lernte, die auf Wachstum und Fortpflanzung mikroskopischer Organismen sich gründete. Es wurde mit dem Erwerb dieser Kenntnisse allmählich klar, warum die gelegentlich in Leichenteilen nachweisbaren Giftstoffe fast immer nur dann aufgefunden wurden, wenn das Untersuchungsmaterial schon in Fäulnis übergegangen war, warum sie aber in ganz frischen Organen meistens fehlten: Die Giftstoffe mußten offenbar durch die Bakterien gebildet werden.

Auffällig ist nun, daß fast jeder, der an die Auffindung von giftigen Stoffen in Organen heranging, die stille Voraussetzung machte, es müßten dies basische Stoffe sein, die mit den bekannten Pflanzenalkaloiden zum mindesten eine große Ähnlichkeit hätten. Der Grund für diese doch immerhin merkwürdige Einseitigkeit scheint mir historischer Art zu sein.

Im Jahre 1805 gelang es dem Apotheker Sertürner, aus dem Opium einen krystallinischen Körper, das Morphin, darzustellen, das einen Teil der Wirkungen des Opiums besaß und basische Eigenschaften hatte. Von diesem Augenblick an wurden die Untersuchungen anderer Drogen, die auch vor Sertürner schon betrieben waren, aber nie zu einem so klassischen Resultat geführt hatten, mit besonderem Eifer von verschiedenen Seiten aufgenommen; es folgten jetzt bald die Entdeckungen des Narcotins,¹⁾ Veratrins,²⁾ Strychnins,³⁾ Piperins,⁴⁾ Chinins,⁵⁾ Coffeins⁶⁾ und vieler anderer: wie man sieht, war, und zwar in der kurzen Frist von anderthalb Jahrzehnten, eine Fülle neuer teilweise sehr giftiger chemischer Körper aus den verschiedensten Drogen dargestellt. Alle diese Substanzen waren mehr oder weniger giftig, hatten deutlich basische Eigenschaften und manche gemeinsame Reaktionen: so bürgerte sich denn allmählich die Gewohnheit ein, bei einem Gift, wenn es organischer Herkunft war, in erster Linie die Eigenschaften der Pflanzenalkaloide vorauszusetzen.

Diese Auffassung sollte auch für die Medizin von Bedeutung werden, denn diejenigen Autoren, die in früheren Zeiten chemische Methodik in der Medizin zur Anwendung zu bringen suchten, standen in der Mehrzahl der Fälle unter dem Einfluß der glänzenden Entdeckungen, welche die organische Chemie auf botanischem Gebiete gemacht hatte. Sie glaubten nicht anders, als daß Gifte, wenn solche im tierischen Organismus

1) Robiquet 1817.

2) Meissner 1818.

3) Pelletier und Caventou 1818.

4) Oersted 1819.

5) Pelletier u. Caventou 1820.

6) Runge 1820.

sich bildeten, nicht wesentlich verschieden sein könnten von den bekannten Pflanzenalkaloiden, und wandten deshalb die ihnen geläufigen Methoden zur Gewinnung derselben auf die Tierchemie an, in gleicher Weise, wie man es ja gelegentlich gerichtlicher Untersuchung menschlicher Organe auf Pflanzengifte schon öfters getan hatte.

Damit wurde nun allerdings nicht viel mehr erreicht, als die Aufhäufung einer reichlichen Literatur über Fälle, in denen man irgend ein Leichengift schilderte, das bald mehr, bald weniger ähnlich den Pflanzenalkaloiden reagierte, gewisse physiologische Wirkungen besaß, aber leider immer nur in Mengen gewonnen werden konnte, welche die Fixierung durch eine Formel nicht gestatteten. So durfte denn Guareschi in seiner Einführung in das Studium der Alkaloide ¹⁾ sich dahin äußern: «Bedauerlicherweise ist die Behauptung gerechtfertigt, daß kaum ein anderer Zweig der physiologischen Chemie so viele geradezu wertlose Arbeiten hat, als das Gebiet der Ptomainforschung. Abgesehen davon, daß alle diese Arbeiten eine nochmalige, vollständige Durcharbeitung verlangen, sind dieselben noch besonders dadurch gefährlich und verderblich, als durch sie bei Anfängern der Glaube erweckt wird, daß derartige Untersuchungen ohne besondere Schwierigkeiten ausführbar sind.»

Von den Methoden, die der Pflanzenchemiker zur Gewinnung der Alkaloide benutzte und auch heute noch anwendet, sind die bekanntesten die von Stas-Otto, sowie die Dragendorffsche. Beide können natürlich wesentliche Modifikationen erfahren. Ihr Sinn ist der, daß man durch Schütteln des vorher auf passende Weise eingengten wässerigen Extraktes mit Äthylalkohol, Äther, Amylalkohol, Chloroform und anderen Lösungsmitteln die Basen aus der wässerigen Lösung abzutrennen versucht. Dabei fußt die Methode von Stas-Otto auf der Löslichkeit der Alkaloide als weinsaurer Salze in Wasser sowohl wie in Alkohol; weil ferner die neutralen und sauren Salze dieser Basen von Äther nicht aufgenommen werden,

¹⁾ Guareschi, Einführung in das Studium der Alkaloide, übersetzt von Kunz-Krause, Berlin 1896, Verlag von R. Gärtner, S. 557.

so kann man ihnen in diesem Zustande die in Äther leichtlöslichen Fette, Harze und andere Verunreinigungen entziehen. Ist dies geschehen, so wird die Base durch Alkalien in Freiheit gesetzt und wiederum mit Äther geschüttelt, in dem sie dann meist löslich ist.

Das war im wesentlichen das Rüstzeug, mit dem man sich jahrzehntelang abgemüht hatte, die Ptomaine zu gewinnen — vergeblich offenbar deshalb, weil man nicht einsehen wollte, daß eine Technik, die bei pflanzlichen Extrakten sehr erfolgreich ist, doch tierischen Gewebsauszügen gegenüber versagen kann.

So ist es denn auch charakteristisch, daß das erste tierische Alkaloid, welches durch eine empirische Formel als scharf charakterisiert bezeichnet werden konnte, nämlich das von Nencki¹⁾ aus faulem Leim dargestellte Collidin, von diesem Autor mit einer Methode gewonnen wurde, die von der bisher geübten, aus der Pflanzenchemie übernommenen gänzlich abwich.

Ein wesentlicher Umschwung in der Erforschung der Ptomaine, wie man seit Selmi die tierischen Fäulnisbasen zu nennen pflegt, datiert aber erst seit dem Eingreifen Briegers. Er bereicherte uns mit einer Fülle neuer chemischer Körper, deren Vorhandensein nicht bloß durch qualitative, chemische Reaktionen gemutmaßt werden konnte, sondern die er in analysierbaren Mengen isolierte und durch empirische, teilweise sogar konstitutionelle Formeln charakterisierte. Brieger, seinem Studiengang nach Mediziner und auf dem Gebiete der Tierchemie vorgebildet, war nicht so voreingenommen, in den tierischen Organen dieselben Alkaloide finden zu wollen, die man von der Botanik her kannte.

Allerdings stand auch er unter dem Einfluß der Pflanzenchemiker, wandte anfangs noch selbst deren Methoden an und emanzipierte sich erst allmählich, als er sah, daß die Dinge bei den von ihm gewählten Untersuchungsobjekten doch ganz anders lagen. Vor allem konstatierte er bald, daß in die Lösungsmittel, die nur die Alkaloide aufnehmen sollten, auch Eiweißkörper und andere Verunreinigungen mit übergingen, welche

¹⁾ Journal f. prakt. Chemie [2], Bd. XXVI, S. 47, 1882.

bei der weiteren Verarbeitung außerordentlich hinderlich sind. Es ist interessant, zu beobachten, wie er sich im Laufe seiner Untersuchungen mehr und mehr bemüht, diese Verunreinigungen los zu werden. Zuerst bedient er sich des altbewährten Bleiessigs, aber auch dieser scheint nicht zu genügen, denn bald sieht er sich gezwungen, auf eine sehr merkwürdige Art, nämlich durch Quecksilberchlorid die letzten Eiweißkörper niederzuschlagen; er überzeugt sich, daß die damit entstandenen Niederschläge der Proteinsubstanzen auch durch heißes Wasser nicht gelöst werden, und kann auf diese Weise die Quecksilberchloridverbindungen der Basen, die mit gefallen sind, sich jedoch in heißem Wasser lösen, leicht abtrennen.

So gelangt Brieger denn schließlich zu einer Methode, die er bei seinen weiteren Untersuchungen mit geringen Modifikationen beibehält und die hier kurz geschildert werden muß, da sie gewissermaßen die Überleitung von den früher geübten zu derjenigen bildet, die in der vorliegenden Arbeit zur Anwendung gebracht wurde:

Die ¹⁾ feinzerhackten Organe werden zunächst mit schwach salzsäurehaltigem Wasser wenige Minuten lang ausgekocht. Dann wird filtriert und das Filtrat zur Sirupdicke eingedampft. Nimmt man diesen Sirup mit absolutem Alkohol auf, so kann man hierdurch die vorhandenen Eiweißstoffe und viele Salze im Rückstand lassen und so beseitigen. Die filtrierte alkoholische Lösung wird von weiteren, fremden Stoffen durch Zusatz von alkoholischer Bleiacetatlösung gereinigt, welche die Ptomaine nicht ausfällt. Nach Entfernung des Bleis durch Schwefelwasserstoff und wiederholtem Eindampfen und Aufnehmen mit absolutem Alkohol werden die salzsauren Ptomaine aus alkoholischer Lösung durch alkoholisches Sublimat als Quecksilberdoppelsalze gefällt. Der so erhaltene Niederschlag enthält außer den fraglichen Ptomaindoppelsalzen immer noch andere Stoffe, aber letztere sind in heißem Wasser unlöslich und bleiben daher beim Auskochen des Niederschlages zurück. Das Quecksilber-

¹⁾ Zitiert nach Neumeister, Lehrbuch der physiol. Chemie, Jena 1897, 2. Aufl., S. 273.

filtrat wird durch Einleiten von Schwefelwasserstoff von dem Metall befreit und nach dem genauen Neutralisieren zur Trockne verdampft.

Nimmt man nunmehr den Rückstand mit absolutem Alkohol auf, so bedarf trotz aller vorausgegangener Operationen die Lösung manchmal noch einer endgültigen Reinigung durch Phosphormolybdänsäure.

Die Trennung der einzelnen Basen von einander geschieht durch die Darstellung ihrer Doppelsalze mit Goldchlorid, Platinchlorid, Quecksilberchlorid oder ihrer Pikrinsäureverbindungen, welche meist ziemlich abweichende Lösungsverhältnisse besitzen. —

Man sieht, auf die verschiedenste Weise hat sich Brieger bemüht, die so lästigen Eiweißkörper und schmierigen Verunreinigungen los zu werden. Dies wird mit der in der vorliegenden Arbeit angewendeten Methode auf einfache Weise erreicht. Man gibt gleich zu Anfang Gerbsäure hinzu und zwar so lange, als noch ein Niederschlag entsteht: damit ist die Lösung vollständig von Eiweißkörpern befreit.

Es wird eingewendet werden können, daß auf diese Weise eine Menge Alkaloide mit niedergeschlagen werde und sich dadurch der Untersuchung entziehe, denn bekanntlich ist ja die Gerbsäure ein Alkaloidfällungsmittel. Indessen nimmt man diese Eigenschaft wohl gern in Kauf gegenüber dem Vorteil einer eiweißfreien Lösung und, wenn man nur dafür sorgt, daß die Fällung mit Tannin bei saurer Reaktion erfolgt, so ist der Verlust an Basen ein beschränkter. Außerdem wird der durch Tannin nicht fällbare Rest der Aufteilung zugänglicher, da er einfacher geworden ist.

Des weiteren bedient sich die Methode der Phosphorwolframsäure, die durch E. Drechsel in der Tierchemie eine so große Bedeutung gewonnen hat. Sie ist ja bekanntlich ein allgemeines Basenfällungsmittel, so daß dem durch sie erzeugten Niederschlag wohl nur wenige basische Körper entgehen. — Brieger scheute sich noch vor der ausgedehnten Anwendung eines solchen Reagens, denn er sagt über die der Phosphorwolframsäure nahe stehende Phosphormolybdänsäure folgen-

des: ¹⁾ «Von den Substanzen, welche mit den Ammoniakderivaten schwer- oder unlösliche gepaarte Verbindungen eingehen, hätte man am ehesten von der Phosphormolybdänsäure ersprißliche Dienste erwarten dürfen, da dieses Reagens mit fast allen Ammoniakbasen sich zu unlöslichen Verbindungen paart. Doch ist alsdann die Abscheidung der Basen äußerst umständlich und mit großen Verlusten verknüpft, da die Elimination der Phosphormolybdänsäure nur durch Baryt, der ja leicht auf die Basen zersetzend einwirkt, bewerkstelligt werden kann. Zudem kann durch diese Operation das die Isolierung der organischen Basen störende Ammoniak gar nicht entfernt werden.» ²⁾

Demgegenüber ist zu bemerken, daß, wenn man die Zersetzung des Phosphorwolfram- oder Phosphormolybdänsäureniederschlages nur mit kalter Barytlösung vornimmt, wie die Erfahrung gelehrt hat, eine Zerstörung der Basen kaum zu fürchten ist. Was ferner die ja nicht geringen Ammoniakmengen, welche im Laufe der Fäulnis entstehen, betrifft, so wird man diese durch Abdampfen der mit Kohlensäure vom überschüssigen Baryt befreiten Basenlösung los. Sollte noch etwas Ammoniak zurückbleiben, oder sich im Laufe weiterer Operationen bilden, so ist dasselbe sehr bequem durch Platinchlorid zu beseitigen.

Ein Reagens, das, wie oben erwähnt, schon Brieger von großem Nutzen war, nämlich das Quecksilberchlorid, wird gleichfalls bei diesem Kutscherschen Verfahren verwandt. Nur wird noch die Gewinnung einer neuen Fraktion dadurch ermöglicht, daß man zu dem Filtrate der Quecksilberfällung Natriumacetat gibt. Auf diese Weise erhält man einen weiteren Niederschlag, der natürlich andere Körper enthält, als die einfache Quecksilberchloridfällung. Gute Dienste leistet ferner das Cadmiumchlorid, wie die beiden eben erwähnten Reagentien, in alkoholischer Lösung verwandt. Auch die von Brieger bereits benutzte Pikrinsäure findet Anwendung, sowie das Silber-Baryt-Verfahren, das von Kossel und Kutscher ursprünglich bloß für die Aufteilung hydrolytisch gespaltener Eiweißkörper gedacht war.

¹⁾ Brieger, l. c., Bd. II, S. 53.

²⁾ Gelegentlich bringt übrigens Brieger (l. c., Bd. III, S. 21) die Phosphormolybdänsäure doch zur Anwendung, aber nur zwecks Abtrennung kleiner Fraktionen.

In welcher Weise sich der Gang der Methode danach im einzelnen gestaltet, werde ich im folgenden zeigen, indem ich zur Schilderung der Versuche übergehe.

Experimenteller Teil.

22 kg Rinderpankreas wurden grob vom Fett befreit, in einer Fleischhackemaschine zerkleinert, und mit 44 l Wasser verrührt, in einer großen Holztonne an der Luft faulen gelassen. Von Zeit zu Zeit wurde das Ganze gründlich umgerührt. Nach 2 Monaten, am 20. September 1906, begann ich mit der Verarbeitung, die in ihren ersten Teilen rasch vorgenommen werden mußte, da der in der Tat sehr intensive Geruch der flüchtigen Fäulnisprodukte bereits zu Beschwerden von seiten der Bewohner der benachbarten Straßen führte.

Das ganze Gemenge wurde zunächst durch ein weitmäschiges Sieb gegossen, auf dem die nicht in Lösung gegangenen Gewebsfetzen zurückblieben. Diese wurden mit Wasser einmal aufgeköcht, worauf ich das so erhaltene wässrige Extrakt mit der Hauptflüssigkeitsmenge vereinigte und das Ganze auf etwa die Hälfte seines Volumens, also auf ca. 25 l einengte. Jetzt gab ich nach dem Ansäuern mit Phosphorsäure solange konzentrierte wässrige Gerbsäurelösung hinzu, als noch ein Niederschlag entstand, ließ längere Zeit stehen und konnte schließlich von der mächtigen Fällung, die außer andern Eiweißkörpern vor allem große Mengen von Leim festhielt, bequem abfiltrieren.

Das Filtrat wurde jetzt solange zuerst mit heißgesättigter, später mit kalter konzentrierter Barythydratlösung versetzt, bis der sich beim Umrühren des Gemisches bildende mißfarbene Schaum einen roten Farbenton annahm: es ist dies erfahrungsgemäß ein Zeichen, daß die Flüssigkeit einen Überschuß von Barythydrat enthält, somit sämtliches Tannin in Baryumtannat übergeführt ist. Ohne den Niederschlag absitzen zu lassen, wurde das Ganze auf den von A. Kossel angegebenen Filtrierapparat gegeben und scharf abgesaugt; die Kosselsche Nutsche¹⁾ ist für diese Arbeiten unumgänglich nötig. Den Baryumtannat-

¹⁾ Sie ist vom Mechaniker des Marburger physiologischen Instituts, Herrn M. Rinck, zu beziehen.

niederschlag wusch ich noch dreimal gut nach, vereinigte die Waschwässer mit dem Hauptfiltrat und versetzte das Ganze mit Schwefelsäure bis zur deutlich sauren Reaktion. Nachdem so der gesamte noch in Lösung befindliche Baryt niedergeschlagen war, wurde die überschüssige Schwefelsäure durch Zugabe von Bleioxyd abgestumpft. Das Bleioxyd nahm außerdem die Reste des Tannins und andere Verunreinigungen mit. Darauf beseitigte ich den Baryumsulfat- und Bleiniederschlag durch Filtrieren und konnte nun die Flüssigkeit einengen, ohne eine Zersetzung oder Oxydation befürchten zu müssen, denn die Reaktion war eine gegen Lackmus nur schwach saure.

Als das Volumen auf ca. 1 l geschwunden war, gab ich 100 ccm konzentrierte Schwefelsäure zu und fällte mit Phosphorwolframsäure, von welchem Fällungsmittel ich ca. 4 kg brauchte. Die so erhaltene Fällung filtrierte ich ab, wusch sie gründlich mit 5%iger Schwefelsäure aus und machte aus ihr durch Verreiben mit Barythydrat die niedergeschlagenen Fäulnisbasen frei. Das Filtrat des phosphorwolframsauren Baryts, dem durch mehrfaches Auskochen der letzte ihm noch anhaftende Rest von Basen entzogen war, wurde nach Vereinigung mit den hierbei erhaltenen Waschwässern durch Kohlensäure vom überschüssigen Baryt befreit, und bei schwach salpetersaurer Reaktion mit Silbernitrat zur Beseitigung des Chlors und der Purinbasen gefällt.

Jetzt gab ich zwecks Ausscheidung von Körpern, die vorläufig nicht weiter untersucht werden sollten, unter Anwendung der Silber-Barytmethode zu dem Filtrate des Chlorsilbers und des Purinbasensilbers noch solange Silbernitrat hinzu, bis eine Probe der Lösung mit Barythydrat einen braunen Niederschlag gab. Sobald dies der Fall war, wurde das ganze mit Barytlösung gefällt, der braune Niederschlag¹⁾ abfiltriert, und das Filtrat weiter in Arbeit genommen.

¹⁾ Entspricht Fällung 1 und 2 in der vorläufigen Mitteilung von D. Ackermann und P. Mey, Zentralblatt für Bakteriologie, Parasitenkunde und Infektionskrankheiten, Bd. XLII, S. 630, 1906. Gelegentlich der damaligen Arbeit ist der Silberniederschlag näher untersucht worden und zwar auf folgende Weise. Die Fällung wurde bei schwefelsaurer

Dieses säuerte ich jetzt stark mit Salzsäure und Schwefelsäure an, wodurch das überschüssige Silber als Chlorsilber, der noch in Lösung befindliche Baryt als Baryumsulfat abgeschieden wurde, filtrierte und fällte nun abermals mit Phosphorwolframsäure. Jetzt erhielt ich einen schönen, weißen, feinkörnigen Niederschlag, der durch Auswaschen mit 5%iger Schwefelsäure von der ihm anhaftenden Salpetersäure befreit und sodann in der oben beschriebenen Weise auf die freien Basen verarbeitet wurde.

Die Lösung dieser Basen dampfte ich zum dicken Sirup ein und fällte sie mit kaltgesättigter alkoholischer Pikrinsäure-

Reaktion mit Schwefelwasserstoff vom Silber befreit, in das Filtrat vom Schwefelsilber Baryt gegeben, solange noch ein Niederschlag erfolgte, und nun der überschüssige Baryt durch Kohlensäure beseitigt. Das jetzt erhaltene Filtrat enthielt die freien Basen und wurde unter nochmaliger Anwendung des Silberbarytverfahrens in zwei Fraktionen geteilt. Zu diesem Zwecke gaben wir 20%ige Silbernitratlösung hinzu, bis eine Probe der Flüssigkeit durch Braunfärbung mit Barythydrat anzeigte, daß genügend Silber vorhanden sei, um alle Basen in ihre Silberverbindungen überzuführen. Jetzt wurde vorsichtig kalte Barythydratlösung zugesetzt, solange als ein Tropfen der Flüssigkeit noch eine Fällung mit ammoniakalischer Silberlösung erzeugte. Als dies nicht mehr der Fall war, filtrierten wir ab, reinigten diese Fällung I durch nochmaliges Umfällen mit Silbernitrat und Ammoniak und erhielten schließlich einen alkalisch reagierenden Sirup von freien Basen. Diesen versetzten wir mit wässriger Pikrinsäure, worauf sich ein braunes Öl abschied, das erst nach Wochen zu Nadeln erstarrte. Nach einmaligem Umkrystallisieren traten die Krystalle sofort auf und wurden analysiert. Das Material reichte leider nur zu einer Stickstoff- und einer Kohlenstoffwasserstoffbestimmung aus. Die gefundenen Werte decken sich ziemlich mit denen einer Base $C_3H_5N_2O$.

0,1076 g Substanz gaben 21,0 ccm N bei B. = 742 mm und T. = 17°, also ist N = 22,4%.

0,1126 g Substanz gaben 0,1395 g CO_2 und 0,0304 g H_2O , also ist C = 33,6% und H = 3,0%.

Gefunden:	Berechnet für $C_3H_5N_2O \cdot C_6H_3N_3O$:
N: 22,4%	22,1%
C: 33,6%	34,0%
H: 3,0%	3,5%

Der Schmelzpunkt des Salzes liegt unter 100° und ist sehr unscharf. Auch bei der oben geschilderten Arbeit habe ich diesen Körper

lösung. Nachdem durch weitere Zugabe dieses Fällungsmittels kein Niederschlag mehr zu erzeugen war, filtrierte ich ab, wusch mit Alkohol nach und wandte mich zur Untersuchung der auf dem Filter bleibenden Pikrate.¹⁾

Dieselbe brachte nichts neues, denn bisher habe ich in diesem Niederschlag nur die beiden bekannten Fäulnisbasen Pentamethyldiamin und Tetramethyldiamin finden können. Um sie zu isolieren, wurde die Pikrinsäurefällung in Wasser gelöst, mit Salzsäure stark angesäuert und nun solange mit Äther geschüttelt, als dieser noch Pikrinsäure aufnahm, dann wurde die wässrige, salzsaure Basenlösung nach Verdunsten des Äthers zum dicken Sirup eingeengt und durch öfters wiederholtes Eindampfen mit absolutem Alkohol möglichst vom Wasser befreit. Durch mehrmaliges Aufnehmen mit Alkohol ließ sich jetzt das Gemenge der salzsauren Basen in einen in Alkohol löslichen und einen darin unlöslichen Teil sondern.

Der in Äthylalkohol unlösliche Teil wurde durch Aufnehmen mit Methylalkohol von dem in diesem Reagens schwerlöslichen Kaliumchlorid befreit und nun durch Zusatz von wässriger Natriumpikratlösung zur wässrigen Lösung des Chlorids das Pikrat dargestellt. Dieses gab nach einmaligem Umkrystalli-

als ölig sich abscheidendes Pikrat erhalten können, ihn aber aus Mangel an Zeit noch nicht analysiert.

Die zweite Silberfällung, die man erhält, wenn man das Filtrat der ersten mit Barythydrat versetzt, solange noch ein Niederschlag erfolgt, ist diesmal gleichfalls noch nicht näher untersucht, doch ließ sich früher (D. Ackermann und P. Mey, l. c., Seite 630) nachweisen, daß sie Tetramethyldiamin enthält. Um es zu isolieren, setzt man aus dieser Fällung die darin enthaltenen Basen durch Schwefelwasserstoff in Freiheit, beseitigt die Schwefelsäure durch Baryt, den überschüssigen Baryt durch Kohlensäure und versetzt nach dem Eindampfen zum dünnen Syrup mit Salzsäure. Jetzt wird 30%ige Goldchloridlösung zugegeben, worauf sich ein Öl abscheidet. Dieses läßt sich in ein schwer und ein leichter lösliches Goldsalz trennen. Das letztere ist Tetramethyldiaminaurat.

0,2082 g Substanz bei 100° getrocknet gaben 0,1063 g Au.

Gefunden: Berechnet für $C_4H_{12}N_2(H \cdot AuCl_4)$:

51,1% Au.

51,3% Au.

¹⁾ Entspricht Fällung III in der oben zitierten Arbeit.

sieren einen Stickstoffwert, der mit dem für Tetramethyldiamin-pikrat berechneten übereinstimmte.

Gefunden:	Berechnet für $C_4H_{12}N_2(C_6H_3N_3O_7)$:
1. 20,5 % N	20,6 % N
2. 20,6 % N	

Der Zersetzungspunkt von 250° entsprach gleichfalls dem des Tetramethyldiamin-pikrates. Somit bestanden die in Alkohol schwerlöslichen Chloride dieser Fraktion aus Kaliumchlorid und Tetramethyldiaminchlorid.

Das Filtrat hiervon, also die in Alkohol als Chloride leicht löslichen Basen, fällte ich jetzt mit 30%iger alkoholischer Platinchloridlösung, krystallisierte die Fällung um und konnte aus der Bestimmung des Platinwertes, der auch nach erneutem Umkrystallisieren derselbe blieb, sowie ferner aus dem Zersetzungspunkt erweisen, daß es sich um Pentamethyldiaminplatinat handelte.

Gefunden:	Berechnet für $C_5H_{14}N_2 \cdot H_2PtCl_6$:
3. 38,1 % Pt	38,1 % Pt
4. 38,0 % Pt	

Der Zersetzungspunkt betrug 215° und stimmte mit dem verlangten überein.

Wesentlich interessanter gestaltete sich nun die Untersuchung des mit Pikrinsäure in alkoholischer Lösung nicht fällbaren Teiles. Derselbe wurde, nach Beseitigung des Alkohols durch Abdampfen, mit Äther bei stark salzsaurer Reaktion von der Pikrinsäure befreit, worauf die zurückbleibenden Chloride eingeengt und durch mehrmaliges Abdampfen mit absolutem Alkohol wasserfrei gemacht und mit kaltgesättigter alkoholischer Quecksilberchloridlösung gefällt wurden. Nachdem das ganze einen Tag gestanden hatte, filtrierte ich die Fällung¹⁾ ab, wusch mit alkoholischer Sublimatlösung nach und zersetzte den Niederschlag nach vorherigem Lösen in Wasser durch Einleiten von Schwefelwasserstoff. Die auf diese Weise in Freiheit gesetzten Chloride trennte ich durch Filtrieren vom Schwefelquecksilber, dampfte zur Trockne ab und gab absoluten Alkohol hinzu, worauf sich 10,5 g schöner weißer Krystalle abschieden, die

¹⁾ Entspricht Fällung IV in der oben zitierten Arbeit.

sich mit absolutem Alkohol ohne allzugroße Verluste waschen ließen und an der Luft zerfließlich waren. Dieselben verwandelte ich, um die zugrunde liegende Base bequem identifizieren zu können, in die Platinverbindung und war nicht wenig überrascht, als ich bei der Analyse lauter dem Pentamethylen-diaminplatinat zukommende Werte fand.

Gefunden:	Berechnet für $C_5H_{14}N_2 \cdot H_2PtCl_6$:
5. 38,0% Pt	38,1% Pt
6. 38,2% Pt	
7. { 11,5% C	11,7% C
{ 3,4% H	3,2% H

Da man das Pentamethylen-diaminchlorid stets als in Alkohol leicht löslich bezeichnet, eine Eigenschaft, deren man sich ja bedient,¹⁾ um diesen Körper von dem in Alkohol schwerlöslichen Chloride des Tetramethylen-diamins zu trennen, und da ferner das Pentamethylen-diaminchlorid in der Literatur ausdrücklich als nicht zerfließlich²⁾ bezeichnet wird, mußte ich mir die Frage vorlegen, ob der von mir in so erheblicher Menge gefundene Körper nicht vielleicht ein Isomeres des Pentamethylen-diamins, etwa das von Brieger entdeckte Neuridin sei.

Um dies festzustellen, habe ich 6 g des in Frage stehenden Chlorides in einem Kölbchen der trockenen Destillation unterworfen und das sich an den kälteren Teilen des Gefäßes in Form von Öltropfen und Krystallen abscheidende Destillat näher untersucht. Ich löste es zuerst in ziemlich viel Wasser, fällte sodann mit wässerigem Platinchlorid, worauf sich eine größere Menge Ammoniumplatinat abschied. Von dieser wurde abfiltriert, in das Filtrat Schwefelwasserstoff eingeleitet und nochmals filtriert. Die so erhaltene Flüssigkeit engte ich stark ein und konnte daraus durch Zusatz von Goldchlorid mehrere Gramm eines Goldsalzes darstellen, das sich als Piperidinaurat erwies.

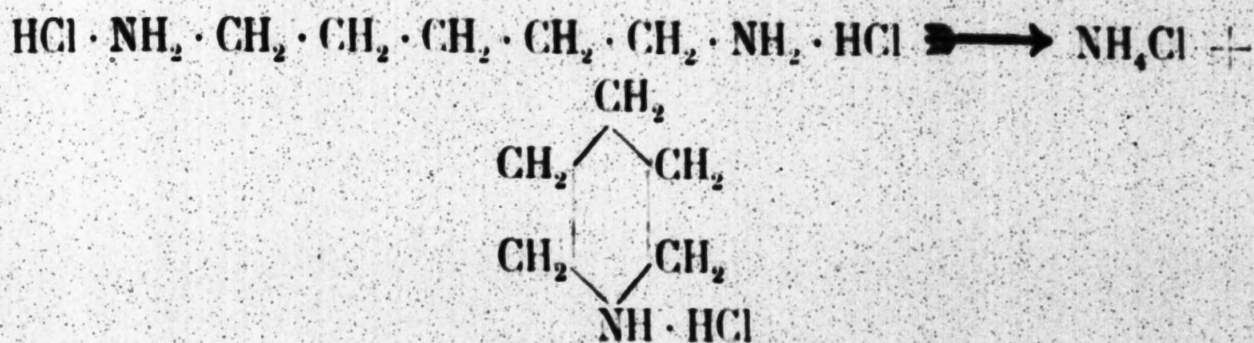
Gefunden:	Berechnet für $C_5H_{11}N \cdot HAuCl_4$:
8. 46,4% Au	46,4% Au
9. 46,3% Au	

So hatte sich also doch bei der Destillation des in Frage stehenden Körpers Piperidin gebildet, ein Beweis, daß es sich

¹⁾ Brieger, l. c. II, S. 57.

²⁾ v. Gulewitsch, Diese Zeitschrift, Bd. XX, S. 293.

um nichts weiter als Pentamethyldiaminchlorid handeln konnte, denn, wie zuerst Ladenburg¹⁾ nachwies, liefert dieser Körper bei der trockenen Destillation außer Ammoniumchlorid unter Ringschließung Piperidinchlorid.²⁾



Jedenfalls habe ich hieraus die eine Lehre gezogen, daß es mißlingen muß, auf die oben angegebene Weise durch Alkohol Tetramethyldiaminchlorid von Pentamethyldiaminchlorid zu trennen, wenn große Mengen des letzteren Chlorides in einem solchen Gemenge enthalten sind. Auch ist hierdurch von neuem die Tatsache bestätigt worden, daß der aus Fäulnis gewonnene Körper $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_2$ bei der Destillation als Chlorid Piperidin liefert, also identisch mit dem synthetischen Pentamethyldiamin ist. Dieser Versuch der Überführung wurde nämlich erst ein einziges Mal gemacht und zwar gleichfalls von Ladenburg auf Veranlassung Briegers mit einer nur geringen Menge Cadaverin.³⁾

Das Pentamethyldiamin war nun nicht der einzige Körper, der mit alkoholischer Quecksilberchloridlösung aus dem Gemenge der durch alkoholische Pikrinsäure nicht fällbaren Basen hatte niedergeschlagen werden können, vielmehr fanden sich in dieser Fraktion zwei weitere Körper. Dieselben waren als Chloride in absolutem Alkohol löslich. Um sie zu gewinnen, wurde das alkoholische Filtrat der 10,5 g Pentamethyldiaminchlorid durch Abdampfen vom Alkohol befreit, mit Wasser aufgenommen und mit wässriger Platinchloridlösung gefällt. Der

¹⁾ Ladenburg, Ber. d. Deutsch. chem. Gesellschaft, Bd. XVIII, S. 3100. Übrigens hat auch Ladenburg das synthetisch von ihm dargestellte Pentamethyldiaminchlorid, anscheinend ohne große Verluste, mit absolutem Alkohol gewaschen.

²⁾ Ich will bemerken, daß sich außerdem noch ziemlich große Mengen Pyrrol bilden, wie sich durch den Geruch und die Rotfärbung eines in Salzsäure getauchten Fichtenspanes erweisen ließ.

³⁾ Brieger, l. c. III, S. 99.

sich ausscheidende Niederschlag bestand zum größten Teil aus Ammoniumplatinat und wurde durch Filtrieren entfernt; aus der restierenden Flüssigkeit beseitigte ich jetzt das Platin durch Schwefelwasserstoff, engte die erhaltenen Chloride stark ein und fällte nach Zusatz von etwas Salzsäure mit 30%iger Goldchloridlösung. Der entstandene Niederschlag war ein Gemenge zweier Goldsalze, die auf eine etwas umständliche Weise von einander getrennt und schließlich rein gewonnen werden konnten. Die Mengen der reinen Salze gestatteten grade eine vollständige Analyse. Zur Überführung in die Platinverbindungen und zur Anstellung qualitativer Reaktionen reichten sie leider nicht aus.

Die den beiden Salzen zugrunde liegenden Basen sind als Marcitin und Putrin bezeichnet worden. Sie sind beide zweisäurig und zwar ist das Marcitin sauerstofffrei, wenn man nicht etwa annehmen will, daß die Bildung seines Goldsalzes unter Austritt zweier Moleküle Wasser vor sich geht. Wenn wir diese Möglichkeit unbeachtet lassen, kommt dem Marcitin die Formel $C_8H_{19}N_3$ zu.

Das Marcitinaurat schmilzt unter Aufschäumen bei ca. 175 bis 178°. Es verbrennt sehr schwer. Ich lasse die Analysenwerte folgen.

Gefunden:	Berechnet für $C_8H_{19}N_3 \cdot 2(H \cdot AuCl_4)$:
10. 47,4% Au	47,2% Au
11. 47,2% Au	
12. 47,6% Au	
13. 11,0% C	11,5% C
14. 11,5% C	
13. 2,5% H	2,5% H
14. 2,8% H	
15. 5,5% N	5,0% N
16. 5,5% N	

Auffallend ist bei dieser Base der hohe Stickstoffgehalt von 3 Atomen, der an das Vorhandensein eines Guanidinkernes denken läßt; das bleibt indessen einstweilen eine reine Vermutung.

Die andere neben dem Marcitin vorkommende Base, das Putrin, enthält Sauerstoff und hat die Formel $C_{11}H_{26}N_2O_3$. Ihr Goldsalz bildet harte dunkelorange-farbene Krystallkrusten, die bei ca. 109—110° schmelzen und kein Krystallwasser enthalten. Die Analysenzahlen folgen.

Gefunden:	Berechnet für $C_{11}H_{26}N_3O_3 \cdot 2(HAuCl_4)$:
17. 43,1 % Au	43,1 % Au
18. 42,9 % Au	
19. 43,0 % Au	
20. 14,3 % C	14,4 % C
21. 13,9 % C	
20. 2,9 % H	3,1 % H
21. 2,8 % H	
22. 3,4 % N	3,1 % N
23. 3,5 % N	

Betreffs der Konstitution der beiden Basen enthalte ich mich jeder weiteren Vermutung, nur soviel möchte ich bemerken, daß ich beim Veraschen der Goldsalze niemals den Geruch des Trimethylamins habe wahrnehmen können, der sofort intensiv bemerkbar wird, wenn man Körper wie Cholin, Betain, Novain und andere verbrennt, die diesen Atomkomplex enthalten. Ich glaube somit, daß der Trimethylaminkern im Marcitin und Putrin nicht vorhanden ist.

An dieser Stelle sei bemerkt, daß weder bei der vorliegenden Untersuchung, noch bei der von P. Mey und mir gemeinsam gemachten das Cholin gefunden werden konnte. Sein Vorhandensein kann nämlich schon jetzt als ausgeschlossen betrachtet werden, obwohl ein Teil der mit den verschiedenen Fällungsmitteln erhaltenen Fraktionen noch garnicht untersucht ist. Denn auf Grund des Verhaltens dieser Base gegenüber Pikrinsäure, mit der es eine leichtlösliche, und gegen Sublimat, womit es eine schwerlösliche Verbindung liefert, hätte sie, wenn sie überhaupt vorhanden war, neben dem Marcitin und Putrin sicher aufgefunden werden müssen und sich schon durch die Schwerlöslichkeit ihres Goldsalzes von den relativ leichter löslichen Auraten des Marcitins und Putrins abgehoben.

Das Fehlen des Cholins stimmt mit den Beobachtungen Briegers¹⁾ überein, denn nach ihm erfährt diese Base, die er auf das Lecithin der Gewebe zurückführt, sehr bald im Verlaufe der Fäulnis eine Umwandlung in Neurin. Indessen auch das Neurin hat sich bei der vorliegenden Untersuchung bisher

¹⁾ Brieger, l. c. I, S. 36.

nicht auffinden lassen, ebensowenig, wie das den beiden genannten Körpern verwandte Muscarin,¹⁾ das von Brieger gleichfalls gelegentlich als Fäulnisprodukt identifiziert wurde.

Daß sich somit überhaupt keine der bekannten Trimethylammoniumbasen der Fäulnis hat isolieren lassen, erklärt sich wohl aus der langen Dauer des Prozesses in unserem Falle, denn es ist eine durch Brieger festgestellte Tatsache, daß man sehr verschiedene Produkte gewinnt, wenn man in einem früheren oder wenn man in einem späteren Stadium des Fäulnisprozesses mit der Untersuchung einsetzt. Cholin, Neurin und Muscarin tauchen bei Beginn der Fäulnis auf, um nach einiger Zeit wieder zu verschwinden, während Pentamethylen-diamin und Tetramethyldiamin im Gegenteil gerade in den späteren Stadien reichlich erscheinen.

Schließlich ist es noch gelungen, aus dem Basengemenge, welches die Phosphorwolframsäure aus der eiweißfreien Fäulnisflüssigkeit niederschlägt, einen dritten, unseres Wissens bisher nicht beschriebenen Körper zu isolieren und zwar auf folgende Weise.

Das Filtrat der in alkoholischer Lösung vorgenommenen Quecksilberchloridfällung wurde nach dem Vorgange von Kutscher solange abwechselnd mit alkoholischer Sublimatlösung und alkoholischer Natriumacetatlösung versetzt, als noch ein Niederschlag entstand. Darauf saugte ich ab, wusch dreimal mit einem Gemisch beider Fällungsmittel nach und löste dann den Niederschlag in heißem Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt war, auf. Nun wurde Schwefelwasserstoff bis zur völligen Ausfällung des Quecksilbers eingeleitet und filtriert. Das Filtrat gab beim Eindampfen die ganze darin enthaltene Essigsäure sowie einen Teil der Salzsäure ab und schied nach dem Einengen zum Sirup ziemliche Mengen Kochsalz aus, die nach Zugabe von Alkohol sich vermehrten.

Dem Kochsalz war indessen noch ein organisches Chlorid beigemischt, das wie die Analyse des Goldsalzes ergab, eine der Basen zur Grundlage hatte, die als treue Begleiter mir fast in

¹⁾ Brieger, l. c. I, S. 48.

jeder Fraktion wieder begegnet sind. Diesmal handelte es sich um Tetramethyldiamin.

Gefunden:	Berechnet für $C_4H_{14}N_2 \cdot 2H \cdot AuCl_4$:
24. 51,1% Au	51,3% Au
25. 51,3% Au	

Der Zersetzungspunkt entsprach annähernd dem verlangten von 210° .

Nachdem ich durch wiederholtes Aufnehmen mit Alkohol das Kochsalz und das Tetramethyldiaminchlorid so gut wie vollständig losgeworden war, fällte ich nach dem Vorgange Kutschers den zurückbleibenden Sirup mit alkoholischer Cadmiumchloridlösung, stellte aus dem Niederschlag durch Zersetzen mit Schwefelwasserstoff die Chloride dar und dampfte wiederum stark ein. Jetzt setzte ich alkoholische Platinchloridlösung zu, filtrierte und nahm die Fällung mit Wasser auf. Hierbei blieb ein Teil ungelöst, der aus Ammoniumplatinat bestand. Das Ammoniak hatte sich wahrscheinlich durch Zersetzung von Basen infolge des wiederholten Eindampfens mit Salzsäure gebildet. Nach Entfernung des Ammoniumplatinatniederschlages durch Filtrieren zersetzte ich das wässrige Filtrat mit Schwefelwasserstoff, saugte vom Schwefelplatin ab und fällte das erhaltene Chlorid, welches vorher zum dünnen Sirup eingeeengt war, mit 30% iger wässriger Goldchloridlösung. Es fiel eine in der Hitze leichtlösliche Goldverbindung, die nach einmaligem Umkrystallisieren in großen, schönen Tafeln anschoß. Bei wiederholtem Umkrystallisieren änderte die Substanz ihren Goldwert nicht mehr, war also rein, und konnte der Elementaranalyse unterworfen werden.

Leider erhielt ich dabei nun sehr schwankende Kohlenstoffwerte, die gelegentlich um mehr als ein Prozent differierten. Trotz zahlreicher Analysen ist es mir bisher nicht gelungen, den Kohlenstoffgehalt der Substanz genau festzustellen. Als ich dann das Goldsalz in das Platinat verwandelte, erhielt ich allerdings die dem Aurat entsprechenden Platin-, Stickstoff- und Wasserstoffwerte, aber auch hier differierten die für den Kohlenstoff gefundenen Zahlen bedeutend untereinander.

Ich lasse zunächst die gefundenen Werte folgen.

Für das Goldsalz wurde gefunden:

	26.	27.	28.	29.	30.	31.
Au:	43,3 %.	43,2 %.	43,5 %.	43,3 %.	43,3 %.	43,3 %.
	32.	33.	34.	35.	36.	37.
C:	13,2 %.	13,1 %.	13,4 %.	13,9 %.	14,1 %.	14,2 %.
H:	3,1 %.	3,1 %.	2,9 %.	3,1 %.	3,1 %.	3,5 %.
	38.	39.				
N:	3,3 %.	3,4 %.				

Für das Platinsalz wurde gefunden:

	40.	41.	42.	43.
Pt:	30,3 %.	30,4 %.	30,5 %.	30,2 %.
	44.	45.	46.	
C:	19,6 %.	18,6 %.	19,4 %.	
H:	4,0 %.	4,1 %.	4,1 %.	
	47.			
N:	4,7 %.			

Die Base möge Putridin genannt werden. Ihr Goldsalz enthält Krystallwasser und zwar, wenn wir annehmen, daß nur ein Atom Gold im Molekül enthalten ist, würde ihm ein Molekül H_2O zukommen: wenn wir zwei Goldatome zugrunde legen, muß es zwei Moleküle Wasser enthalten. Wie groß ein solcher Krystallwassergehalt, in Prozenten ausgedrückt, sein müßte, läßt sich leicht ohne Kenntnis der empirischen Formel des Körpers nur aus dem Goldwert berechnen, da dieser ja die Größe des Molekulargewichtes des Goldsalzes involviert. Die berechnete Prozentzahl für das Krystallwasser bleibt natürlich dieselbe, ob wir nun bei einfachem Molekulargewicht ein Molekül H_2O oder für das doppelte zwei Moleküle Krystallwasser annehmen. Sie muß bei dem der Substanz zukommenden Goldwert von 43,3 % Au : 3,8 % H_2O betragen. So groß ist auch die gefundene Wassermenge.

Gefunden:	Berechnet:
48. 3,9 % H_2O .	3,8 % H_2O .

Wasserfrei schmilzt das Putridinaurat ohne jede Zersetzung zwischen 85° und 87°.

Das Platinat der Base enthält kein Krystallwasser, ist sowohl in Wasser wie in Alkohol — in letzterem etwas schwerer —

löslich und schmilzt nicht ohne Zersetzung. Bei ca. 174° färbt sich die Substanz schwarz und beginnt bei 180° aufzuschäumen. Beim Umkrystallisieren des Platinates kann man manchmal eine merkwürdige Erscheinung beobachten. Engt man nämlich die wässrige Lösung des Salzes stark ein, sodaß sie sehr konzentriert wird, und kühlt dann ziemlich rasch ab, so erstarrt das Ganze bald zu einer homogenen hellgelben Krystallmasse mit einer glatten Oberfläche. Wenn man nun aber einige Stunden wartet, so treten verschiedentlich dunkle Stellen auf, die alsbald die Ausgangspunkte für die Bildung dunkelroter ziemlich dicker länglicher Krystalle werden; diese gruppieren sich radiär, vermehren sich und bilden nach weiterem Zuwarten die ganze noch in dem Gefäße vorhandene Krystallart. Ich glaubte anfangs, daß diese Erscheinung auf dem allmählichen Anziehen von Krystallwasser aus der Luft beruhe, denn die Lösung, in der die hellgelbe Krystallart auftrat, war sehr konzentriert und daher wasserarm gewesen. Indessen konnte ich in dem Platinat ja kein Krystallwasser nachweisen, wie schon oben angegeben wurde.

Nachdem ich nun das Gold- und Platinsalz des Putridins geschildert habe, gehe ich zur Diskussion der Frage über, welche Formel der Base zukommt. Diese Frage ist bei den so schwankend gefundenen Kohlenstoffwerten leider vorläufig nicht eindeutig zu beantworten, denn den Mittelwert zwischen allen Kohlenstoffwerten als den richtigen anzusehen, scheint mir nicht berechtigt und ich will deshalb nebeneinander stellen, welche Formeln unter Annahme des hohen und welche unter der des niedrigen C-Wertes in Betracht kommen. Setze ich voraus, daß sowohl beim Goldsalz wie beim Platinsalz des Putridins der niedrige C-Wert der richtige ist, so käme der Substanz die Formel des Betains oder des Muscarins zu. Zwischen diesen beiden Körpern zu entscheiden, ist an der Hand der Zahlen nicht möglich, da die Formeln der Edelmetallsalze des Betains und des Muscarins nur um 2 Wasserstoffatome differieren. Bei der Annahme des hohen Kohlenstoffwertes hingegen wäre die Formel der in Frage stehenden Base $C_{11}H_{26}N_2O_3$. Hier folgt eine Übersicht.

	Gefunden	Berechnet für Muscarin- aurat	Berechnet für Betain- aurat	Berechnet für $C_{11}H_{26}N_2O_3 \cdot 2(H \cdot AuCl_4)$
C	13,2% 14,2%	13,1%	13,1%	14,4%
H	3,0%	3,1%	2,7%	3,1%
N	3,3%	3,1%	3,1%	3,1%
Au	43,3%	43,0%	43,1%	43,1%

	Gefunden	Berechnet für Muscarin- platinat	Berechnet für Betain- platinat	Berechnet für $C_{11}H_{26}N_2O_3 \cdot H_2PtCl_6$
C	18,6% 19,6%	18,5%	18,6%	20,5%
H	4,1%	4,4%	3,8%	4,4%
N	4,7%	4,3%	4,4%	4,4%
Pt	30,4%	30,1%	30,3%	30,3%

Man sieht, der Wert von 20,5% C, den das Platinat des Körpers mit 11 Kohlenstoffatomen verlangt, wird auch von dem höchsten gefundenen C-Wert (19,6% C) durchaus nicht erreicht, immerhin ist es mir nicht unwahrscheinlich, daß dem Körper doch die Formel $C_{11}H_{26}N_2O_3$ zukommt, denn ich glaube, daß ich es mit einer besonders schwer verbrennlichen Substanz zu tun hatte.

Wie man sieht, ist diese Formel dieselbe, wie die für das Putrin erwiesene. Trotzdem können aber beide Körper nicht als identisch bezeichnet werden, denn abgesehen davon, daß sie in verschiedenen Fraktionen gefunden wurden, sind ihre Goldsalze vollständig verschieden. Das Putringold ist krystallwasserfrei, schmilzt bei 109—110° und bildet mikroskopische Krystalle, die in harten dunkelorangegefärbten Krusten zusammenhängen. Dagegen enthält das Putridingold auf 1 Atom Gold 1 Molekül Krystallwasser und schmilzt schon bei 85—87°. Die schönen, gelben, tafelförmigen Krystalle vom rhombischen System werden gelegentlich mehrere Millimeter dick.

Es erübrigt nun noch zu untersuchen, ob das Putridin

nicht vielleicht mit dem Betain oder Muscarin identisch ist. Beide Körper kommen als Fäulnisbasen in Betracht. Das Betain¹⁾ wurde von Brieger in der giftigen Miesmuschel gefunden, deren krankheitserregende Wirkung nach Meinung einiger Autoren auf der Aufnahme von Fäulnisprodukten aus dem Wasser, in dem das Tier lebt, beruhen soll, während das Muscarin²⁾ von demselben Forscher aus 5 Tage lang gefaulten Dorschen dargestellt wurde. Das Putridin ist indessen weder mit dem Betain noch mit dem Muscarin identisch, wie ich durch Vergleich von Salzen dieser Basen, die mir zur Verfügung standen, erweisen konnte.

In der Sammlung des Marburger physiologischen Institutes fand ich etwas Muscarinplatinat³⁾ aus Fliegenpilzen in schönen Krystallen vor, von dessen Reinheit mich eine Krystallwasserbestimmung überzeugte.

Gefunden:	Berechnet für $(C_5H_{14}NO_2)_2PtCl_6 \cdot 2H_2O$.
49. 5,0% H_2O .	5,3% H_2O .

Das wasserfreie Platinat schmolz, ohne sich zu schwärzen, zwischen 180—183° unter Aufschäumen, während das Putridinplatinat, das ja krystallwasserfrei ist, sich schon bei 174° unter Schwärzung zu zersetzen beginnt. Einen Teil des reinen Muscarinplatinates habe ich dann in das Goldsalz verwandelt, fand es entsprechend den Angaben in der Literatur frei von Krystallwasser und konstatierte, daß der sehr unscharfe Zersetzungspunkt dieses Salzes über 200° liegt: man erinnert sich, daß das Putridinaurat schon bei 85—87°, und zwar unzersetzt schmilzt und außerdem Krystallwasser enthält. Um ganz sicher zu gehen, prüfte ich auch noch die physiologische Wirkung des Putridins und brachte einen Tropfen seines Chlorides auf ein freigelegtes, schlagendes Froschherz. Die typische Muscarinwirkung, nämlich Stillstand des Herzens in Diastole, trat nicht ein. Mit Muscarinchlorid erreichte ich diesen hingegen bald und konnte durch Atropin das Herz auch wieder zum Schlagen bringen.

¹⁾ Brieger, l. c. III, S. 77.

²⁾ Brieger, l. c. I, S. 48.

³⁾ Das Präparat war von Herrn Apotheker Jung auf Veranlassung von Herrn Geheimrat Külz hergestellt worden und bildete schöne, große, dunkelrote Krystalle.

Somit lag kein Muscarin vor, aber auch Betain ließ sich leicht ausschließen, denn die Krystallform des Betaingoldes, von dem ich eine größere Menge gelegentlich einer Arbeit mit Professor Kutscher über Krabbenextrakt gewonnen hatte, ist eine vollständig andere (feine Nadeln) als die des Putridingoldsalzes. Auch fehlt dem Betainaurat das Krystallwasser und sein Schmelzpunkt liegt bei 224⁰.¹⁾

Es können also nur noch Isomere des Muscarins oder Betains bei Annahme des niedrigen C-Wertes in Betracht kommen.

Das Chlorid des Putridins bildet schöne weiße, oft eisblumenartig aussehende Krystalle, die außerordentlich hygroskopisch sind. Ich habe leider erst eine Analyse davon machen können, da sich der Körper während des Trocknens auch bei niedrigen Temperaturen leicht bräunt und anscheinend zersetzt. Im Vakuum über Phosphorsäureanhydrid getrocknet, gibt die Substanz einen Chlorwert, der auf das Vorhandensein von Krystallwasser hinzudeuten scheint, doch kann ich bestimmtes hierüber noch nicht sagen.

Erwähnt sei noch, daß das Chlorid optisch inaktiv ist. Beim trockenen Erhitzen liefert es ein Sublimat, das bald krystallinisch wird. Der Geruch nach Trimethylamin macht sich hierbei nicht geltend.

Über das Verhalten gegenüber einigen Alkaloidreagentien gibt folgende Tabelle Aufschluß.

Phosphorwolframsäure	Fällung
Sublimat	0
Alkohol. Quecksilberchlorid- + Natriumacetatlösung .	Fällung
Pikrinsäure	0
Gerbsäure bei saurer Reaktion	0
Kaliumquecksilberjodid	0

Die Tatsache, daß das Putridinchlorid mit Gerbsäure keine schwerlösliche Verbindung eingeht, ist insofern von Bedeutung, als sie die Befürchtung beseitigt, man könne etwa durch die im Anfang der Untersuchung vorgenommene Fällung mit Tannin einen Teil der Base verloren haben.

¹⁾ E. Schmidt, Lehrbuch der pharmazeutischen Chemie, Bd. II, 4. Auflage, S. 413.

Die definitive Entscheidung, welche der für das Putridin hingestellten Formeln die richtige ist, hoffe ich durch Analysieren des Chlorides später erbringen zu können, denn da das Molekulargewicht eines Chlorides bedeutend kleiner ist als das des entsprechenden Edelmetallsalzes, so differieren die C-Werte der beiden in Frage stehenden Formeln bei den Chloriden weit mehr untereinander, als beispielsweise bei den Goldsalzen.

Daß das Putridin nicht nur ein gelegentlich auftretendes Fäulnisprodukt ist, wie etwa das Briegersche Neuridin, sondern, wenn die Fäulniswirkung nur lange genug dauert, unter denselben Bedingungen immer wieder auftreten muß, scheint mir sicher, denn schon bei der von mir gemeinsam mit P. Mey gemachten Untersuchung, die nur 3 kg Pankreas zum Ausgangsmaterial hatte, haben wir das Putridin in Händen gehabt, wie ich den damaligen Analysen entnehme.

Das Goldsalz des damals erhaltenen Körpers enthielt Krystallwasser, schmolz unter 100° ohne Zersetzung, krystallisierte in rechteckigen Tafeln und gab dieselben Analysenwerte, wie das Putridinaurat, nur der C-Wert lag etwas tief.

	In dem damaligen Goldsalz gefunden	Im Putridinaurat gefunden
50. Krystallwasser . . .	3,7 %	3,9 %
51. C	12,8 %	13,2 % 14,2 %
51. H	3,1 %	3,0 %
52. N	3,3 %	3,3 %
53. Au	43,4 %	43,3 %

Analytische Belege.

1. 0,1478 g Substanz gaben 26,1 ccm N bei B. = 752 mm und T. = 18° , also N = 20,5 %.
2. 0,1429 g Substanz gaben 25,3 ccm N bei B. = 745 mm und T. = 17° , also N = 20,6 %.
3. 0,1489 g Substanz gaben 0,0567 g Pt. Also Pt = 38,1 %.
4. 0,1439 g Substanz gaben 0,0546 g Pt. Also Pt = 38,0 %.
5. 0,1075 g Substanz gaben 0,0408 g Pt = 38,0 % Pt.
6. 0,1073 g Substanz gaben 0,0410 g Pt = 38,2 % Pt.

7. 0,1464 g Substanz gaben 0,0617 g CO_2 und 0,0445 g H_2O = 11,5% C und 3,4% H.

8. 0,1018 g Substanz gaben 0,0472 g Au = 46,4% Au.

9. 0,1545 g Substanz gaben 0,0716 g Au = 46,3% Au.

10. 0,0988 g Substanz gaben 0,0468 g Au = 47,4% Au.

11. 0,1184 g Substanz gaben 0,0559 g Au = 47,2% Au.

12. 0,1202 g Substanz gaben 0,0572 g Au = 47,6% Au.

13. 0,1184 g Substanz gaben 0,0478 g CO_2 und 0,0261 g H_2O = 11,0% C und 2,5% H.

14. 0,1202 g Substanz gaben 0,0507 g CO_2 und 0,0295 g H_2O = 11,5% C und 2,8% H.

15. 0,1247 g Substanz gaben 5,9 ccm N bei B. = 748 mm und T. $^{\circ}$ 14,5 $^{\circ}$, also N = 5,5%.

16. 0,1102 g Substanz gaben 5,2 ccm N bei B. = 746 mm und T. = 14 $^{\circ}$, also N = 5,5%.

17. 0,1079 g Substanz gaben 0,0465 g Au, also Au = 43,1%.

18. 0,0976 g Substanz gaben 0,0419 g Au, also Au = 42,9%.

19. 0,1445 g Substanz gaben 0,0622 g Au, also Au = 43,0%.

20. 0,1445 g Substanz gaben 0,0757 g CO_2 und 0,0371 g H_2O = 14,3% C und 2,9% H.

21. 0,1400 g Substanz gaben 0,0712 g CO_2 und 0,0355 g H_2O = 13,9% C und 2,8% H.

22. 0,1079 g Substanz gaben 3,2 ccm N bei B. = 744 mm und T. = 15 $^{\circ}$, also N = 3,4%.

23. 0,1346 g Substanz gaben 4,0 ccm N bei B. = 748 mm und T. = 15 $^{\circ}$, also N = 3,5%.

24. 0,0995 g Substanz gaben 0,0508 g Au, also Au = 51,1%.

25. 0,1056 g Substanz gaben 0,0542 g Au, also Au = 51,3%.

26. 0,1296 g Substanz gaben 0,0561 g Au, also Au = 43,3%.

27. 0,1342 g Substanz gaben 0,0579 g Au, also Au = 43,2%.

28. 0,1310 g Substanz gaben 0,0570 g Au, also Au = 43,5%.

29. 0,1048 g Substanz gaben 0,0454 g Au, also Au = 43,3%.

30. 0,1052 g Substanz gaben 0,0455 g Au, also Au = 43,3%.

31. 0,1058 g Substanz gaben 0,0458 g Au, also Au = 43,3%.

32. 0,1342 g Substanz gaben 0,0651 g CO_2 und 0,0366 g H_2O . Also C = 13,2% und H = 3,1%.

33. 0,1259 g Substanz gaben 0,0606 g CO_2 und 0,0350 g H_2O . Also C = 13,1% und H = 3,1%.

34. 0,1275 g Substanz gaben 0,0626 g CO_2 und 0,0326 g H_2O , also C = 13,4% und H = 2,9%.

35. 0,1310 g Substanz gaben 0,0666 g CO_2 und 0,0359 g H_2O , also C = 13,9% und H = 3,1%.

36. 0,1257 g Substanz gaben 0,0649 g CO_2 und 0,0353 g H_2O , also C = 14,1% und H = 3,1%.

37. 0,1334 g Substanz gaben 0,0695 g CO_2 und 0,0414 g H_2O , also $\text{C} = 14,2\%$ und $\text{H} = 3,5\%$.

38. 0,1465 g Substanz gaben 4,2 ccm N bei $\text{B.} = 744$ mm und $\text{T.} = 14,5^\circ$, also $\text{N} = 3,3\%$.

39. 0,1374 g Substanz gaben 4,0 ccm N bei $\text{B.} = 748$ mm und $\text{T.} = 14,5^\circ$, also $\text{N} = 3,4\%$.

40. 0,1385 g Substanz gaben 0,0420 g Pt, also $\text{Pt} = 30,3\%$.

41. 0,1167 g Substanz gaben 0,0355 g Pt, also $\text{Pt} = 30,4\%$.

42. 0,1004 g Substanz gaben 0,0306 g Pt, also $\text{Pt} = 30,5\%$.

43. 0,1010 g Substanz gaben 0,0305 g Pt, also $\text{Pt} = 30,2\%$.

44. 0,1167 g Substanz gaben 0,0839 g CO_2 und 0,0414 g H_2O , also $\text{C} = 19,6\%$ und $\text{H} = 4,0\%$.

45. 0,1385 g Substanz gaben 0,0946 g CO_2 und 0,0506 g H_2O , also $\text{C} = 18,6\%$ und $\text{H} = 4,1\%$.

46. 0,1248 g Substanz gaben 0,0889 g CO_2 und 0,0456 g H_2O , also $\text{C} = 19,4\%$ und $\text{H} = 4,1\%$.

47. 0,1180 g Substanz gaben 4,75 ccm N bei $\text{B.} = 748$ mm und $\text{T.} = 14,5^\circ$, also $\text{N} = 4,7\%$.

48. 0,2526 g Substanz gaben bei 100° getrocknet 0,0099 g H_2O ab, also $\text{H}_2\text{O} = 3,9\%$.

49. 0,4033 g Substanz gaben bei 100° getrocknet 0,0200 g H_2O ab, also $\text{H}_2\text{O} = 5,0\%$.

50. 0,1175 g Substanz gaben bei 100° getrocknet 0,0044 g H_2O ab, also $\text{H}_2\text{O} = 3,7\%$.

51. 0,1131 g bei 100° getrocknete Substanz gaben 0,0532 g CO_2 und 0,0312 g H_2O , also $\text{C} = 12,8\%$ und $\text{H} = 3,1\%$.

52. 0,1474 g bei 100° getrocknete Substanz gaben 4,1 ccm N bei $\text{B.} = 750$ mm und $\text{T.} = 14^\circ$, also $\text{N} = 3,3\%$.

53. 0,1131 g bei 100° getrocknete Substanz gaben 0,0491 g Au, also $\text{Au} = 43,4\%$.
