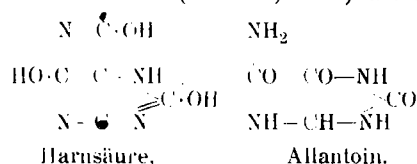


sekundären Umwandlungen verdanken. In freier Form hat man die genannten Purinbasen bei der Autolyse tierischer Organe, aber auch sonst in tierischen Geweben und Flüssigkeiten aufgefunden. Hypoxanthin und Xanthin werden im Organismus in Harnsäure verwandelt, die bei manchen Tieren (Mensch, Affe) als Endprodukt



des Nucleinsäurestoffwechsels erscheint, bei anderen aber noch einen Abbau zu Allantoin erfährt. Ein methyliertes Adenin findet sich unter den Extraktstoffen des Riesenkieselschwammes (Ackermann, Holtz und Reinwein<sup>36</sup>), 7-Methylguanin (Epiguanin) im menschlichen Harn (Krüger und Wulff). Methylierte Xanthine und zwar 1-Methylxanthin, 7-Methylxanthin (Heteroxanthin) und 1,7-Dimethylxanthin (Paraxanthin) sind aus menschlichem Harn isoliert worden, sie entstehen im Organismus durch teilweise Entmethylierung der in unseren Genußmitteln (Tee, Kakao, Kaffee) enthaltenen Alkaloide: Theophyllin (1,3-Dimethylxanthin), Theobromin (3,7-Dimethylxanthin) und Coffein (1,3,7-Trimethylxanthin).\*)

Aus der vorstehenden Übersicht, die übrigens auf Vollständigkeit — auch hinsichtlich der Fundstätten der angeführten Verbindungen — keinen Anspruch erheben will, geht hervor, daß die Zahl der bis jetzt isolierten tierischen Alkaloide im Vergleich zu der großen Fülle und Mannigfaltigkeit der Pflanzenbasen eine verhältnismäßig kleine ist, und daß insbesondere basische Substanzen von sehr kompliziertem Aufbau im Tierreich bisher nicht nachgewiesen wurden. Es ist aber daran zu

<sup>36</sup>) Ztschr. Biol. 82, 278 [1924].

\*) Siehe Nachtrag <sup>42</sup>).

erinnern, daß viele in der Tierwelt aufgefundene basische Verbindungen, weil sie meist nur in sehr kleiner Menge erhalten wurden, bezüglich der Konstitution noch nicht charakterisiert werden konnten und deshalb im vorstehenden eine Erwähnung nicht gefunden haben und daß wohl auch noch manche bisher unbekannte Base in tierischen Untersuchungsobjekten, namentlich bei wirbellosen Tieren, die in chemischer Beziehung den Pflanzen näher stehen als die Wirbeltiere<sup>35</sup>), festgestellt werden wird. [A. 39.]

#### Nachtrag.

Arbeiten, welche nach der Drucklegung des Manuskriptes erschienen sind, veranlassen den Verfasser zu folgenden Ergänzungen:

<sup>36</sup>). Die Wirkung des Peristaltikhormons ist nicht mit einer Cholinwirkung zu identifizieren; Zuelzer, Chem. Ztrbl. 1927 I, 1846.

<sup>37</sup>). In Schweineovarien wurden gefunden: Cholin,  $\gamma$ -Homocholin:  $\text{HO} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ , Neosin,  $\beta$ -Homobetain; Flößner, Ztschr. Biol. 86, 269 [1927]. — Über Vorkommen von  $\gamma$ -Butyrobetain im Reptilienmuskel (Python) siehe Keil, Linneweh, Poller, Ztschr. Biol. 86, 187 [1927]. — Aktinin (aus der Seerose) ist mit  $\gamma$ -Butyrobetain identisch, nicht, wie früher vermutet worden war, mit Stachydrin; Ackermann, Ztschr. Biol. 86, 199 [1927].

<sup>38</sup>). Über Spermidin,  $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ , siehe Chem. Ztrbl. 1927 I, 2722.

<sup>39</sup>). Ablehnung der Guanidinhypothese der Tetanie; Kuen, Biochem. Ztschr. 187, 283 [1927].

<sup>40</sup>). Thiasin (Ergothionein) ist identisch mit Sympetothion (aus Blut); Chem. Ztrbl. 1927 I, 3078.

<sup>41</sup>). Avertebrin ist wohl identisch mit Imidazoleucin (aus Schweineovarien); Flößner, a. a. O. — Über Histamin in alkoholischen Extrakten frischer Organe (Leber, Lunge) siehe Chem. Ztrbl. 1927 I, 2925.

<sup>42</sup>). Paraxanthin wurde neuerdings auch in Schweineovarien nachgewiesen, wo es vielleicht durch einen Methylierungsvorgang entsteht; Flößner, a. a. O.

<sup>35</sup>) Kutscher u. Ackermann, ebenda 84, 189 [1926].

## Über die bakterizide Wirkung der Chromisalze und ihre allgemeine Begründung.

Von S. HILPERT, L. PANETH und E. SCHLUMBERGER, Berlin

Aus den wissenschaftlichen Laboratorien der Königsberger Zellstoff-Fabriken und Chemische Werke Koholyt A.-G. sowie dem Biologischen Forschungsinstitut des Hauptverbandes deutscher Krankenkassen.

(Eingeg. 22. März 1927.)

Bei der Untersuchung der bakteriziden Eigenschaften des Chinons hat sich ergeben<sup>1)</sup>, daß die chemische Reaktion, welche der Gerbwirkung zugrunde liegt, bei dem bakteriziden Effekt in der gleichen Weise auftritt. Durch quantitative Bestimmung wurde festgestellt, daß in beiden Fällen die primären Aminogruppen des Proteins durch den Chinonring besetzt werden, und zwar unter Bildung von Verbindungen, welche dem Mono-Anilido-Chinon analog sind. Weiter hatte sich ein Unterschied zwischen Coli und Staphylococcen ergeben, indem die ersten relativ unempfindlich gegen Säuren und empfindlich gegen Chinon sind, während die Staphylococcen sich umgekehrt verhalten. Da nun die Säuren quellend wirken, das Chinon dagegen entquellend, so war anzunehmen, daß die spezifische Empfindlichkeit der Bakterien gegen diese Agenzien auf der Empfindlichkeit gegen Quellung und Entquellung beruht. Zum tieferen Verständnis dieses Gegensatzes erschien uns die Untersuchung anderer einfach gebauter Gerbstoffe notwendig. Wir wählten hierzu die Chromisalze. Über ihre bakteriziden Eigenschaften ist bisher noch nichts berichtet worden. Aus

der praktischen Gerberei ist nur bekannt, daß nach der Reaktion der Chromisalze mit der Haut freie Säure vorhanden ist, deren Neutralisation die Vorbedingung für die Herstellung guten Leders bildet.

#### Protokoll 1. Grünes $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4\text{H}_2\text{O}$ — Staphylococcen.

c	2	3	4	5	6	7	Phenol %		aq
							1	0,5	
Minuten:									
4	—	—	—	—	—	—	—	—	—
16	—	—	—	—	—	—	—	—	—
64	—	—	—	—	—	—	—	—	—
240	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Es war also nicht vorauszusagen, in welcher Richtung sich der desinfektorische Effekt bewegen würde. Trat die Säurewirkung in den Vordergrund, so mußte der Effekt bei Staphylococcen stärker sein als bei Coli. Auf der anderen Seite sind die Chromsalze sehr rasch wirkende Gerbstoffe und als solche dem Chinon ähnlich. In dieser Eigenschaft mußten sie hauptsächlich

<sup>1)</sup> Hilpert, Biochem. Ztschr. 166, 72 [1926].

auf die Coli wirken. Die ersten Untersuchungsergebnisse, die mit einem grünen basischen Salz von der empirischen Zusammensetzung  $\text{Cr} \cdot \text{OH} \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  erhalten wurden, sind in den Protokollen 1 und 2 wiedergegeben<sup>2)</sup>. Danach wurden die Staphylococcen im weiten Konzentrationsbereich bis zu ganz hohen Verdünnungen abgetötet. Da die tödliche Säurekonzentration etwa bei  $p_H = 3,5$  liegt, so muß es sich bei Lösungen unter 0,1% Chrom um einen anderen Effekt handeln, der mit der Reaktion des Salzes mit dem Protein in Verbindung steht.

Im völligen Gegensatz hierzu beschränkte sich die Wirkung bei Coli auf ein ganz enges Konzentrations-

**Protokoll 2.**  
Grünes  $\text{CrOH} \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  — Coli.

c	2	3	4	5	6	7	Phenol 0/0		aq
							1	0,5	
Minuten:									
4	+	+	—	+	+	+	+	+	
16	+	+	—	+	+	+	—	+	
64	+	+	—	+	+	+	—	+	
240	—	+	—	—	+	+	—	+	
1140	—	+	—	—	+	+	—	+	+

bereich, und zwar auf die verdünnten Lösungen um 0,01%. Sie verschwanden bei steigender Konzentration, um bei 1%iger Lösung in erheblich geringerer Intensität wiederzukehren. Da das gleiche Bild auch bei Anwendung anderer mineralsaurer Chromsalze immer wieder erhalten wurde, mußte ihm also eine allgemeinere Ursache zugrunde liegen.

Wir schlugen daher den gleichen Weg ein, der auch beim Chinon bereits zum Ziele geführt hatte, und untersuchten die Wirkung der Chromisalze auf Proteine.

Die Ergebnisse sind bereits in dieser Zeitschrift veröffentlicht worden<sup>3)</sup>. Es ergab sich, daß das Optimum der Gerbreaktion mit dem Minimum an Wasserstoffionen zusammenfällt, das bei den verschiedenen Chromsalzkonzentrationen ohne Niederschlagsbildung gerade erreichbar ist. Je saurer die Lösung wird, desto geringer wird auch der Gerbeeffekt, so daß also z. B. für eine Konzentration von 0,05% Chromisulfat die Ger-

<sup>2)</sup> Auf der Vertikalen ist die Einwirkungszeit in Minuten, auf der Horizontalen die Konzentration in negativen Potenzen von 10 angegeben.

<sup>3)</sup> Hilpert u. Schlumberger, Ztschr. angew. Chem. 1926, 677.

An derselben Stelle ist die Anschauung ausgesprochen, daß Eintritt und Geschwindigkeit dieser Reaktion von der chemisch gebundenen Wasserhülle abhängt, welche um die primäre Aminogruppe als Trägerin der Quellungsvorgänge im sauren Gebiet gelagert ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist danach am größten, wenn die Aminogruppe wasserfrei ist. Weiter ist dort angenommen, daß dieser Zustand beim isoelektrischen Punkt eintritt. Erfahrungsgemäß ist aber dieser Punkt von der Reinheit des Produkts in weitem Maße abhängig. Man kann auch als sicher annehmen, daß er nur eine von Zufälligkeiten abhängige Resultante der teilweise entgegengesetzten Eigenschaften darstellt, welche die im Proteinmolekül vereinigten Komponenten und Gruppen besitzen. Aus dem Verhalten von Gelatine und Hautpulver gegenüber Formaldehyd (vgl. Gerngroß u. Gorges, Collegium 1926, 402) folgt, daß zwar hier auch die Reaktionsgeschwindigkeit mit fallender Wasserstoffionenkonzentration zunimmt und das Maximum in der Nähe des Neutralpunktes erreicht. Danach würden erst hier die Aminogruppen wasserfrei werden. Das Verhalten der Gelatine gegenüber Formaldehyd, Chinon und Chromsalzen ist vollkommen analog, was mit der erwähnten primitiven Anschauung leicht erklärbar ist.

bung bei  $p_H = 3,0$  innerhalb von drei Stunden völlig aufhört, während die Reaktion zwischen  $p_H = 4$  und  $p_H = 5$  rasch zu Ende verläuft.

Damit waren die Verhältnisse bei der Gelatine und auch bei der tierischen Haut genügend bekannt, um Rückschlüsse auf die Bakterien zu ermöglichen. Bei der Übertragung der Ergebnisse sind also zwei Einflüsse voneinander zu trennen:

1. die unmittelbare Säurewirkung auf Bakterien selbst,
2. der Einfluß der Säurewirkung auf die Reaktion zwischen Bakterien und Chromisalzen.

Diese Trennung ist in vielen Fällen gelungen, trotzdem man nicht unmittelbar den Einfluß von reiner Säure auf die hydrolytisch gespaltenen Salze übertragen darf. Zum Vergleich seien zunächst zwei Protokolle (3 und 4) wiedergegeben, welche die Empfindlichkeit der Staphylococcen und Coli gegenüber verdünnter Schwefel-

**Protokoll 3.**  
Schwefelsäure — Staphylococcen.

c	$n/10$	$n/100$	$n/1000$	Phenol 0/0		aq
				1	0,5	
Minuten:						
4	—	—	+	+	+	
16	—	—	—	—	+	
64	—	—	—	—	+	+

säure verdeutlichen. Es geht daraus hervor, daß man bei Staphylococcen im Durchschnitt bis  $p_H = 3$ , bei Coli bis  $p_H = 2$  mit Säurewirkung zu rechnen hat, darüber hinaus jedoch mit der Wirkung des Chroms. Fernerhin spielen die Verschiedenheiten der Chromisalze eine gewisse Rolle. Wir verwendeten zunächst ein als Gerbstoff benutztes technisches Chromisulfat von der

**Protokoll 4.**  
Schwefelsäure — Coli.

c	$n/10$	$n/100$	$n/1000$	Phenol 0/0		aq
				1	0,5	
Minuten:						
4	—	+	+	+	+	
16	—	—	+	—	+	
64	—	—	+	—	+	+

Zusammensetzung  $\text{Cr} \cdot \text{OH} \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}^4$ , ferner den normalen Chromalaun  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ . Das erste Salz gehört der grünen, das letztere der violetten Reihe an. Beide sind in ihrer chemischen Konstitution verschieden, was sich sowohl bei der Gerbung wie auch bei der Desinfektion etwas bemerkbar macht. Wie allein aus der Bruttozusammensetzung hervorgeht, ist der Chromalaun an sich saurer als das grüne Sulfat, dessen Gerbintensität unter den sonst gleichen Bedingungen dem Chromalaun überlegen ist. Wir haben trotzdem mit beiden Salzen gearbeitet, um weniger von den Zufälligkeiten der chemischen Konstitution abhängig zu sein. Betrachtet man nun also die Wirkung des grünen Sulfats auf Staphylococcen (Protokoll 1), so liegt bei der Konzentration  $1:10^2$ , entsprechend einem  $p_H = 3$ , sicherlich noch die Säurewirkung vor. Bei  $1:10^3$ ,

<sup>4)</sup> Es handelt sich hier nicht um ein bestimmtes Hydrat, sondern nur um die Kennzeichnung des bei der technischen Herstellung erreichten Wassergehaltes.

entsprechend  $p_H = 3,5$  hört die reine Säurewirkung auf, so daß man von da an mit dem Einfluß des Chroms zu rechnen hat. Am klarsten unterscheidet man die verschiedenen Einwirkungen durch die Anwendung einer konstanten Konzentration von Chromisalz bei variablen  $p_H$ . Protokoll 5a zeigt dies zunächst bei Staphylococcen,

## Protokoll 5a.

Chromalaun (1 : 10<sup>4</sup>) — Staphylococcen.

p <sub>H</sub>							Phenol		aq
	3,45	4,11	4,29	4,46	4,79	5,86	<sup>0</sup> / <sub>0</sub>		
							1	0,5	
Minuten:									
4	—	—	+	—	—	—	—	—	—
16	—	—	—	—	—	—	—	—	—
64	—	—	—	—	—	—	—	—	+
240	—	—	—	—	—	—	—	—	—

und zwar für eine Lösung von 0,01% Chromalaun. Die schwache, bis  $p_H = 4$  auftretende Wirkung kann ganz sicherlich auf die Säure zurückgeführt werden. Bei  $p_H = 4,29$  tritt Reaktion mit dem Protein ein, die bei  $p_H = 4,46$  ein ausgesprochenes Maximum erreicht. Bei weiterer Annäherung an den Neutralpunkt verschwindet die Wirkung wieder vollständig.

Bei Coli lag das Maximum der Wirkung bei demselben  $p_H = 4,46$ . Infolge ihrer größeren Stabilität zeigen sich in dem hier untersuchten Bereich die Coli gegen Säure unempfindlich. (Vgl. Protokoll 5b.)

## Protokoll 5b.

Chromalaun (1 : 10<sup>4</sup>) — Coli.

$p_{\text{H}}$							Phenol		aq
	3,45	4,11	4,29	4,46	4,79	5,86	%		
							1	0,5	
Minuten:									
4	—	—	—	—	—	—	—	—	—
16	—	—	—	—	—	—	—	—	—
64	—	—	—	—	—	—	—	—	—
240	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Nunmehr ist aber auch die zunächst so überraschende Erscheinung erklärbar, daß bei variabler Konzentration des Chromisalzes die konzentrierteren Lösungen unwirksamer sind als die verdünnten.

In den Konzentrationen 1 : 10<sup>2</sup> bis 1 : 10<sup>3</sup> ist die reine Säurewirkung zur Abtötung noch nicht genügend, andererseits aber noch zu stark, um eine rasche Reaktion mit dem Protein zu gestatten. Diese beschränkt sich vielmehr auf das ganz enge Gebiet um die Konzentration 1 : 10<sup>4</sup>, wo die Wirkung außerordentlich stark ist, um dann infolge der zu groß werdenden Verdünnung

## Protokoll 6.

Violetter Chromalaun — Coli.

c	2	3	4	5	6	7	Phenol		aq
							%		
							1	0,5	
<hr/>									
Minuten:									
4	+	+	+	+	+	+	+	+	
16	+	+	+	+	+	+	—	+	
64	+	+	—	+	+	+	—	+	
240	+	+	—	—	+	+	—	+	

wieder zu verschwinden. Entsprechend der stärkeren Gerbwirkung des grünen Sulfats gegenüber dem Chromalaun ist auch die tödliche Wirkung bei optimalen  $p_H$  intensiver. (Vgl. Protokoll 2 und 6.)

In sehr klarer Weise treten Säure- und Gerbeffekt getrennt auf, wenn man Chromalaunlösung beim Ansetzen etwa eine Stunde auf höhere Temperatur, z. B. auf 80° erhitzt und dann rasch abkühlt. Die bei höherer Temperatur eingetretene Hydrolyse bleibt dann zunächst bestehen, indem die Acidität von  $p_H = 3$  auf  $p_H = 2$  steigt. Unter diesen Umständen tritt auch bei der Konzentration 1 : 10<sup>2</sup> ein desinfektorischer Effekt auf, hier reiner Säureeffekt, der dann wieder verschwindet, um beim Verdünnen als Proteinreaktion bei dem günstigen  $p_H$ -Wert wieder aufzutreten (Protokoll 7). Im übrigen

## Protokoll 7.

Grüner Chromalaun (aus violett, 1 Stunde 80°) — Coli.

c	2	3	4	5	6	Phenol		aq
						%		
						1	0.5	
Minuten:								
4	+	+	—	+	+	+	+	
16	+	+	—	+	+	—	+	
64	—	+	—	—	+	—	+	
240	—	—	—	—	+	—	+	

zeigt dieser Versuch, wie überaus vorsichtig man bei der Verwendung von Chromisalzungen sein muß, deren Eigenschaften weitgehend von der Vorgeschichte abhängig sind. Es hat längerer Versuchsreihen bedurft, bis wir diese Einflüsse erkannt haben und insbesondere auch die Notwendigkeit, diese Lösungen immer wieder durch  $p_H$ -Messungen zu kontrollieren, da die Chromlösungen nach dem Ansetzen lange Zeit inkonstant sind. Eine wirksame Pufferung ist infolge der sofort eintretenden Komplexsalzbildung unmöglich. In ungepufferten Chromisalzungen machen sich sogar kleine Mengen von Bakteriensuspensionen so stark bemerkbar, daß man auf sie Rücksicht nehmen muß. Leider ist es auch unmöglich, konzentriertere violette Chromlösungen abzustumpfen, bzw. zu puffern, da immer wieder Umwandlung der Modifikation eintritt.

So tritt z. B. durch Zufügung von Acetaten sofort die Bildung neuer Komplexe ein. Gerbintensität und desinfektorischer Effekt sind bedeutend herabgesetzt und stimmen mit denen der reinen Chromiacetate überein. Es handelt sich daher nicht um eine Pufferung der Sulfate, so daß ein Vergleich mit letzteren unzulässig ist. (Protokoll 8 und 9.) Der Parallelismus

## Protokoll 8.

Chromiacetat — Staphylococcen.

c	2	3	4	5	6	Phenol		aq
						o/o		
						1	0,5	
<hr/>								
Minuten:								
4	+	+	+	+	+	+	+	
16	—	+	—	+	+	—	+	
64	—	—	—	+	+	—	+	
240	—	—	—	+	+	—	+	
								+

zwischen Gerbung und Desinfektion zeigt sich aber auch hier.

Schwierig ist nur die Entscheidung bei Staphylococcen, ob hier der Gerbeffekt unmittelbar die tödliche Wirkung übt, wie es bei den Coli analog der Chinonwirkung anzunehmen ist, oder ob nicht doch eine indirekte Säurewirkung vorliegt, da, wie schon vorhin erwähnt, nach der Reaktion zwischen Chromisalz und tierischer Haut freie Säure vorhanden ist. Eines ist aber sicher, daß bei Staphylococcen und Coli es die

Reaktion mit dem Protein ist, welche die Abtötung herbeiführt, und fernerhin, daß die Proteine beider hierin nicht wesentlich verschieden sind. Ebenso besteht aber auch gleichzeitig Übereinstimmung mit tierischer Haut

**Protokoll 9.**  
Chromiacetat — Coli.

c	2	3	4	5	6	Phenol 0/0		aq
						1	0,5	
Minuten:								
4	+	+	+	+	+	+	+	
16	+	+	+	+	+	—	+	
64	+	+	+	+	+	—	+	
240	+	+	+	+	+	—	+	

und Gelatine. Berücksichtigt man noch, daß die Chromisalze auch nicht spurenweise lipoidlöslich sind, so scheiden die Lipide hier ebenso wie in der Chinonreihe sowohl für den Transport des Desinfiziens, wie auch für die Wirkung selbst aus. Auffallend ist der große desinfektorische Effekt der Chromisalze, sobald die günstigen Bedingungen vorhanden sind; er übertrifft den des Quecksilberchlorides bei weitem, wenn man in Betracht zieht, daß die Wirkung des letzteren in weiten Grenzen durch Schwefelwasserstoff wieder rückgängig gemacht werden kann.

Durch systematische Veränderung der Wachstumsbedingungen lassen sich auch die Eigenschaften der Bakterien gegenüber dem Chromisalz verändern. — Hierüber hat der eine von uns an anderer Stelle<sup>5)</sup> berichtet.

<sup>5)</sup> L. Paneth, Klin. Wchschr. 5, 35 [1926].

**Technische Bemerkungen.**

Zur Bestimmung der bakteriziden Wirkung wurde die Suspensionsmethode angewandt. Es wurden immer etwa die gleiche Menge aus 24stündigen Kulturen abgeschwemmter Keime (entsprechend etwa 1 Milliarde Keime pro Kubikzentimeter) der Chromsalzlösung zugesetzt und sofort umgeschüttelt. Abimpfung je einer Öse der Mischung in je 10 ccm Glycerinbouillon ( $p_H = 7,3$ ). Bebrütungszeit 24 Stunden und Kontrolle wesentlicher Versuchsreihen 9 Tage. (Die längere Bebrütung ergab nur in einem Falle ein vereinzelt Nachwachsen gegenüber dem Stand von 24 Stunden.) Eine Entwicklungshemmung durch die geringe Menge übertragenen Chromsalzes ist ausgeschlossen, da dies bei  $p_H = 7,3$  sofort ausgefällt und, wie aus den mitgeteilten Versuchen hervorgeht, sofort unwirksam wird. Man könnte weiter annehmen, daß das Chromsalz in der alkalischen Bouillon auf den gleichzeitig mit eingebrachten Bakterien niedergeschlagen werde und in dieser Form die Entwicklung hemme. Danach müßte diese Hemmung in allen Fällen eintreten, d. h. es wäre eine Differenzierung der einzelnen Salzlösungen höchstens nach der Konzentration möglich, und zwar umgekehrt, wie sie sich gezeigt hat. Man kann daher mit einer an Sicherheit grenzenden Wahrscheinlichkeit annehmen, daß es sich um Abtötung<sup>6)</sup> handelt, nicht nur um Entwicklungshemmung. — Im übrigen ist diese Frage für die Folgerungen dieser Arbeit nicht von grundlegender Bedeutung. Denn ob man das eine oder das andere annimmt, der Nachweis der reinen Proteinreaktion wird dadurch in keiner Weise berührt, ebenso wenig ihre charakteristische Abhängigkeit vom  $p_H$ -Wert.

[A. 43.]

<sup>6)</sup> In den Protokollen ist die Abtötung durch ein — (Minuszeichen), das Wachstum durch ein + (Pluszeichen) gekennzeichnet; die Konzentrationen (C) sind durch die negativen Exponenten der Zehnerpotenzen charakterisiert. Zum Beispiel bedeutet 3 eine Konzentration von  $1 : 10^3 = 10^{-3}$  d. h. eine 0,1%ige Lösung.

## Destillation des Benzolwaschöls im Vakuum.

Von Dr. F. Raschig.

Vorgetragen am 9. Juni 1927 auf der Zeche Consolidation in Gelsenkirchen anläßlich der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker zu Essen.

(Eingeg. am 15. Juni 1927.)

Am 27. März 1920 wurde ein deutsches Reichspatent Nr. 298 823 erteilt an Dr.-Ing. August Hartmann, „Verfahren zur Gewinnung der Benzolkohlenwasserstoffe des Kokereigases aus dem Waschöl“, in dessen Anspruch das Verfahren dadurch gekennzeichnet wurde, daß die Abtreibung des Waschöls ausschließlich mittels indirekten Dampfes betriebsüblicher Spannung unter Vakuum ausgeführt wird. Dieses Patent war schon am 14. November 1913 angemeldet, wurde dann über die Kriegsjahre vom Patentamt zurückgehalten und kam infolgedessen auch gar nicht zur öffentlichen Auslage, sondern wurde ohne eine solche direkt erteilt. Es enthält keine Beschreibung der nötigen Apparatur, sondern schützt nur das Prinzip der kontinuierlichen Vakuumdestillation von Benzolwaschöl und schildert die Vorteile einer solchen Destillation, bestehend in einer glatteren und vollkommeneren Trennung des Waschöls von den Benzolkohlenwasserstoffen, in Dampf- und Wasserersparnis usw. Ich hatte schon im Jahre 1914 durch die Walter Feld G. m. b. H. in Linz a. Rhn. eine Broschüre herausgegeben, in der ich, ohne an eine Patentierung zu denken, dieses Prinzip empfahl und eine ausführlich beschriebene und durch Zeichnungen unterstützte Apparatur dafür in Aussicht nahm. Die Kriegsverhältnisse verboten damals, daß die Öffentlichkeit dem Verfahren nähertrat; denn obwohl gerade damals sehr viele Neueinrichtungen zur Benzolgewinnung aus Kokereigas und

aus Leuchtgas geschaffen wurden, wurde dabei doch allgemein der Grundsatz befolgt und von den Behörden sogar vorgeschrieben, die alten bewährten Verfahren anzuwenden und sich nicht auf unsichere Experimente einzulassen.

Nach Bekanntwerden des obengenannten Patentessetzte ich mich mit dem Patentnehmer behufs gemeinsamer Ausnutzung des Patentess in Verbindung; dabei stellte sich aber heraus, daß der genannte Inhaber des Patentess, August Hartmann, nur eine vorgeschobene Person war und daß der wirkliche Erfinder und Inhaber des Patentess ein mir längst bekannter Fachgenosse war, nämlich Herr Dr. Edgar Erlenbach in Berlin. Wir konnten uns unschwer zur gemeinschaftlichen Ausnutzung zusammentun, und es wurden nunmehr neue Schritte unternommen, das Verfahren wirklich in die Technik einzuführen. Zunächst richtete ich im Gaswerk in Ludwigshafen a. Rhn. eine kleine derartige Anlage ein. Sie bewährte sich, und ich zeigte sie dem Inhaber der bekannten Firma Heinrich Koppers in Essen. Er erkannte sofort die Vorzüge dieses neuen Verfahrens an und entschloß sich, es bei einer größeren Anlage anzuwenden, die er gerade für das Gaswerk Duisburg in Auftrag hatte. Über beide Anlagen ist von mir in der Wochenschrift „Das Gas- und Wasserfach“, 1922 S. 655, und von Neumann in der Berg- und Hüttenmännischen Zeitschrift „Glückauf“, 1924