

## Zur Kenntnis der oligodynamischen Wirkung des Silbers\*)

Von Dozent Dr. HANS FROMHERZ und Dr. JOSEF HEISS

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität München

Eingeg. 1. Juni 1937

Die oligodynamische Wirkung von Schwermetallen, insbes. von Silber, äußert sich in einer bakterientötenden Kraft des Silbers in anscheinend verschwindender Konzentration. Nach der Entdeckung durch *v. Naegeli* im Jahre 1893 wurden umfangreiche Untersuchungen, hauptsächlich medizinischer und zahnmedizinischer Richtung, ausgeführt, um diese eigenartige Erscheinung zu erforschen. Neben der Deutung durch Strahlungswirkung und durch katalytische Kräfte hat sich immer mehr die Ansicht durchgesetzt, daß von einer bakterientötenden Wirkung des Silbers nur unter solchen Bedingungen die Rede sein kann, unter denen das Silber — zumindestens oberflächlich — in lösliche Verbindungen übergeht, die mit dem Eiweiß der Zelle reagieren.

so geschieht auch nach längerer Zeit überhaupt nichts (vgl. Abb. 1 oben). Legt man dagegen auf das eine Ende des Silberdrahtes etwas Silberchlorid auf (Abb. 1 unten links),

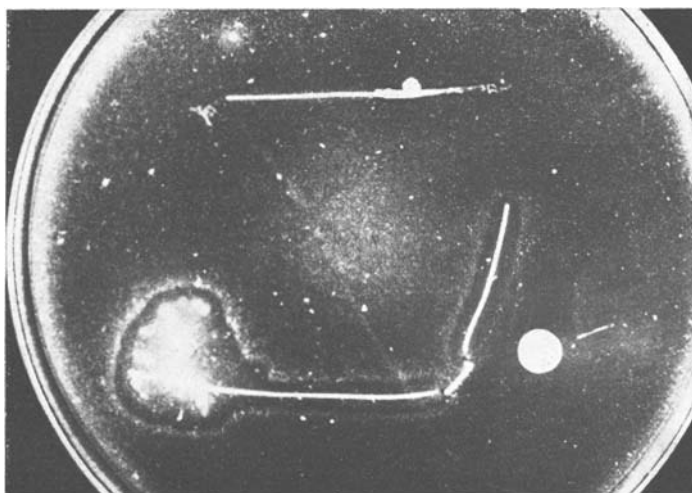


Abb. 1.

Neben verschiedenen leicht löslichen Silberverbindungen soll auch schwer löslichen Silberverbindungen, z. B. dem Silberoxyd und den Silberhalogeniden, oligodynamische Wirkung zukommen. Reines Silber soll dagegen inaktiv sein. Es wird aber aktiviert dadurch, daß man es an der Luft liegen läßt, durch die Flamme zieht, in Alkohol oder Äther legt, mit  $H_2O_2$  behandelt oder als Anode in  $NaCl$ -Lösung dem elektrischen Strom aussetzt.

Auf Grund dieser Erfahrungen hat *J. Heiß* vom Zahnärztlichen Institut in München zuerst allein<sup>1)</sup> und dann gemeinsam mit *H. Fromherz* den Versuch gemacht, dem Wesen der oligodynamischen Wirkung des Silbers näherzukommen durch geeignete Versuche, die unter einfachen und einwandfreien chemischen und physikalischen Bedingungen durchgeführt wurden. Über diese Versuche und die Schlüsse, die man daraus zu ziehen hat, sei in folgendem kurz berichtet.

Bringt man einen reinen, 0,5 mm starken Feinsilberdraht in eine Kultur von *Staphylococcus aureus*,

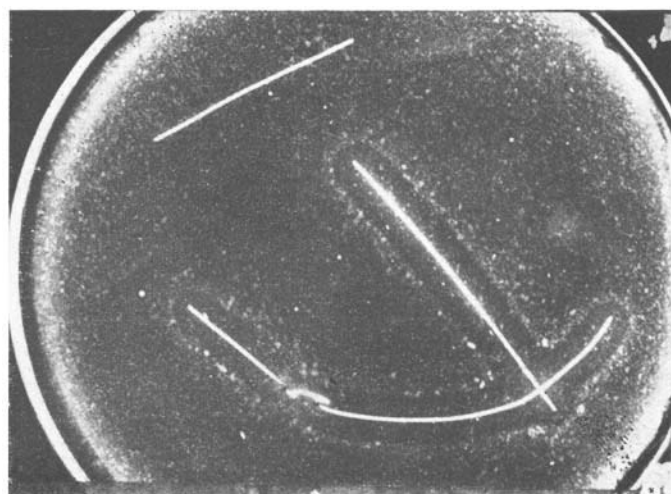


Abb. 2.

so entsteht um den Silberdraht herum ein steriler Hof. Diese bakterientötende Wirkung beschränkt sich nicht nur auf die unmittelbare Nachbarschaft des Silberchlorids, sondern ist in gleicher Weise an der Fortsetzung des Silberdrahtes zu erkennen, die durch eine aus dem Nährboden herausragende Schlinge bis zu einem gewissen Grade von

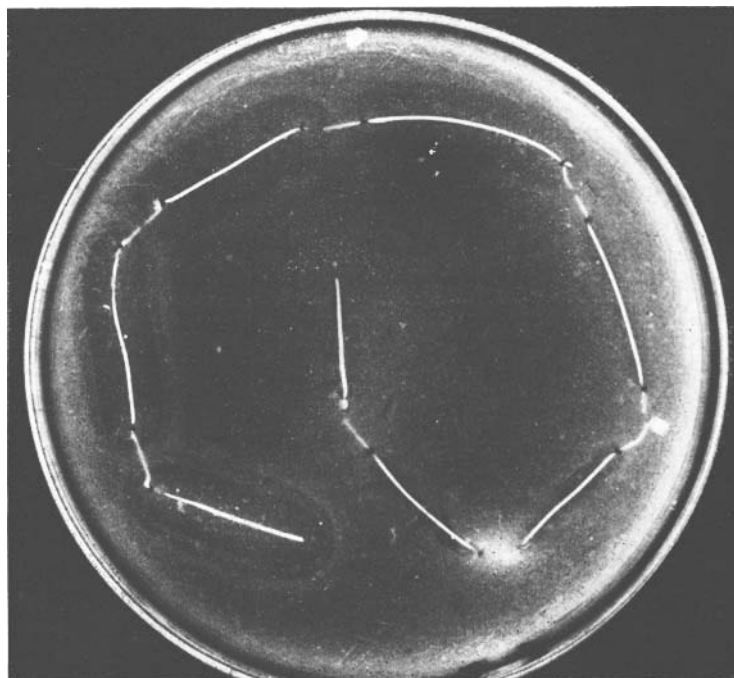


Abb. 3.

\*) Vorgetragen auf der Tagung der Deutschen Bunsengesellschaft in Graz im Mai 1937.

<sup>1)</sup> *J. Heiß*, *Biochem. Z.* **290**, 99 [1937].

dem Rest des übrigen Silberdrahtes getrennt ist (vgl. Abb. 1 unten).

Die gleiche Erscheinung sieht man noch einmal in Abb. 2, wo das eine Ende (unten links) elektrolytisch spurenweise mit Silberchlorid versehen wurde, dadurch, daß es als Anode in NaCl-Lösung 1 min einem Strom von 25 mA

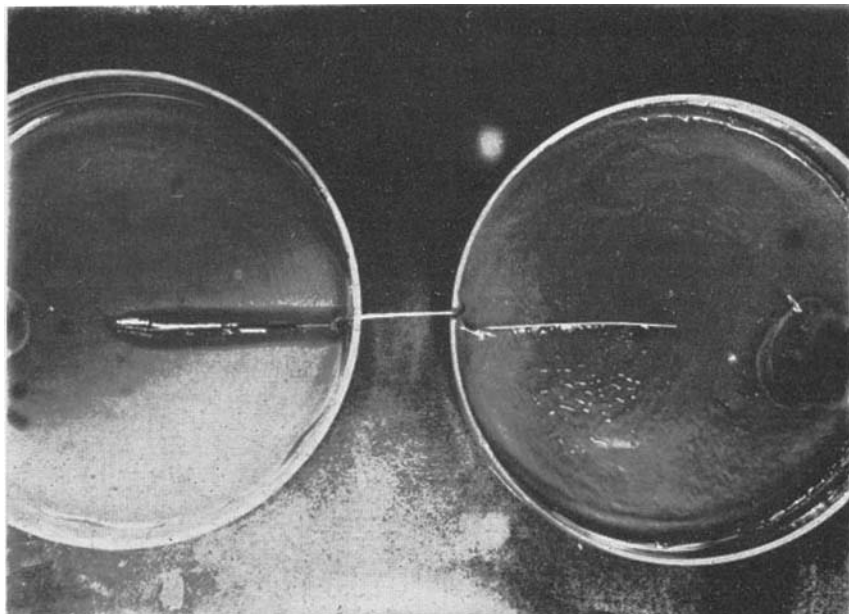


Abb. 4.

ausgesetzt war. Die Fortsetzung ist wiederum durch eine Drahtschlinge abgesetzt, und auf diese ist ein reiner Silberdraht einfach daraufgelegt. Das ganze System zeigt in gleicher Weise einen sterilen Hof, während ein reiner vollkommen von dem System abgetrennter, aber in gleichem Nährboden befindlicher Silberdraht (Abb. 2, oben) vollständig unwirksam geblieben ist.

Abbildung 3 soll die zeitliche Ausbildung des sterilen Hofes zeigen. Ein Silberdraht mit 7 aus dem Nährboden herausragenden Schlingen wurde wieder an einem Ende (unten links) elektrolytisch mit Silberchlorid belegt. Die Schlingen wurden der Reihe nach nach 10, 20, 40, 80 min, 6, 12 und 24 h durchgeschnitten, und zwar vom silberchloridfreien Ende her. Man sieht deutlich, daß die Größe der Höfe um die abgetrennten Silberstücke je nach der Zeit ihrer Verbindung mit dem mit Silberchlorid belegten Endstück verschieden groß ist, und zwar ist die erste Wirkung nach 20 min langem Kontakt mit dem mit AgCl behafteten Ende zu sehen.

Diese Versuche weisen auf eine ganz bestimmte Deutung der oligodynamischen Wirkung hin. An dem mit Silberchlorid infizierten Ende herrscht eine dem Löslichkeitsprodukt des Silberchlorids entsprechende Silberionenkonzentration. In der gesamten übrigen Umgebung des Silberdrahtes ist dagegen zu Beginn der Versuche die Silberionenkonzentration verschwindend klein. Infolgedessen besteht zwischen diesen Stellen eine Potentialdifferenz in Form einer Konzentrationskette, die sich dadurch auszugleichen sucht, daß von dem Silberdraht aus die Silberionen in Lösung gehen; an der Stelle, wo dagegen Silberchlorid vorhanden ist, wird wegen der hohen Silberionenkonzentration Silber abgeschieden.

Hiernach besteht also die oligodynamische Wirkung des Silbers in der Aussendung von Silberionen, die immer dann durch eine Art von Lokalströmen zustande kommt, wenn der Silberdraht oberflächlich mit irgendwelchen Silbersalzen verunreinigt ist. Eine solche Verunreinigung kann man nicht nur wie in den oben beschriebenen Versuchen durch Silberchlorid, sondern auch durch oberflächliche Oxydation des Silbers durch Liegenlassen an der Luft oder durch Oxydation mit  $H_2O_2$  oder durch Einlegen in Äther (Peroxydwirkung!) erreichen. Die Ermüdung der oligodynamischen Wirkung des Silbers ist darauf zurückzuführen, daß im Laufe der Zeit diese Verunreinigungen nach entsprechender Aussendung von Silberionen verbraucht sind.

Diese Auffassung vom Mechanismus der oligodynamischen Wirkung des Silbers wurde durch folgende entscheidende Experimente erhärtet. Während bisher die Versuche nur in einer Schale ausgeführt wurden, wo durch den Nährboden automatisch eine Schließung der Lokalstromkreise erreicht wird, reicht in einer neuen Anordnung der Silberdraht mit seinen beiden Enden in zwei vollständig getrennte, isolierte, aber sonst gleiche Kulturen hinein. Das eine Ende (Abb. 4, links) ist wieder elektrolytisch mit AgCl belegt. Bei dieser Anordnung können zwar in der ersten Schale wie bisher durch Ausbildung von Lokalströmen Silberionen vom ganzen Drahtstück in der Schale ausgehen, aber da sich über das Drahtstück in der zweiten Schale offensichtlich kein Stromkreis ausbilden kann, müßte dasselbe Drahtstück in der

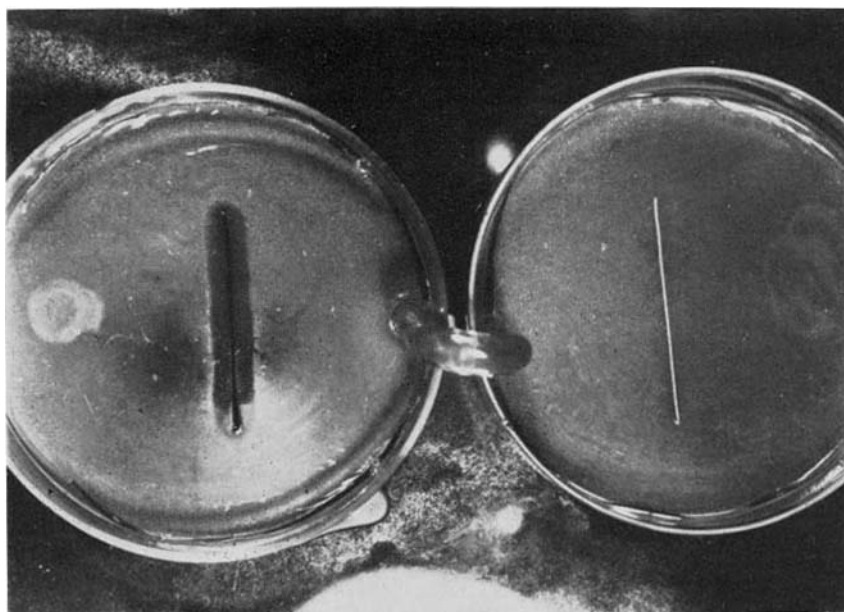


Abb. 5.

ersten Schale oligodynamische Wirkung, in der zweiten aber keine haben. Und das ist auch der Fall (Abb. 4).

Eine eigentlich triviale Kontrollanordnung in der nächsten Figur (Abb. 5) soll zeigen, daß in der zweiten Schale auch keine Wirkung auftritt, wenn man die Verbindung der beiden Schalen durch eine Agar-Agar-Brücke herstellt, aber keine Silberdrahtverbindung hat. Auch

hier ist kein geschlossener Stromkreis vorhanden (mit AgCl infiziert ist der Draht der linken Schale).

Schließt man aber einen Stromkreis dadurch daß man neben der Silberdrahtverbindung (links mit AgCl infiziert) noch eine Agar-Agar-Brücke zwischen die Schalen legt (Abb. 6), so ist eine reine Konzentrationskette hergestellt, und es werden auch am Silberdrahtstück in der zweiten Schale (rechts) Ag-Ionen ausgesendet, und ein steriler Hof tritt auf. Damit ist der Mechanismus der Oligodynamie: Ag-Ionenwirkung über eine elektrische Konzentrationskette, bewiesen.

Die Frage nach der kleinsten Konzentration, in der die Ag-Ionen noch oligodynamisch wirken, läßt sich durch eine Potentialmessung dieser Konzentrationskette beantworten. Das Potential beträgt zu Beginn des Versuches 135–145 mV und sinkt naturgemäß, wenn der Stromkreis für einige Zeit geschlossen wird. An dem Zeitversuch der Abb. 3 konnte gezeigt werden, daß nach einer Einwirkung von 20 min die ersten Anzeichen einer oligodynamischen Wirkung sichtbar werden. Nach 20 min Stromdurchgang ist das Potential der Konzentrationsketten etwa 120 mV. Aus dem Löslichkeitsprodukt für AgCl, der NaCl-Konzentration in dem Nährboden ( $10^{-10}$ ) und aus dieser Potentialdifferenz errechnet sich überschlagsmäßig eine Konzentration von  $2-3 \cdot 10^{-11}$  Mol/l an Ag-Ionen als Schwellenwert für die oligodynamische Wirkung.

Aus diesem kleinen Wert ist es ohne weiteres verständlich, daß praktisch alle schwerlöslichen Silbersalze, selbst AgJ, noch oligodynamisch wirksam sind; die Löslichkeitsprodukte sind nämlich größenordnungsmäßig für:

$\text{Ag} \cdot \text{OH}'$	$10^{-8}$
$\text{Ag} \cdot \text{Cl}'$	$10^{-10}$
$\text{Ag} \cdot \text{Br}'$	$10^{-13}$
$\text{Ag} \cdot \text{J}'$	$10^{-16}$

das heißt, die Ag-Ionen-Konzentration ist in gesättigten wässrigen Lösungen dieser schwerlöslichen Silbersalze immer noch größer als der Schwellenwert. Nur die Ag-Konzentration des  $\text{Ag}_2\text{S}$  mit seinem Löslichkeitsprodukt

von  $\text{Ag}^2 \cdot \text{S}'' = 10^{-51}$  muß auch im günstigsten Falle unterhalb des Schwellenwerts zu liegen kommen. Und das ist auch tatsächlich der Fall: Weder für sich allein noch durch Belegen eines Ag-Drahtes mit  $\text{Ag}_2\text{S}$  gibt  $\text{Ag}_2\text{S}$  oligodynamische Effekte; vielmehr kann man sogar einen nicht ganz gereinigten, daher oligodynamisch wirksamen

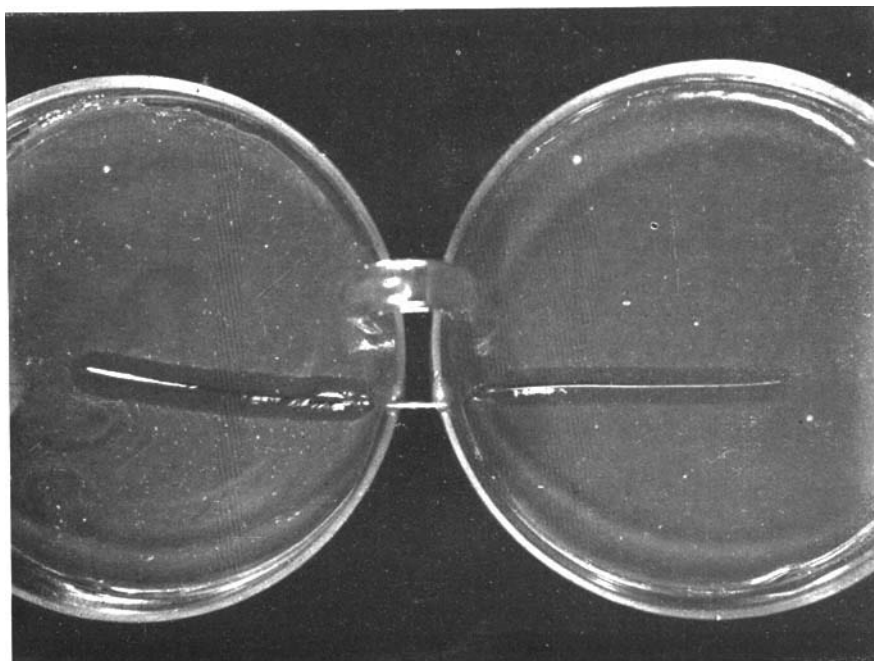


Abb 6.

Ag-Draht durch Einlegen in  $\text{H}_2\text{S}$ -Wasser vollständig inaktivieren, bis der Schwefel sich wieder an der Luft oxydiert hat.

### Zusammenfassung

Durch unsere Versuche ist also gezeigt, daß die oligodynamische Wirkung des Silbers von Silberionen in einer Konzentration über  $2 \cdot 10^{-11}$  Mol/l herrührt, die unmittelbar aus Silberverbindungen stammen oder über Lokalströme in Konzentrationsketten an oberflächlich oxydierten oder sonst verunreinigten Silberstücken ausgesandt werden. Alle unter einwandfreien Bedingungen beobachteten Erscheinungen der Oligodynamie lassen sich hiermit erklären. [A. 73.]

## Leinöl und Leinölmischungen als Schutzmittel für Natursteine\*)

Von Dr. K. ZAHN, Regensburg, und Dr.-Ing. F. DREXLER, Ludwigshafen (Rhein)

Eingeg. 26. Juni 1936

Die Verwitterung der Natursteine, insbes. der Sandsteine, außerordentlich verstärkt durch rein chemische Einflüsse seit Einführung der Kohlenfeuerung, verlangt dringend nach Abhilfe. Man ist daher seit Jahrzehnten bemüht, die Zerstörungserscheinungen aufzuklären, um ihnen wirksam entgegenzutreten zu können. Da sich die Angriffe vor allem an reich gegliederten Fassaden auswirken, haben leider künstlerisch und kunstgeschichtlich wertvollste sakrale und profane Baudenkmäler besonders beklagenswerte Zerstörungen aufzuweisen. Es seien zunächst hier einige Verwitterungs-

\*) Vorgetragen in der Fachgruppe für Baustoff- und Silicatchemie auf der 49. Hauptversammlung des VDCh. in München am 9. Juli 1936. Das Erscheinen dieser Arbeit hat sich aus verschiedenen Ursachen verzögert, auf welche die Redaktion ohne Einfluß war.

vorgänge und -zustände am Regensburger Dom angeführt, dann werden die Tränkungsversuche mit Schutzmitteln geschildert.

1. Mehligte Verwitterung bildet im trockenen Zustande runzelige, oft ziemlich dicke, meist schmutzgraue Krusten auf der Gesteinsaußenfläche. Sie bestehen in einer Mischung von vorwiegend Sulfaten neben Carbonaten, Chloriden usw. von Magnesium, Calcium, Aluminium, Eisen, Alkali, ferner Kieselsäure, vermischt mit Staub und Ruß. Sie entstehen durch Herauswandern und Absetzen gelöster Salze aus dem Steininnern. Diese Salze bilden sich ihrerseits wieder durch Auflösen von Binde- und Porenzement bzw. durch Zersetzung von einzelnen Gesteinsbestandteilen, wie Glaukonit und Pyrit, in Wasser und darin aufgenommenen