

Zur Abwehr.

Von

Fr. Kutscher.

(Der Redaktion zugegangen am 12. April 1907.)

Herr von Gulewitsch richtet in einem «Zur Richtigstellung» betitelten Aufsatz wieder eine Reihe Angriffe gegen meine den Fleischextrakt betreffenden Untersuchungen. Dieselben betreffen namentlich das von mir aus Fleischextrakt dargestellte Ignotin und die zur Reinigung des Fleischextraktes von Steudel und mir angegebene Tanninmethode.

Zunächst sagt Herr v. Gulewitsch, ich hätte seine Angaben über das Carnosinsilber, auf die ich mich in meinem ersten Abwehrartikel stützte, aus dem Zusammenhang herausgerissen und dadurch wäre Sinn und Inhalt derselben nicht richtig wiedergegeben. Eine solche Behauptung enthält sehr unfreundliche Unterstellungen.

Im übrigen möge der Leser selbst entscheiden, ob der Sinn und Inhalt der von mir benutzten Angaben ein anderer wird, wenn man die ungekürzten Angaben des Herrn v. Gulewitsch über saures Carnosinsilbernitrat und Carnosinsilber in Betracht zieht. Ich lasse dieselben folgen. Die von mir in meinem früheren Artikel verwandten Sätze habe ich durch gesperrten Druck hervorgehoben.

«Saures Carnosinsilbernitrat wurde durch Vermischen von Carnosinnitrat mit einem Überschuß von Silbernitrat dargestellt; die zur Sirupdicke eingedampfte Flüssigkeit wurde mit absolutem Alkohol durchgerührt, der ausgeschiedene Niederschlag abgesaugt und mit Alkohol ausgewaschen, um das überschüssige Silbernitrat zu entfernen. Die übrig gebliebene Substanz war in Wasser sehr leicht löslich. Die zum Sirup eingedampfte sauer reagierende Lösung derselben krystallisierte bei längerem Stehen in mikroskopischen langen schiefen oder rhomboidalen Tafeln, deren spitze Winkel häufig abgestumpft waren. Bei der leichten Löslichkeit der Substanz und der geringen Menge derselben konnte sie weiter nicht gereinigt werden.

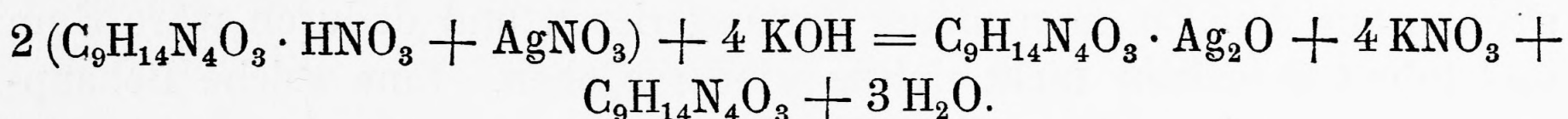
Carnosinsilber. Die mit Wasser verdünnte Lösung von saurem Carnosinsilbernitrat wurde mit $\frac{1}{10}$ -N.-Kalilauge bis zur Bildung einer geringen gelborangen Fällung versetzt, die Lösung filtriert und mit einigen weiteren Kubikzentimetern Kalilauge gemischt, wobei eine schwache rein weiße Trübung entstand. Die schwach alkalisch reagierende Flüssigkeit

wurde auf dem Wasserbade stark eingedampft, wobei eine geringe Schwärzung eintrat. Beim Stehen verwandelte sich die Flüssigkeit in eine vollständige durchsichtige Gallerte, in der keine Krystalle unter dem Mikroskop zu bemerken waren. Beim Erwärmen löste sich die Gallerte vollkommen auf und die von einer geringen Menge reduzierten Silbers abfiltrierte Flüssigkeit schied nach dem Erkalten und beim Umrühren einen kurz- und feinfaserigen Niederschlag aus, der beim Stehen etwas gallertartig wurde. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschen, im Vakuum getrocknet und analysiert.

IV. 0,1306 g Substanz in Wasser unter Zusatz von HNO_3 gelöst und mit HCl gefällt gaben 0,0811 g AgCl .

Gefunden:		Berechnet für
	IV.	$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{Ag}_2\text{N}_4\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$:
Ag	46,74%	47,11%

Es war somit die erhaltene gallertige Substanz das Carnosinsilber $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{Ag}_2\text{N}_4\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ resp. $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_3 \cdot \text{Ag}_2\text{O}$, das dem Argininsilber $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2 \cdot \text{Ag}_2\text{O}$ analog zusammengesetzt ist und sich aus dem Doppelsalze mit dem Silbernitrate ebenfalls unter Freiwerden der organischen Base bilden soll:



Wie für die Bildung von Argininsilber, so ist auch für die des Carnosinsilbers die Mitwirkung von einem fixen Alkali notwendig: setzt man zu einer Lösung von Carnosin- und Silbernitrat Barytwasser oder Kali- resp. Natronlauge, so bekommt man einen voluminösen weißen Niederschlag von Carnosinsilber, dessen Bildung ausbleibt, wenn Ammoniak, selbst äußerst vorsichtig, anstatt des fixen Alkali zugesetzt wird. Das Carnosin verhält sich somit in dieser Hinsicht dem Arginin analog und von dem Histidin verschieden.

Die zwischen dem Carnosin und dem Argininsilber existierende Analogie wird dadurch noch auffallender, daß auch das Carnosin eine mehr Silber enthaltende Silberbase bilden kann. Als nämlich das Filtrat von dem oben beschriebenen Carnosinsilber mit Wasser verdünnt und mit $\frac{1}{10}$ -N.-KOH fraktioniert und unter gutem Umrühren weiter gefällt wurde, entstanden zwei voluminöse, gallertartige, schneeweiße Niederschläge (Nr. 1 und 2), welche abfiltriert und mit Wasser, Alkohol und Äther in einem verdunkelten Zimmer sehr sorgfältig ausgewaschen wurden, was viel Zeit in Anspruch genommen hat. Die Niederschläge wurden dann im Vakuum getrocknet und analysiert.

V. 0,1987 g Substanz Nr. 1 gaben beim Verbrennen im Schiffchen 0,1785 g CO_2 , 0,0581 g H_2O und 0,0958 g Ag.

VI. 0,1866 g Substanz Nr. 2 in Wasser—unter Zusatz von HNO_3 gelöst und mit HCl gefällt lieferten 0,1225 g AgCl .

	Gefunden:		Berechnet für
	V.	VI.	$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{Ag}_2\text{N}_4\text{O}_4$:
C	24,50%	—	23,57%
H	3,28%	—	3,09%
Ag	48,21%	49,42%	47,11%

Also enthielten diese zwei Substanzen mehr Kohlenstoff und mehr Silber, als es für die Formel $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_3 \cdot \text{Ag}_2\text{O}$ berechnet ist, da das Carnosin als eine starke Base Kohlensäure aus der Luft anzieht und außer der Verbindung mit 2 Atomen Silber noch Verbindungen mit einem höheren Gehalt an Silber, vermutlich eine mit 3 Atomen Silber, bildet. Dasselbe wurde auch bei mehreren Präparaten von Argininsilber beobachtet. Es ist bemerkenswert, daß der Silbergehalt der Substanz Nr. 2, wie auch der der meisten Präparate von Argininsilber, dem Silbergehalte einer Verbindung resp. eines Gemisches von 3 Molekülen der Silberbase mit 2 Atomen Silber und 1 Molekül der Silberbase mit 3 Atomen Silber entspricht:

Gefunden für		Berechnet für
das Carnosinsilber Nr. 2:		$3 \text{C}_9\text{H}_{14}\text{Ag}_2\text{N}_4\text{O}_4 + \text{C}_9\text{H}_{13}\text{Ag}_3\text{N}_4\text{O}_4$:
Ag	49,42%	49,66%
Gefunden für		Berechnet für
3 Präparate von Argininsilber:		$3 \text{C}_6\text{H}_{14}\text{Ag}_2\text{N}_4\text{O}_3 + \text{C}_6\text{H}_{13}\text{Ag}_3\text{N}_4\text{O}_3$:
55,68%; 55,83 und 55,75%; 55,60%		56,10%

Das Carnosinsilber schmilzt beim Erwärmen nicht, sondern wird bei etwa 195°C . ganz schwarz und bläht sich dabei auf.»

Zu diesen Angaben des Herrn v. Gulewitsch bitte ich den Leser, meine Ausführungen in Bd. L, S. 445, dieser Zeitschrift in Betracht zu ziehen, denen ich nichts hinzuzufügen und von denen ich auch nichts hinwegzunehmen brauche. Er wird sich überzeugen, daß ich wahrlich keinen Grund hatte, die vollständigen Angaben des Herrn v. Gulewitsch zu scheuen und deshalb zu kürzen. Die einzige Ursache, die mich bewegte, nur die prägnanteste Angabe herauszuheben, war die, daß ich gedruckte, leicht nachschlagbare Sachen nicht nochmals drucken lassen wollte. Herr v. Gulewitsch aber macht aus diesem ganz allgemein geübten Verfahren ein Geschloß, das er gegen meine Person schleudert.

Nun behauptet Herr v. Gulewitsch allerdings nochmals, ich hätte doch aus dem Zusammenhang sehen müssen, daß er seine Versuche über die Fällbarkeit des Carnosins durch Silbernitrat und Ammoniak mit äquimolekularen Mengen angestellt hätte. In der Tat arbeitete er aber überhaupt nicht mit äquimolekularen Mengen. Denn wie aus seinen oben zitierten Angaben ohne weiteres hervorgeht, ging er bei seinen näher geschilderten Versuchen über das Carnosinsilber von einem unreinen,

nicht analysierten, sauren Carnosinsilbernitrat aus, dessen Gehalt an Silber ihm ganz unbekannt war. Eine unbekannte Menge davon löste er in Wasser und fällte daraus durch $\frac{1}{10}$ -N.-KOH eine nicht analysierte Fraktion und Carnosinsilber, das 46,74% Ag, 48,21% Ag, 49,42% Ag enthielt. So sind seine äquimolekularen Lösungen beschaffen. Ich kann danach Herrn v. Gulewitsch nur raten, seine Angaben über das Carnosinsilber nochmals genau durchzusehen, sich mit dem Verhalten des Arginins und Histidins gegen Silbernitrat, fixe Alkalien und Ammoniak vertraut zu machen und dann eindeutige, endgültige Erklärungen über das Carnosin abzugeben, damit man wirklich erfährt, ob sich sein Carnosin gegen die genannten Reagenzien wie Arginin oder Histidin oder wie keines von beiden verhält.

Solange er zuverlässige Angaben in dieser Richtung nicht machen kann oder will, entfällt für mich jede Ursache, auf seine Behauptungen, das Carnosin und Ignotin wären identisch, näher einzugehen. Im übrigen dürfte auch der weitere Vergleich zwischen Carnosin und Ignotin sich etwas anders abspielen, als Herr v. Gulewitsch es sich gedacht hat.

Weiter greift Herr v. Gulewitsch wieder die von Steudel und mir empfohlene Tanninmethode an. Er bewegt sich dabei allerdings nur in Andeutungen. So möge er sich denn ebenfalls nur andeuten lassen, daß derartig unbestimmte Andeutungen, wie er sie macht, in der Wissenschaft kein Gewicht haben.
