

mütter wie zur Heilung zahlreicher körperlicher und seelischer Schädigungen wesentlich beizutragen!

P. S. Nach Niederschrift des Vortrages kam mir ein Aufsatz von R a g n a r B e r g: „Über den Einfluß des Mineralstoffwechsels auf den Eiweißstoffwechsel“³⁵⁾ zu Gesicht. Hierin findet sich u. a. der Satz: „Der menschliche Organismus ist leider nicht imstande, Fett aus Kohlehydraten zu bilden, wohl aber kann dies aus Eiweiß geschehen.“ Auf Grund brieflicher Mitteilungen hält R. B e r g die Bildung von höheren Fettsäuren aus Kohlehydraten oder die Bildung von Kohlenstoffketten mit 16–20 Kohlenstoffatomen aus solchen mit nur 6 Kohlenstoffatomen im menschlichen Organismus für unmöglich, während er andererseits eine Fettbildung aus Eiweiß durch Austausch der Aminosäuren — Aminogruppe gegen Hydroxyl oder Wasserstoff für durchaus erklärlich hält. In Anbetracht dieser widerstreitenden Ansichten bezüglich der Fettbildung im menschlichen Körper erscheint eine möglichst baldige Klärung dieser wichtigen ernährungsphysiologischen Fragen äußerst wünschenswert; die Schwierigkeiten einer exakten experimentellen Nachprüfung sollen allerdings nicht verkannt werden! R. C.

Zur Kenntnis des krystallwasserhaltigen Natriumbisulfits ($\text{NaHSO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$).

Von WALTHER SCHÜLER und ARNO WILHELM.

(Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Gewerhakenakademie zu Chemnitz.)

(Eingeg. 2.5 1919.)

Wie bereits in früheren Jahren, hatten sich auch in den kalten Tagen des März 1919 in einem verbleiten Bottich der Chemischen Fabrik Glösa bei Chemnitz, in welchem ein Gemisch von festem Natriumbisulfit, Natriumsulfit und Sodaabfällen mit Schwefligsäuregas gesättigt worden war, schöne große, meist 3–6, z. T. 6–8 cm lange und 2–3 mm dicke, aber auch vollkommen durchsichtige, glänzende Krystalle gebildet, die sich qualitativ als krystallwasserhaltiges Natriumbisulfit erwiesen, aber nur in den Mutterlaugen und bei niedriger Temperatur haltbar waren. An der Luft verwitterten sie außerordentlich rasch unter Abgabe von Wasser sowie, allerdings nur sehr wenig, schwefliger Säure und verloren dabei Glanz und Durchsichtigkeit.

Ein Teil dieser Krystalle wurde an einem kalten Tage, noch mutterlaugenfeucht, nach dem Laboratorium transportiert, so daß die ersten Bestimmungen etwa 3 Stunden nach der Entnahme aus dem Bottich angesetzt werden konnten. Die zur Wägung bestimmten Einzelproben wurden vor dem Wägen zwischen Filtrierpapier abgepreßt, um sie von den noch anhängenden Mutterlaugen zu befreien.

Die beiden zuerst angesetzten Proben a und b und eine etwa eine Stunde später angesetzte Einzelprobe c verloren beim Stehen in flachen Schalen im mit Schwefelsäure beschickten Exsiccator an Gewicht:

	Nach 1 Tage	Nach 4 Tagen	Nach 26 Tagen
a (5,5114 g) . . .	16,3 %	32,9%	35,4%
b (2,7561 g) . . .	31,0 %	31,7%	35,2%
c (6,1356 g) . . .	15,15%	27,9%	31,1%

Die im Exsiccator befindlichen Krystalle wiesen in den ersten Tagen noch schwachen Schwefligsäuregeruch auf, der nach etwa zwei Wochen aber ganz verschwunden war.

Zwei sofort nach a und b angesetzte Einzelproben lieferten als Mittelwerte: 40,2% schweflige Säure (SO_2), 21,7% Natron (Na_2O), 2,8% Schwefelsäure (SO_3) und sehr geringe Mengen oder Spuren von Eisen, Kalk, Magnesia und Kali.

Probe b (mit 2,7561 g Einwäge) wurde, nachdem sie 26 Tage im Exsiccator gelegen hatte, gleichfalls analysiert. Dabei ergaben sich:

	Bezogen auf ursprüngliches Gewicht	Bezogen auf Gewicht nach der höchsten Wasserabgabe im Exsiccator
Schweflige Säure (SO_2) . . .	40,0%	59,4%
Schwefelsäure (SO_3) . . .	4,3%	6,4%
Natron (Na_2O)	22,1%	33,0%

Ein Teil der aus den Mutterlaugen entnommenen durchsichtigen, säulenförmigen Krystalle hatte eine Nacht und einen Vormittag

im Laboratorium der Chemischen Fabrik Glösa bei Zimmertemperatur auf Filtrierpapier offen an der Luft gelegen und war während dieser Zeit vollständig verwittert. Das in dieser kurzen Zeit verwitterte Produkt gab bei der sofort angestellten Analyse 59,8% schweflige Säure (SO_2), 32,4% Natron (Na_2O) und 4,0% Schwefelsäure (SO_3) nebst Spuren von Eisen, Kalk, Magnesia und Kali und verlor bei eintägigem Stehen im Schwefelsäureexsiccator nur 0,20% und nach 4 Tagen auch nur 0,28% an Gewicht. Eine andere Substanzprobe gleicher Art ergab nach 26 tägigem Stehen im Exsiccator (die Gewichtsabnahme wurde nicht ermittelt, kann aber nicht beträchtlich größer als nach 4 Tagen gewesen sein) auf die dem Exsiccator entnommene Substanz berechnet: 60,7% schweflige Säure (SO_2), 32,80% Natron (Na_2O) und 4,5% Schwefelsäure (SO_3).

Im Exsiccator, wie auch beim Liegen an der Luft, verlieren die ursprünglichen säulenförmigen, durchsichtigen Krystalle demnach in der Hauptsache Wasser, schweflige Säure aber nur in sehr geringem Grade. Die in etwa 4 Wochen erfolgte Oxydation der schwefligen Säure zu Schwefelsäure war nur sehr unbedeutend. Aus den oben mitgeteilten Zahlen geht weiter hervor, daß der größte Teil des Wassers beim Liegen im Exsiccator oder an der Luft rasch abgegeben wird, während der Wasserverlust schon vom vierten Tage ab ein sehr geringer ist. Demnach wird, wenn die Analyse dieser Krystalle nicht sofort nach Entnahme aus dem Bottich (oder Mutterlaugen) angesetzt werden kann, der Gehalt an Wasser immer etwas zu niedrig, und der Gehalt an schwefliger Säure und Natron immer etwas zu hoch ausfallen; es ist sogar bei der Entnahme der Krystalle insofern vorsichtig zu verfahren, daß nicht etwa Krystalle, die aus den Mutterlaugen herausragten und darum schon etwas verwittert sein konnten, zu den Einwägen mit verwendet werden.

Die Ergebnisse der Untersuchung der zuletzt behandelten wasserarmen und wasserfreien Produkte dürften aber sogar darauf hinweisen, daß eben auch bei gewöhnlicher Temperatur bereits Tendenz zur Bildung des Pyrosulfits ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) vorhanden ist.

Eine gegen Ende des Winters 1916/17 auch sofort nach der Entnahme aus dem Bottich in gleicher Weise ausgeführte Analyse in gleicher Weise entstandener ähnlicher Krystalle lieferte nach Mitteilung des Herrn Reg.-Rat Prof. Dr. A. G o l d b e r g folgende, von den oben für die ursprünglichen Krystalle gefundenen nicht wesentlich abweichende Zahlen:

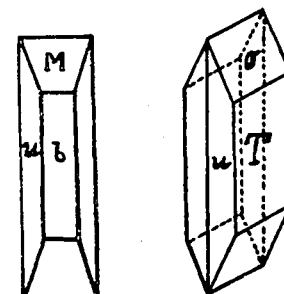
Schweflige Säure (SO_2)	39,9%
Schwefelsäure (SO_3)	1,9%
Natron (Na_2O)	21,6%
Gewichtsabnahme nach mehrwöchentlichem Liegen im Schwefelsäureexsiccator	40,0%
Eisen, Kalk, Magnesia, Kali	in Spuren.

Nach all diesem dürfte somit der wesentlichste Bestandteil der ursprünglichen säulenförmigen, durchsichtigen Krystalle ein dreifach gewässertes Natriumbisulfit ($\text{NaHSO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$) sein.

	Berechnet aus $\text{NaHSO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	Gefunden 1917	Gefunden 1919
SO_2	40,5	39,9	40,2
Na_2O	19,6	21,6	21,7
H_2O	39,9	40,0	35,3
SO_3	—	1,9	2,8

Über die durchsichtigen Einzelkrystalle sei vorläufig nur folgendes mitgeteilt. Die meisten waren 4–6 cm, manche aber auch 6–8 cm lang und 2–3 mm dick. Der Querschnitt war sechseckig. Die beobachteten Domen wiesen auf rhombische Natur hin (vgl. nebenstehende Abb.). Eigentümlich ist, daß diese Domen bald steiler, bald flacher geneigt auftreten. Die Krystalle sind wahrscheinlich hemimorph. Leider konnten sie nicht im polarisierten Lichte untersucht werden, da sie zu schnell verwitterten.

Die 1917 und 1919 erhaltenen, im vorstehenden speziell behandelten ursprünglichen durchsichtigen Krystalle dürften übrigens auch gleicher Art sein wie diejenigen, welche Evans und Desch (Chem. News 71, 248 [1895]) beschrieben und analysiert haben, und betreffs deren sie u. a. angeben: „They were very regular in shape.“



$$\begin{aligned} M &= m\bar{P}\infty & T &= \infty\bar{P}\infty \\ u &= \infty Pm & o &= m\bar{P}\infty \\ b &= \infty P\infty & u &= \infty\bar{P}m \end{aligned}$$

³⁵⁾ Berl. klin. Wochenschr. 56, 249 [1919].

Da aber hiermit nicht gesagt ist, daß sie im regulären System krystallisieren, dürfte die Angabe in Gmelin-Krauts Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. II, Abt. 1 (aus dem Jahre 1906), „daß das bei Winterkälte entstehende Natriumbisulfid ($\text{NaHSO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$) reguläre Krystalle bilde“, einer Korrektur bedürfen.

Aus den krystallinen Krystallböden, aus welchen die schönen, glänzenden und gut ausgebildeten säulenförmigen Bisulfidkrystalle emporgewachsen waren, konnten andere gut ausgebildete kleinere, z. T. aber auch haselnußgroße Krystalle isoliert werden, die in der äußeren Form an Krystalle von Glaubersalz erinnerten und ebenfalls, wenn auch in geringerem Grade, zur Verwitterung geneigt waren.

Die Analyse ergab 26,1% Schwefelsäure (SO_3), 19,18% Natron (Na_2O) und 54,5% Wasser (H_2O). Glaubersalz enthält 24,8% Schwefelsäure (SO_3), 19,3% Natron (Na_2O) und 55,9% Wasser (H_2O).

Die im vorstehenden mitgeteilten Untersuchungen wurden von Herrn Reg.-Rat Prof. Dr. A. Goldberg angeregt und unter seiner Leitung im Laboratorium der Staatlichen Gewerbeakademie in Chemnitz durchgeführt.

[A. 73.]

Benzoesäure als Desinfektionsmittel.

Von Privatdozent Dr. H. P. KAUFMANN, Jena.

(Eingeg. 17./5. 1919.)

Bei Gelegenheit umfangreicher Versuche über die baktericide Wirkung der Benzoesäure, die am hygienischen Institut der Universität Jena ausgeführt wurden, und über die an anderer Stelle ausführlich berichtet werden soll, ließen sich einige Beobachtungen machen, die allgemeineres Interesse beanspruchen.

Desinfizierende Chemikalien verdanken ihre praktische Bedeutung einmal ihren entwicklungshemmenden Eigenschaften gegenüber Mikroorganismen; sie spielen infolgedessen in der Nahrungsmittelchemie eine gewisse Rolle. Dieser Anwendung ist allerdings früher vielfach widersprochen worden, und zwar von Seiten hervorragender Vertreter der Hygiene¹⁾, die die althergebrachten und hygienisch einwandfreien Methoden der Konservierung durch Hitze und Kälte oder durch die einfachen chemischen Hilfsmittel, wie Kochsalz, Zucker und Rauchgase, für fast durchweg ausreichend hielten. Die durch den Krieg geschaffene Notlage, besonders die durch den Mangel an Zucker in vielen Fällen erschwerte Konservierung, machte die restlose Aufrechterhaltung dieser Forderung jedoch unmöglich und zwang zu gewissen Konzessionen. Infolgedessen hat in letzter Zeit die Verwendung antiseptischer Chemikalien zur Konservierung von Nahrungsmitteln wieder größeren Umfang angenommen. Die Zahl derselben, die ohne Bedenken, allerdings bei Einhaltung bestimmter Vorschriften, angewandt werden darf, ist trotzdem gering. Unter ihnen gewinnt die Benzoesäure immer mehr an Bedeutung. Sie hat sich auch bei langandauerndem Genuß als unschädlich erwiesen und besitzt, bei bestimmten Lebensmitteln zugesetzt, eine ausgezeichnete konservierende Wirkung.

Neben der entwicklungshemmenden ist es die keimtötende Kraft gewisser desinfizierender Chemikalien, die sie praktisch verwendbar macht. Sie können dazu dienen, Bakterien, die den menschlichen Organismus befallen haben oder ihm gefährlich werden können, abzutöten, und erfordern somit die besondere Beachtung des Arztes und Chemikers bei der Bekämpfung von Krankheiten infektiösen Ursprungs. Über den Erfolg der Anwendung baktericider Mittel zu diesem Zweck besteht kein Zweifel. Ein großer Teil unserer modernen Heilmittel enthält desinfizierende Stoffe, die — äußerlich oder innerlich in geeigneter Form zur Therapie benutzt — als von vortrefflicher Wirkung sich erwiesen. Das gleiche gilt von ihrer Benutzung zu den prophylaktischen Maßnahmen der Hygiene. So sind auch die Benzoesäure und ihre Verbindungen therapeutisch vielfach zur Anwendung gekommen. Die freie Säure wird äußerlich in der Wundbehandlung wie Carbolsäure und Salicylsäure in 1%ig. alkoholisch-wässriger Lösung, ferner in Salben und in Form von Verbandstoffen, innerlich als erregendes oder expektorierendes Mittel in Pulvern oder subcutanen Injektionen verwendet. Von ihren zahlreichen Verbindungen seien nur erwähnt das Natriumsalz, das bei Phtisis, Gelenkrheumatismus usw. empfohlen, und das Ammoniumsalz, das bei Asthma, Gicht und Nephritis therapeutisch benutzt wurde.

¹⁾ Z. B. R. A bel, Handbuch der praktischen Hygiene 1913, Bd. I, S. 445.

Bei der Wichtigkeit der Benzoesäure zu den beiden erwähnten Zwecken, die in der Hauptsache ihre desinfizierende Wirkung ausnützen, sind Versuche in dieser Hinsicht von hohem Interesse. In bezug auf die bisher vorliegende Literatur verweise ich auf die Referate von K. B. Lehmann²⁾. Auf Anregung desselben hat D. Held³⁾ später durch Versuche mit verschiedenen Sporenarten unsere Kenntnisse über die desinfizierende Wirkung der Benzoesäure weiterhin bereichert. Meine Versuche beziehen sich einmal auf die entwicklungshemmende und keimtötende Kraft der Benzoesäure in wässrigen Lösungen bei Konzentrationen von 0,05—0,25%, dann aber besonders auf die gleichen Eigenschaften der mit Wasserdampf verflüchtigten Benzoesäure im Hinblick auf therapeutische Maßnahmen. Als Testbakterien dienten Diphtheriebacillen, Staphylokokken und Sporen des Bac. Hoffmann, einer Erdbacillenart.

Bei Ausführung eines Teiles dieser Desinfektionsversuche wurde die Benzoesäure in verschiedener Konzentration Nährflüssigkeiten mit oder ohne Bacillenkulturen zugesetzt. Es erwies sich nun als unbedingt notwendig — was in älteren Arbeiten oft nicht genügend berücksichtigt worden ist —, das Verhalten der Benzoesäure gegen die Bestandteile der Nährlösung zu untersuchen. Schon praktische Erfahrungen wiesen mit voller Klarheit auf diese Notwendigkeit hin. Es hat sich nämlich gezeigt, daß Benzoesäure saure und eiweißarme Substanzen, z. B. Citronensaft, ausgezeichnet konserviert, während ihre Wirkung in alkalischen und eiweißreichen Nahrungsmitteln, z. B. bei Hackfleisch, sehr unvollkommen ist. In diesen Fällen wird die geringe Menge der angewandten Benzoesäure ganz oder teilweise gebunden und damit der Desinfektionswirkung entzogen. Demgemäß muß auch bei Anwendung der verschiedenen Nährböden bei Desinfektionsversuchen die Menge der wirklich freien Benzoesäure bestimmt und bei der Beurteilung herangezogen werden.

Nährlösungen, die mit Natronlauge oder Soda neutralisiert oder alkalisch gemacht worden sind, sind bei vorliegenden Versuchen, wenn irgend möglich, auszuschließen. In ihnen wird die Benzoesäure als benzoesaures Natron teilweise gebunden, und man müßte die Menge der noch vorhandenen freien Säure bestimmen. Bei Bewertung der desinfizierenden Wirkung der betreffenden Lösung wäre jedoch zu berücksichtigen, daß auch dem benzoesauren Natron eine antiseptische Kraft eigen ist, die allerdings wesentlich geringer ist, als die der Benzoesäure. Aber auch bei Anwendung alkalifreier Nährböden kann eine Bindung eintreten, sofern bei ihrer Herstellung Eiweißstoffe benutzt wurden. Als Nährlösung für Staphylokokken und Erdsproten kam bei meinen Versuchen eine 3% ige Traubenzuckerbouillon zur Anwendung, hergestellt aus 10 T. Liebigextrakt, 10 T. Pepton und 30 T. Traubenzucker in 1000 T. dest. Wasser. Für Diphtheriebacillen erwies sich eine neutrale (gegen Lackmus) Traubenzuckerbouillon, die aus Pferdefleisch hergestellt wurde, als günstiger Nährboden. Zur Bestimmung der durch die Nährlösung gebundenen Benzoesäure wurden zunächst die verwandte Lösung der letzteren und die Nährlösung mit Natronlauge titriert und darauf gleiche Mengen zusammengegeben. Dabei ließ sich sofort eine Trübung beobachten, während nach einigen Stunden sich schwach gelb gefärbte Flocken absetzten. Nun wurde abfiltriert und in dem Filtrat durch Titration die nunmehr noch in der Lösung befindliche Benzoesäure bestimmt. Die Prüfung des Niederschlags ergab, daß dieser nicht auf einer Koagulation irgendwelcher Eiweißstoffe, hervorgerufen durch den Säurezusatz, beruht, sondern daß darin Benzoesäure vorhanden ist, die so aus der Lösung ausgefällt wird. Die gefundene geringe Menge derselben legt aber die Wahrscheinlichkeit nahe, daß ein großer Teil der gebundenen Benzoesäure in der Lösung verbleibt. Bei der Traubenzucker-Pepton-Fleischextrakt-Bouillon wurden 0,02%, bei der Traubenzucker-Pferdefleisch-Bouillon 0,01% Benzoesäure gebunden. Bei höheren Konzentrationen spielt dieser Fehler keine große Rolle, bei geringeren jedoch, z. B. bei 0,05 und 0,075% Benzoesäure, fällt er erheblich ins Gewicht. Die angewandte Konzentration mußte demnach einer Korrektur unterzogen werden, um die Beurteilung der Stärke der Entwicklungshemmung oder der Keimtötung jeweils einwandfrei zu ermöglichen. Die Versuche ergaben, daß auf Staphylokokken (*Staphylococcus aureus*) in Traubenzucker-Pepton-Liebigextrakt eine Konzentration von 0,03% Benzoesäure in 7 Tagen eine erkennbare Wirkung nicht hat. Bei 0,08% waren zur völligen Abtötung 5—6 Tage nötig, bei 0,18% 2 Tage. Eine Konzentration von 0,23% Benzoesäure hatte schon nach 24 Stunden völlige Sterilität zur Folge. Wesentlich empfindlicher sind Diphtheriebacillen in Traubenzucker-Pferdefleisch-

²⁾ Chem.-Ztg. 79, S. 949, [1908]; 140, S. 1297 und 142 1314. [1911].

³⁾ Diss. Würzburg 1915.