

Zur geschichtlichen Entwicklung

Die Kohlensäureanhydratase ist das erste Zn-haltige Protein, das bekannt geworden ist (vgl. Tab. 2, s. S. 257).

Vor 25 Jahren bemerkte *O. M. Henriques*¹⁰⁷⁾, daß CO_2 sich aus Hämoglobin-haltigen Lösungen schneller als aus Serum abpumpen läßt und vermutete eine reversible Reaktion zwischen Hämoglobin und CO_2 (1928). *Hawkins* und *van Slyke*¹⁰⁸⁾ glaubten 1930 irrtümlich, einen Katalysator der Ionisation der Kohlensäure (Gl. alI) verantwortlich machen zu sollen. *Dirken* und *Mook*¹⁰⁹⁾ wiesen 1930–31 diese Annahme im Hinblick auf Berechnungen *Faurholts*¹¹⁰⁾ (1924–25) zurück. Sie vermuteten erstmalig, wie kurz nach ihnen auch *Stadie* und *O'Brien*¹¹¹⁾ (1931), daß die Hydratisierung des CO_2 (Gl. alI) der katalysierte Vorgang sei; allerdings sollte Hämoglobin die Fermentwirkung besitzen. *Brinkman* und *Margarita*¹¹²⁾ zeigten 1931 endgültig, daß die Reaktion $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ (alI) fermentativ beschleunigt wurde. Kurz darauf konnten sie mit *Meldrum* und *Roughton*¹¹³⁾ und unabhängig von ihnen auch *Stadie* und *O'Brien*¹¹⁴⁾ 1932/33 das wirksame Prinzip vom Hämoglobin trennen. Sie benannten das neue Ferment „carbonic anhydrase“, ein Name, der seit *Leiner*¹¹⁵⁾ 1941 im deutschen Schrifttum durch „Kohlensäureanhydratase“ ersetzt wurde.

Das Vorkommen der Kohlensäureanhydratase in der Magenwand wurde von *Berend*¹¹⁶⁾ 1937 entdeckt, von *Davenport* und Mitarbeitern¹¹⁷⁾ 1938 bestätigt und in Zusammenhang mit der Säureproduktion des Magens gebracht. Eine Beteiligung der Kohlensäureanhydratase an der Nierenfunktion vermuteten ebenfalls *Davenport* und Mitarbeiter¹¹⁸⁾ 1941. Das Vorkommen dort wurde von *Ashby*¹¹⁹⁾ bestätigt (1943), der auch Angaben von *van Goor*¹²⁰⁾ (1934–1940) über das Vorkommen im Zentralnervensystem verifizieren konnte.

Mit dem Kohlensäureanhydratase-Gehalt der Augen hatten sich vor allem *Leiner*¹²¹⁾ seit 1937, später auch *Bakker*¹²²⁾ (1939) und *van Goor*¹²³⁾ (1940) befaßt.

Das Auftreten der Kohlensäureanhydratase bei niederen Tieren hatten schon 1933 *Brinkman* und *van Goor*¹²⁴⁾ entdeckt.

¹⁰⁷⁾ *O. M. Henriques*, Biochem. Z. 200, 1 [1928].

¹⁰⁸⁾ *J. A. Hawkins* u. *D. D. van Slyke*, J. biol. Chemistry 87, 265 [1930].

¹⁰⁹⁾ *M. N. J. Dirken* u. *H. W. Mook*, J. Physiology 70, 373 [1930]; 73, 349 [1931].

¹¹⁰⁾ *C. Faurholt*, J. Chim. physique 21, 400 [1924]; 22, 1 [1925].

¹¹¹⁾ *W. C. Stadie* u. *H. O'Brien*, Biochem. Z. 237, 290 [1931].

¹¹²⁾ *R. Brinkman* u. *R. Margaria*, J. Physiology 72, 6 P [1931].

¹¹³⁾ *R. Brinkman*, *R. Margaria*, *N. U. Meldrum* u. *F. J. W. Roughton*, J. Physiology 75, 3 P [1932].

¹¹⁴⁾ *W. C. Stadie* u. *H. O'Brien*, J. biol. Chemistry 103, 521 [1933].

¹¹⁵⁾ *M. Leiner* u. *G. Leiner*, Biol. Zbl. 60, 449 [1940].

¹¹⁶⁾ *M. Berend*, Ber. ges. Physiol. 105, 488 [1938]. Magyar Orvosi Arch. 38, 232 [1937].

¹¹⁷⁾ *H. W. Davenport* u. *R. B. Fisher*, J. Physiology 94, 16 P [1938].

¹¹⁸⁾ *H. W. Davenport* u. *A. E. Wilhelm*, Proc. Soc. exp. Biol. Med. 48, 53 [1941].

¹¹⁹⁾ *W. Ashby*, J. biol. Chemistry 151, 521 [1943].

¹²⁰⁾ *H. van Goor*, Enzymologia 8, 113 [1940].

¹²¹⁾ *M. Leiner*, Z. vergleich. Physiol. 26, 416 [1939].

¹²²⁾ *A. Bakker*, Graefes Arch. Ophthalmol. 140, 543 [1939].

¹²³⁾ *H. van Goor*, Acta brevia neerl. Physiol., Pharmacol., Microbiol. 10, 37 [1940].

¹²⁴⁾ *R. Brinkman* u. *H. van Goor*¹²⁰⁾.

Der Zn-Gehalt tierischer Kohlensäureanhydratase wurde von *Keilin* und *Mann*¹²⁵⁾ 1939–40 gefunden, die auch erstmalig weitestgehend gereinigtes Ferment in der Hand hatten.

1936 hatte *Burr*¹²⁶⁾ ein Kohlensäureanhydratase-wirksames Ferment in Pflanzen als Voraussetzung für die Assimilation gefordert. Der Nachweis gelang *Neish*¹²⁷⁾ 1939, wenn dieser es auch noch fälschlich in den Chloroplasten lokalisierte. Erst 1946 konnten *Day* und *Franklin*¹²⁸⁾ pflanzliche Kohlensäureanhydratase darstellen. *Bradfield*¹²⁹⁾ konnte 1947 mit der Cystein-Technik eine weite Verbreitung bei Pflanzen nachweisen. Dies wurde 1950 durch *Waygood* und Mitarbeiter¹³⁰⁾ ergänzt.

Die spezifische Hemmwirkung der Sulfonamide fanden 1940 *Mann* und *Keilin*¹³¹⁾. Die neuesten hochwirksamen Inhibitoren dieser Gruppe stammen von *Roblin*, *Miller* und Mitarbeiter¹³²⁾ (1950). Erst damit konnten 1952 *Janowitz* und Mitarbeiter¹³³⁾ endgültig die Hemmung der Säureproduktion des Magens, *Birnbaum* und Mitarbeiter¹³⁴⁾ 1952 die Hemmung der Carbonat-Bildung im Pankreas, 1953 *Gasch* und *Krück*¹³⁵⁾ die Diuresehemmung in der Niere und *Skinazi*¹³⁶⁾ die Hemmung der Gasproduktion der Schwimmblasen nachweisen.

Die antikonulsive Wirkung (Hemmung von Krämpfen) intraperitoneal gegebener Kohlensäureanhydratase wurde 1953 von *Keller* gefunden¹³⁷⁾.

Nachtrag bei der Korrektur: Im Durchströmungsversuch an der lebenden Niere hatte schon 1942 *R. Höber* eine Alkalisierung nach Sulfonamid-Gabe gefunden¹³⁸⁾. — Neuerdings konnte ein Zusammenhang zwischen dem Vorkommen von Kohlensäureanhydratase in der Uterusschleimhaut des Kaninchens und frühen Stadien der Embryonalentwicklung wahrscheinlich gemacht werden¹³⁸⁾.

Meinem Mitarbeiter Dr. G. Bratfisch habe ich für experimentelle Unterstützung und Hilfe bei der Literatursammlung zu danken.

Eingeg. am 14. September 1953 [A 554]

¹²⁵⁾ *D. Keilin* u. *T. Mann*, Nature [London] 144, 442 [1939]; Biochem. J. 34, 1163 [1940].

¹²⁶⁾ *G. O. Burr*, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. B. 120, 42 [1936].

¹²⁷⁾ *A. C. Neish*, Biochemic. J. 33, 300 [1939].

¹²⁸⁾ *R. Day* u. *J. Franklin*, Science [New York] 104, 363 [1946].

¹²⁹⁾ *I. R. G. Bradfield*, Nature [London] 159, 467 [1947].

¹³⁰⁾ *E. R. Waygood* u. *K. A. Clandenning*, Clin. J. Research 28C, 673–89 [1950].

¹³¹⁾ *T. Mann* u. *D. Keilin*, Nature [London] 146, 164 [1940].

¹³²⁾ *R. O. Roblin* u. *J. W. Clapp*, J. Amer. Chem. Soc. 72, 4890–92 [1950]. *W. H. Miller*, *A. M. Dessert*, J. Amer. Chem. Soc. 72, 4890–92 [1950]. *W. H. Miller*, *A. M. Dessert* u. *R. O. Roblin*, J. Amer. Chem. Soc. 72, 4893–96 [1950].

¹³³⁾ *H. D. Janowitz*, *H. Colcher* u. *F. Hollander*, Amer. J. Physiol. 171, 325–330 [1952].

¹³⁴⁾ *D. Birnbaum* u. *F. Hollander*, Proc. Soc. exp. Biol. Med. 81, 23–24 [1952].

¹³⁵⁾ *J. Gasch* u. *F. Krück*, Klin. Wschr. 31, 285 [1953].

¹³⁶⁾ *H. Keller*, Klin. Wschr. 31, 617 [1953].

¹³⁷⁾ *R. Höber*, Proc. Soc. exper. Biol. Med. 49, 87 [1942].

¹³⁸⁾ *C. Lutwak-Mann* u. *U. H. Laser*, Nature [London] 173, 268–69 [1954].

Zuschriften

Ölspaltung durch kurze Lichtbögen¹⁾

Von Prof. Dr. H. KROEPELIN und Dr. P. KLENZ

Aus dem Institut für Chemische Technologie der T. H. Braunschweig

Über die Zersetzung von flüssigen Kohlenwasserstoffen durch den elektrischen Lichtbogen findet man in der wissenschaftlichen Literatur nur wenig Angaben²⁾. Die Patentliteratur befaßt sich überwiegend mit der Gewinnung von Ruß auf diesem Wege; die Entstehung von Acetylen wird an mehreren Stellen erwähnt, jedoch ohne nähere Angaben. Daher wurde ein solches Verfahren näher untersucht³⁾. Die Schwierigkeiten, die das Aufrechterhalten bzw. ständige Wiederzünden eines Lichtbogens in einer Flüssigkeit macht, wurden durch eine besondere Anordnung umgangen.

Apparatur. Auf einen Rost aus harten Homogenkohlen wurden runde Körner aus Kohle oder Graphit gelegt. Der Rost bildete den Boden eines Kastens aus isolierendem Material, dessen Wände das Herunterfallen der Körner verhindern. Dann werden

Rost und Körner einige Zentimeter hoch mit Flüssigkeit (z. B. Kogasin, Benzol u. a.) bedeckt und an die Roststäbe eine Gleich- oder Wechselspannung gelegt, derart, daß je zwei benachbarte Stäbe auf verschiedenen Potential liegen.

Da die Kohlekörper die Stäbe nur in einer sehr kleinen Fläche berühren und diese Stelle gleichzeitig einen gewissen Übergangswiderstand bildet, wird hier eine große Joulesche Wärme in einem kleinen Volumen entwickelt. Dadurch verdampft anscheinend etwas Flüssigkeit, das Kohlekörnchen wird unter Bildung eines sehr kleinen Lichtbogens (bzw. zweier Lichtbögen) etwas vom Rost abgehoben, der Bogen verdampft eine etwas größere Menge Öl unter gleichzeitiger Zersetzung, die Gasblase schleudert das Kohlekörnchen heftig fort, und der Lichtbogen reißt ab. Liegen die Roststäbe z. B. an einer Phase des 220 V-Wechselstrom-Netzes bzw. am Nulleiter, so brennt der Lichtbogen ca. 6 Millisekunden, wobei die Stromstärke über 30 Amp erreicht. Wir haben zur Stabilisierung einen geringen Vorwiderstand von ein bis einigen Ohm vorgeschaltet, jedoch ist das nicht notwendig⁴⁾.

Die Zusammensetzung des Spaltgases ist bei Gleich- und Wechselstrombetrieb praktisch die gleiche. Sie hängt auch nur wenig von der Art der gespaltenen Kohlenwasserstoffe ab. Ein typisches Spaltgas enthält rd. 50 Vol% Wasserstoff, 5 % Methan

¹⁾ Inhaltlich vorgetragen in der Sitzung der Braunschweig. Wissenschaftl. Gesellschaft am 16. Dezember 1953.

²⁾ Z. B. F. Fischer, K. Peters u. K. Winzer, Brennstoff-Chem. 16, 421 [1935]. A. Maillard u. Cibaaff, 11^o Congr. mondial petrole 2. Sect. 2, 713/16 [1937] Chem. Abstr. 1939, 355.

³⁾ Dissertation P. Klenz, Braunschweig 1953.

⁴⁾ Tatarinow, Russ. Pat. 40352; Chem. Zbl. 1935, II, 35801.

und Homologe, 11 % Äthylen, 5 % Propylen + Butylen und 29 % Acetylen und Homologe. Die pro 1 kWh gebildete Spaltgasmenge hängt von den Betriebsbedingungen ab und liegt in der Größe von 200 l.

Neben dem Gas wird Ruß gebildet, dessen Menge sehr stark von Molekülgröße und Konstitution des gespaltenen Öles abhängt. Cyclohexan bildet 9 g, Benzol 160 g Ruß pro kWh. Der Ruß besteht vorwiegend aus kleinen Blättchen, die im Elektronenmikroskop z. T. durchscheinend sind. Die Flüssigkeit wird auffallend wenig verändert: die Jodzahl z. B. steigt nur unbedeutend, die Siedekurve bleibt fast unverändert, ebenso das UV-Absorptionsspektrum. Anscheinend wird jede Molekül, die in die Entladungsbahn kommt, vollständig gespalten, während alle anderen nicht verändert werden.

Ein schwerer Topprückstand (spez. Gew. 0,92 kg/l, Siedepunkt + 31 °C) ließ sich ohne Schwierigkeiten spalten. Spaltet man nicht Kohlenwasserstoffe, sondern Alkohole oder Ketone, so ändert sich die Gaszusammensetzung ganz erheblich. Acetylen

und Olefine gehen stark zurück, dafür bilden sich erhebliche Mengen Kohlenoxyd. Ruß wird nur ganz wenig gebildet. Läßt man während der Zersetzung von Kohlenwasserstoffen Stickstoff durch den Rost perlen, so bildet sich Cyanwasserstoff. Bei der Spaltung von Anilin finden sich im Spaltgas ca. 15 Vol.-% Cyanwasserstoff. Der Gehalt an Olefinen ist — wie bei anderen Aromaten — gering.

Schweißversuche mit dem Spaltgas zeigten, daß sich bei richtiger Einstellung des Brenners (Düse, Sauerstoff-Druck) einwandfreie Schweißnähte erzielen lassen. Die Schweißflamme weicht wegen des hohen Wasserstoffgehaltes des Gases naturgemäß in Form und Aussehen von der Acetylenflamme ab. Ein kleines Spaltgerät in den Abmessungen von ca. $16 \times 16 \text{ cm}^2$ Rostfläche kann 2 Schweißflammen versorgen.

Die Ausführung der Arbeit wurde ermöglicht durch ständige Unterstützung seitens Dir. Dr. U. Hoffmann (Degussa-Frankfurt/M.).

Eingegangen am 26. März 1954 [Z 104]

Versammlungsberichte

Internationale Konferenz über Photographie und ihre Anwendung

London 19.—25. September 1958

P. DAVIES, Harrow (England): *Gelatine in photographischen Silberbromatkörnern.*

Untersucht wurde die Frage, ob bei der Fällung von Silberbromid in Gelatine-Lösung im Innern der Körner Gelatine eingeschlossen wird. Eine besondere Technik zum Nachweis wurde entwickelt, die auf dem Vergleich von Silberbromid, das in Anwesenheit von Gelatine gefällt wurde, mit solchem, dem erst nach der Fällung Gelatine zugesetzt wurde, beruht. An der Oberfläche haftende Gelatine wurde durch eine Behandlung mit Hypobromit entfernt. Die Silberbromid-Körner wurden in Natriumthiosulfat-Lösung aufgelöst und der Gelatinegehalt durch eine abgeänderte Zsigmondy Goldnummer Methode bestimmt. Es wurde keinerlei Gelatine in den Silberbromid-Körnern gefunden, obwohl mit der Methode noch 0,5 µg pro g AgBr nachgewiesen werden könnten; d. h. eine Gelatinemolekül auf sechs Silberbromid-Körner.

H. CHATEAU und **J. POURADIER**, Vincennes: *Ein Beitrag zur Untersuchung der Fällungen von gemischten Silberhalogeniden.*

Eine photographische Emulsion wird gewöhnlich dadurch erzeugt, daß eine Lösung von Silbernitrat in die Lösung eines Gemisches von Alkalihalogenen gegossen wird. Schon früher zeigten die Vortr., daß entgegen den Erwartungen, die man aus einer Betrachtung der Löslichkeitsprodukte der Silberhalogenide ziehen müßte, das am schwersten lösliche Halogenid auch gleich zu Beginn der Fällung nicht allein entsteht. Da die ersten Kristalle als Keime für die weitere Kristallisation dienen, wurde ihre Struktur untersucht. Mischungen von Jodid-Bromid und von Bromid-Chlorid wurden systematisch untersucht, indem zu Beginn der Fällung in kurzen Abständen das Präzipitat entfernt und gleichzeitig auch die Mutterlösung analysiert wurde. Gleich zu Beginn der Fällung werden Mischkristalle erzeugt, deren Struktur durch Röntgenuntersuchung bestimmt wurde. Da Silberbromid und Silberchlorid im gleichen System kristallisieren, ist es u. U. möglich, durch gleichzeitige Fällung Mischkristalle zu erhalten, die sehr reich an Chlorid sind. Andererseits ist der Bromid-Gehalt in gleichzeitigen Silberjodid-bromid-Fällungen immer sehr klein, da sich die Kristallsysteme unterscheiden.

T. D. SMITH, Wilmington: *Der Einfluß der Umgebung auf die Alterung photographischer Emulsionen.*

Die Lagerung von photographischen Schichten über längere Zeiträume kann zu einem Rückgang der Empfindlichkeit und zu einer Erhöhung des Schleiers führen, besonders unter ungünstigen Lagerungsbedingungen. Der Einfluß der Lagerung in verschiedenen Gasatmosphären wurde untersucht. Es zeigte sich, daß eine Sauerstoff-Atmosphäre einen rascheren Rückgang der Empfindlichkeit bewirkt als eine Stickstoff-Atmosphäre, während letztere dafür den Schleier rascher ansteigen läßt. In Kohlendioxid aufbewahrter Film verhält sich ähnlich wie unter Stickstoff. Die photographischen Eigenschaften lichtempfindlicher Schichten, die unter reduziertem Druck gelagert werden, verschlechtern sich infolge Feuchtigkeits- und Wasserentzugs. Vortr.

erklärt den Effekt der Umgebung auf die photographischen Schichten durch folgende Gleichung:



Der durch Alterung erzeugte Schleier entsteht hauptsächlich an der Kornoberfläche. Im Innern des Kornes läßt sich aber auch Schleier nachweisen, dessen Entstehung auf einen thermischen Debot-Effekt zurückgeführt wird. Der interne Schleier wird von Sauerstoff nicht angegriffen.

Y. OH-YAMA, Kyoto: *Über die Wirkung einiger chemischer Sensibilisatoren als Beschleuniger der physikalischen Reifung.*

Eine Silberchlorid-Emulsion, die mit Polyvinylalkohol als Schutzkolloid hergestellt wurde, enthält sehr feine Körner, die im Durchmesser nicht größer als $0,05 \mu$ sind. Auch bei länger dauernder Reifung bei hoher Temperatur wachsen diese Körner kaum. Kleine Mengen einer Verbindung, die als Schwefel-Sensibilisator angesehen werden kann, z. B. Thiosinamin, Thiosulfate oder Rhodanide, lassen die Körner sofort wachsen, was nephelometrisch gut verfolgt werden kann. Mit dieser Technik konnten die Eigenschaften zahlreicher reifungsfördernder Verbindungen untersucht werden. Eine Zugabe von Gelatine zu einer solchen AgCl-Emulsion bewirkt ebenfalls ein Wachstum der Körner und damit eine Zunahme der Trübung, doch ist in diesem Fall die Trübungsanzahl pro Zeiteinheit und bezogen auf die Menge der zugegebenen Substanz spezifisch und unterscheidet sich von dem Effekt, der mit den oben erwähnten Substanzen erreicht werden konnte. Wenn jedoch an Stelle der Schwefel-haltigen Sensibilisatoren von relativ kleinem Molekulargewicht Substitutionsprodukte, die lange aliphatische Ketten in der Molekül enthalten, der Emulsion zugesetzt werden, so nähert sich die Wirkung den mit natürlichen Sensibilisatoren (Gelatine) erzielbaren Effekten. Vortr. kommt zum Schluß, daß die in der Gelatine enthaltenen natürlichen Schwefel-Sensibilisatoren sehr große Moleküle besitzen müssen. Einen besonders ausgeprägten Reifungseffekt bei kleiner Konzentration der aktiven Verbindung erzielte der Vortr. mit N-Oktadecyl-N'-allyl-thioharnstoff.

A. HAUTOT und **H. SAUVENIER**, Liège: *Über den Mechanismus der chemischen Reifung von Silberbromid-Emulsionen durch Schwefelsensibilisatoren der Gelatine und durch Zinn(II)-chlorid.*

Silberbromid-Emulsionen wurden unter Verwendung einer Gelatine mit relativ niedrigem Schwefelgehalt hergestellt. Diese wurden dann gereift unter Zusatz einer hochaktiven Gelatine oder unter Zusatz einer Gelatine von geringer Aktivität, die jedoch kleine Mengen Zinn(II)-chlorid enthielt. In beiden Fällen wurde bis zur Erreichung eines bestimmten Schleiers gereift. Die Natur der erzeugten Schleierkeime wurde chemisch, physikalisch und photographisch untersucht.

Die durch Zinnchlorid erzeugten Schleierkeime weisen alle Eigenschaften von Keimen des latenten Bildes auf und müssen demnach aus Silber bestehen. Die Schleierkeime, die durch Reifung mit hochaktiver Gelatine entstehen, haben völlig abweichende Eigenschaften und werden als Silbersulfid in irgend-