

6. Eine ausführliche physikalisch-chemische Darlegung unter eingehender Besprechung der aufgestapelten Versuchsergebnisse wird zu gegebener Zeit im Zusammenhang mit unseren sonstigen Bleichforschungen veröffentlicht werden.

**Bemerkung zu obigen  
Ausführungen von Prof. Dr. H. Kauffmann-Reutlingen.**

Von Dr. Joseph Weiß.

Zu obigen Ausführungen von Herrn Prof. Kauffmann, mit denen ich mich keineswegs einverstanden erklären kann, möchte ich nur folgendes bemerken:

Meine Theorie stützt sich hauptsächlich auf die bekannten, klassischen Arbeiten von F. Foerster; insbesondere bezüglich der Kinetik in alkalischer Lösung auf die Arbeit: F. Foerster, Ztschr. Elektrochem. 23, 137 [1917].

Im übrigen verweise ich auf meine eben erschienene Arbeit: „Zur Kinetik der Chlorbleiche und der Hypochloritlösungen“ in der Ztschr. Elektrochem. 37, 20 [1931], wo alle diese Verhältnisse an Hand von experimentellen Daten eingehend erörtert sind.

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Münchener Chemische Gesellschaft.

Sitzung vom 27. November 1930.

W. Graßmann: „Zur Kenntnis des proteolytischen Systems der Tier- und Pflanzenzelle.“

Die für die Systematik der proteolytischen Pflanzenenzyme lange Zeit maßgebenden Trennungsversuche des englischen Botanikers Vines hatten Willestätter und seine Mitarbeiter nicht reproduzieren können. Die bisher schwer verständlichen experimentellen Differenzen lassen sich aber, wie gezeigt wird, auf die verschiedenartige Methodik zurückführen, die zum Nachweis der ereptischen Wirkung (Peptonspaltung) in den Versuchen der beiden Autoren angewandt wurde. Das Auftreten von freiem Tryptophan, das bei Vines als Kennzeichen der eingetreteten ereptischen Wirkung dient, ist nicht eindeutig. Man beobachtet es nur bei der Spaltung mit Carboxy-Polypeptidase, während andere Enzyme, z. B. aktivierte Papain, Pankreas-Proteinase, Amino-Polypeptidase das Pepton z. T. ebenso weitgehend, aber ohne Bildung von freiem Tryptophan zerlegen. Die Ereptase von Vines muß demnach mit der Carboxy-Polypeptidase identifiziert werden, während die Peptase von Vines im wesentlichen der Proteinase vom Typus des Kathepsins entspricht, aber daneben noch andere ereptische Enzyme enthalten haben kann.

Als Kennzeichen der dem Papain nahestehenden proteolytischen Enzyme, denen auch das für den Eiweißabbau der tierischen Organzelle wesentliche Enzym (Kathepsin) angehört, gilt u. a. die seit langem bekannte Aktivierbarkeit durch HCN und H<sub>2</sub>S, zu der neuerdings noch die vom Vortr. aufgefundene Aktivierung durch Cystein und reduziertes Glutathion getreten ist. Der zuerst von Ambros und Harteneck beschriebene natürliche Aktivator dieser Enzyme, Phyto- bzw. Zookinase, konnte in der Tat sowohl beim tierischen Organ (Waldschmidt-Leitz) wie in der Hefe (Graßmann) mit reduziertem Glutathion identifiziert werden. Doch sind wahrscheinlich noch andere Stoffe an der Aktivierung beteiligt. Die natürlichen SH-Systeme vermitteln eine zwangsläufige Koppelung zwischen Atmung und Proteolyse, deren physiologische Bedeutung diskutiert wird. — Da die als Aktivatoren des Papains und Kathepsins bekannten Substanzen sämtlich mit Schwermetallionen reagieren, liegt es nahe, die Aktivierung mit der Ausschaltung von anwesenden Metallgiften in Zusammenhang zu bringen, eine Auffassung, die neuerdings besonders von H. A. Krebs vertreten wurde. Nach den Ergebnissen von Krebs enthalten die angewandten Substrate Schwermetall in der zur Erklärung des Effektes erforderlichen Menge. Den von Waldschmidt-Leitz gegenüber der Methodik von Krebs geäußerten Einwänden schließt sich Vortr. auf Grund eigener Versuche an. Darüber hinaus ist aber besonders noch geltend zu machen, daß der HCN-Aktivierung gar nicht eine Reaktion mit dem Substrat, sondern mit dem Enzymmaterial zugrunde liegt. Der maximale Aktivierungseffekt wird nämlich nur nach längerer Einwirkung des Aktivators auf das Enzymmaterial erhalten, während eine Vorbehandlung des Substrates wirkungslos ist. Ein etwa vorhandener Hemmungskörper war also im Enzymmaterial, nicht im Substrat zu suchen. Analytisch lassen sich aber in der Papainasche keine in Betracht kommenden Mengen von hemmenden Metallen nachweisen. Zusätzl. gelöster Papainasche zu den Verdauungsansätzen beeinflußt auch in hoher Konzentration die Papainwirkung nicht im mindesten. Auf Grund der folgenden Beobachtungen läßt sich indessen vor-

aussichtlich die Aktivierung durch HCN- und SH-Verbindungen in anderer Weise einheitlich deuten: Läßt man auf die Disulfidform des Glutathions Cyanid einwirken, so kommt es rasch zum Auftreten einer positiven Nitroprussidreaktion, was offenbar auf die Entstehung der SH-Form zurückzuführen ist. Der Mechanismus der Reaktion ist noch zu untersuchen. Es ist also damit zu rechnen, daß unter dem Einfluß von Cyanid aus anwesenden Disulfidgruppen (des Enzymmaterials oder der Substrate) Sulfhydrylgruppen entstehen. Die untersuchten Papainpräparate des Handels, die übrigens auch einen auffallend hohen S-Gehalt aufweisen, geben in der Tat an sich keine oder nur eine schwache, nach der Behandlung mit Cyanid aber eine sehr starke Nitroprussidreaktion. Die Vermutung liegt nahe, daß in den Papainpräparaten eine S-Verbindung enthalten ist, die unter dem Einfluß von HCN in eine Sulfhydrylverbindung von phytokinaseartiger Wirkung übergeht. Versuche zur Isolierung dieser Substanz sind in Angriff genommen.

### Deutscher Verein für Öffentliche Gesundheitspflege.

Berlin, 25. November 1930.

Vorsitzender: Geheimrat Prof. Dr. M. Hahn, Berlin.

Dr. Borinski, Berlin: „Gefahren des Quecksilbers im täglichen Leben.“

Plinius mahnt zur Vorsicht gegenüber dem Argentum vivum. Galenus verbot die Anwendung des Quecksilbers. Im Mittelalter war es zur Bekämpfung der Lues verbreitet. Da aber das Quecksilber kein Werkstoff ist, so spielt es eigentlich im Alltag keine Rolle, es kommt nur in Thermometern vor, wo Gefahren erst auftreten, wenn sie zerbrechen, dann kommen noch in Frage die Quecksilberbarometer, deren Gebrauch im Haushalt zu verwerfen ist, schließlich kommt das Quecksilber in Kinderspielzeugen, Geduldsspielen vor. Rechnet man hierzu noch die geringe Verwendung von Quecksilber als Arzneimittel oder Desinfektionsmittel, als Verstärker bei photographischen Prozessen, so sind die Möglichkeiten erschöpft bis auf eine, die die Kernfrage der Gefahren im täglichen Leben darstellt, nämlich die Amalgame bei Zahnfüllungen. Prof. Stock hat vor vier Jahren diese Frage aufgegriffen. Nach Stock rufen schon Bruchteile eines tausendstel Milligramms Gesundheitsstörungen hervor. Daß man in der Toxikologie so kleine Mengen bisher nicht beachtet hatte, war kein Wunder, da doch Stock erst sie nachweisen gelehrt hat<sup>1)</sup>. Durch die Zuordnung der Amalgame wurde der Kreis der Gefährdeten sehr erweitert, und Stock beschrieb neue Symptome. Eine Nachprüfung wurde im Hauptgesundheitsamt der Stadt Berlin durchgeführt. Von der klinischen Seite erfolgte sie durch Fleischmann, während Maschke auf experimental-psychologischem Wege den Nachweis zu erbringen versuchte, daß nach Entfernung der Amalgamplombe eine Leistungssteigerung bis zu 400% eintrat. Der augenblickliche Stand ist etwa der, daß Fleischmann die Ansicht vertritt, der Quecksilbernachweis in den Ausscheidungen könne fortfallen, während nach Hertz, Hamburg, nur der negative Ausfall der Untersuchung die Quecksilbervergiftung ausschließt. Hierzu kommt, daß einerseits die Quecksilberausscheidungen schubweise erfolgen, und daß es kaum Fälle gibt, die nicht positiv wären. Es war dies bei den Untersuchungen von Hertz in 90% der Fall. Bei dieser Sachlage bemühte sich das Hauptgesundheitsamt, festzustellen, wo die Grenze der Schädlichkeit des Quecksilbers beginnt. Im Hauptgesundheitsamt wurde eine Quecksilberuntersuchungsstelle eingerichtet. Es wurden hier sowohl Harn- wie Stuhlproben an

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. 40, 546 u. 1336 [1927].

einem Material aus ganz Deutschland gemacht, insgesamt etwa 1000 Untersuchungen. Eine einzige Untersuchung erfordert drei bis vier Wochen. Die Arbeit war nur zu bewältigen durch zwei Herren, die Prof. Stock dem Amt überließ. Es wurde unterschieden zwischen Personen, die beruflich mit Quecksilber zu tun hatten, solchen, bei denen das Quecksilber aus Zahnfüllungen stammten konnte, solchen, bei denen weder das eine noch das andere der Fall war, und schließlich Personen ohne nähere Angaben. Bei den Berufsfällen zeigte sich in 83% mehr als 10 γ an Quecksilber in den Ausscheidungen, bei den Amalgamfällen in den ersten drei Monaten 86% mit mehr als 10 γ, nach drei Monaten zeigten 64% 5 γ, 17% 10 γ, 12% mehr als 10 γ. Eine Schädlichkeitsgrenze des Quecksilbers zu ermitteln, war auch deshalb schwierig, weil die Angaben in der Literatur sehr schwanken. Stock hält schon 1 γ für schädlich. Nach Fleischmann kamen auch Mengen unter 1 γ in Frage. Hertz fand bei 50 Fällen 45 quecksilberpositiv mit 1 γ Quecksilber im Stuhl und 0,1 γ im Harn, ohne eine Quecksilbervergiftung feststellen zu können. Teleky sieht 40 γ als schädlich an, Joachimoglu 400 γ, Flury sogar 1 mg. Es sind also die Anschauungen über die Grenze der Schädlichkeit im Verhältnis 1 : 10 000 verschieden. Erschwerend kommt noch hinzu, daß die Ausscheidungen keinen Rückschluß auf die aufgenommenen Quecksilbermengen zulassen. Die Untersuchungen an 52 quecksilberfremden Schulkindern ergaben, daß davon 20 Quecksilber zum Teil in nicht unbeträchtlichen Mengen ausschieden. Es wurden im Durchschnitt 5 bis 10 γ festgestellt. Stock gibt an, daß geringe Mengen Quecksilber aus quecksilberhaltigen Saatbeizen in das Mehl übergegangen sein können und so die Ausscheidung bewirken, doch ergab schon eine Rechnung, daß unmöglich die Saatbeizen allein die notwendigen Quecksilbermengen liefern könnten. 18 Kinder, die in einer geschlossenen Anstalt waren und niemals mit Quecksilber in Berührung gekommen waren, wurden untersucht, und es ergab sich, daß bei 12 Kindern eine Ausscheidung von 0,8 bis 7,1 γ erfolgte. Fünf Säuglinge aus einem Waisenhaus, deren Ernährungsweise bestimmt völlig quecksilberfrei war, waren quecksilberpositiv mit 0,73 γ. Aus diesen Untersuchungen ging also hervor, daß die Quecksilberausscheidung einerseits auch dort erfolgte, wo die Personen nicht mit Quecksilber in Berührung gekommen waren, andererseits, daß die ausgeschiedenen Mengen etwa in der gleichen Größenordnung waren wie die Ausscheidungen bei Anwesenheit älterer Amalgame, woraus der Schluß zu ziehen ist, daß eine Ausscheidung von weniger als 10 γ, auf Stuhl und Harn berechnet, als normaler Vorgang anzusehen ist, und daß ferner das ausgeschiedene Quecksilber der gleichen Herkunft sein muß. Verschiedene Lebensmittel wurden systematisch auf Quecksilber untersucht, so Graubrot, Weißbrot, Mehl, Äpfel, Tomaten, die verschiedenen Fleischsorten, Milch, Heringe, Schellfische. Fast immer konnte Quecksilber nachgewiesen werden, und zwar in Mengen, die zwischen 4,7 γ und 0,1 γ schwanken. Das Quecksilber muß also in der Natur weit verbreitet sein. Stock hat Erdodenproben untersucht, ohne Quecksilber festzustellen. Vortr. fand in fünf Erdodenproben Quecksilber. Es wurden nun bestimmte Kostsätze durchgerechnet, wobei sich ergab, daß bei der normalen Kost etwa mit 5 γ Quecksilber zu rechnen ist. Demnach erscheinen diese Mengen, die mit der Nahrung zugeführt werden, nicht als gesundheitsschädlich. Demnach würde bei Ausscheidungen von weniger als 10 γ der Verdacht der Quecksilbervergiftung wegfallen, somit also auch bei den Amalgamfüllungen. Zu der Frage, ob geringe Mengen Quecksilber, wie sie in der Nahrung enthalten sind, eine physiologische Wirkung haben, konnten bisher genaue Versuche nicht gemacht werden. Es ist nicht ausgeschlossen, daß es sich um eine formative Reizwirkung, ähnlich der des Arseniks, handelt, wobei besonders die Bildung von roten Blutkörperchen und die Gewichtszunahme in Frage kommen. Demnach wäre die Annahme von Stock, daß stets, wenn eine Quecksilberausscheidung nachweisbar ist, eine Gefahr anzunehmen sei, nicht mehr haltbar, denn in 90% aller Fälle stammt diese Ausscheidung aus der Nahrung. Eine Gefährdung durch Amalgame könnte höchstens bei 12% möglich sein. Es hat sich somit die Zahl derjenigen, die durch Quecksilber im täglichen Leben gefährdet werden können, ganz außerordentlich verringert. —

In der Aussprache erwiderte auf eine Anfrage von Geheimrat Rost der Vortr., daß Untersuchungen über den Quecksilbergehalt des Meerwassers noch nicht durchgeführt werden konnten, ebenso auch nicht Versuche, das Quecksilber etwa den Depots im Organismus zu entziehen. Nach beiden Richtungen sollen jedoch Versuche angestellt werden.

## VEREINE UND VERSAMMLUNGEN

### Verein Deutscher Kalkwerke E. V.

Mittwoch, 4. Februar 1931, nachm. 3 Uhr, Berlin, Köthener Straße 38, Meistersaal. Vortrag: Reg.-Rat Dr. O. Schlußberger, Biologische Reichsanstalt, Berlin-Dahlem: „Einfluß der Sorte und Umwelt auf den Schorfbefall der Kartoffel.“ Eintritt und Kleiderablage frei.

## PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

(Redaktionsschluß für „Angewandte“ Mittwochs,  
für „Chem. Fabrik“ Sonnabends.)

Dr. C. Dörken, Mitinhaber und Aufsichtsratsmitglied der Ewald Dörken A.-G., Lack- und Farbenfabrik, Herdecke (Ruhr), feierte am 23. Januar seinen 70. Geburtstag.

Ernannt wurde: Dr. G. Klein, früherer o. Prof. und Direktor des Pflanzenphysiologischen Instituts der Universität Wien, jetzt Leiter des Biolaboratoriums Oppau der I. G. Farbenindustrie A.-G., Ludwigshafen (Rhein), zum o. Honorarprof. der Naturwissenschaftlich-mathematischen Fakultät der Universität Heidelberg.

Prof. Dr. A. Eucken, Göttingen, wurde das an der Technischen Hochschule München neuerrichtete Ordinariat für physikalische Chemie angeboten.

Gestorben sind: Bergwerksdirektor G. v. d. Heyde, Vorstandsmitglied der Alkaliwerke Sigmundshall A.-G., am 3. Januar in Bokeloh bei Wunstorf im Alter von 61 Jahren. — Dr. M. Schirmacher, Mitglied der Leitung der I. G. Farbenindustrie A.-G., Werk Höchst, im 62. Lebensjahr nach 36jähriger Tätigkeit bei seinem Werk am 10. Januar 1931.

Ausland. Ernannt: Kwiatkowski, früherer Handelsminister, zum Generaldirektor der neuerrichteten Polnischen Stickstoffwerke, Tarnow.

Sir Harry McGowan wurde als Nachfolger von Lord Melchett<sup>1)</sup> zum geschäftsführenden Präsidenten der Imperial Chemical Ltd., Lord Reading zum 1. Präsidenten gewählt.

Gestorben: Direktor A. Dietrich der Oesterreichisch-amerikanischen Semperit-Gummiwerke A.-G. am 17. Januar in Wien im Alter von 53 Jahren. — Apotheker Dr. A. Schammelhout, Direktor der vierten Sektion der „Nationale Pharmaceutique“ und Mitglied der belgischen Pharmacopoeikommission, im Alter von 61 Jahren in Brüssel.

## NEUE BUCHER

(Zu beziehen, soweit im Buchhandel erschienen, durch Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10, Corneliusstr. 3.)

Dechema-Monographien, Band 2, Nr. 12. Die Verstärkung durch teilweise Kondensation binärer Gemische und ihre Berücksichtigung bei der Berechnung von Rektifizierapparaten. Von Dr.-Ing. Emil Kirschbaum. Verlag Chemie G. m. b. H., Berlin. Preis RM. 5,—.

In der vorliegenden Schrift behandelt der Verfasser rechnerisch ein Spezialproblem der Rektifikation eines binären Flüssigkeitsgemisches und erweist durch Experimente die Stichhaltigkeit seiner Ableitung. Die Schrift ist Interessenten zu empfehlen.

E. Berl. [BB. 363.]

**Elektromotorische Kräfte, Elektrolyse und Polarisation.** Von R. Kreemann und Rob. Müller. Zweiter Teil: Elektrolyse und Polarisation. Band VIII des von P. Walden und C. Drucker herausgegebenen Handbuches der allgemeinen Chemie. XI und 891 S. Akadem. Verlagsgesellschaft, Leipzig 1931. Preis RM. 74,—, geb. RM. 78,—.

Die allgemeine Anlage des Gesamtbandes sowie die Art der Behandlung des Stoffes ist bereits gelegentlich der Be-

<sup>1)</sup> Ztschr. angew. Chem. 44, 26 [1931].