

# 165. Friedrich L. Hahn: Ein katalytischer Nachweis für höchst verdünnte Silber-Lösungen (zugleich Vorlesungs-Versuch).

(Eingegangen am 11. April 1932.)

Bekanntlich verleiht Silber oder Kupfer, wenn es einige Zeit mit Wasser in Berührung war, diesem die Eigenschaft, Bakterien oder Algen (Spyrogyra-Arten) zu schädigen oder abzutöten. Erst runde 30 Jahre, nachdem diese „olygodynamische“ Wirkung von Nägeli<sup>1)</sup> beschrieben wurde, konnte D. Acél wenigstens qualitativ nachweisen<sup>2)</sup>, daß es sich dabei um die Wirkung gelösten Silbers handelt, und abermals fast 10 Jahre vergingen, bis die Menge des gelösten Metalls einigermaßen genau bestimmt und die Wirkung dieser Lösungen mit der von gelösten Silbersalzen bekannter Konzentration verglichen wurde. H. Freundlich und K. Söllner<sup>3)</sup> ermittelten das Silber nach dem Haberschen mikro-dokimastischen Verfahren, das aber wegen der leichteren Verschlackung und der größeren Flüchtigkeit des Silbers hier viel ungenauer ist, als beim Gold. Sie schätzen die Verluste an Silber bei etwa 1  $\gamma$  schweren Perlen auf 15–40%, rechnen mit einem mittleren Verlust von 20–25% und fanden, daß destilliertes, ebenso wie Leitungswasser an einem blanken Silberblech etwa 25  $\gamma$ /l an Silber aufnimmt. C. Egg und A. Jung<sup>4)</sup> dampften bis zu 5 l Wasser ein<sup>5)</sup>, elektrolysierten den Rückstand und prüften noch die Abscheidung durch Titration mit  $n_{/1000}$ -KJ und [*p*-Dimethylamino-benzyliden]-rhodanin<sup>6)</sup> als Indicator. Sie fanden, daß „Katadyn“-Silber an Wasser 30–140  $\gamma$ /l abgibt.

Beide bisher angewandten und hier kurz geschilderten Verfahren sind vom Wünschenswerten weit entfernt, und da die biologische Silber-Wirkung auch weiterhin viel bearbeitet wird, wurde ein Verfahren gesucht, das „olygodynamische“ Silber-Konzentrationen unmittelbar zu erkennen und zu messen gestatten sollte. Entsprechend den guten Erfahrungen beim Kupfer<sup>7)</sup> ließ sich von der katalytischen Beschleunigung einer „Redox“-Reaktion<sup>8)</sup> am ehesten ein solches erwarten, und diese Annahme hat sich erfüllt. Es liegt nahe, zwischen der nunmehr nachgewiesenen katalytischen Wirksamkeit der beiden Metalle und ihrer biologischen Wirkung auch einen inneren Zusammenhang zu vermuten.

Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird durch Phenyl-hydrazin in essigsaurer Lösung allmählich zu metallischem Quecksilber reduziert, und diese Reaktion wird nach F. Feigl<sup>9)</sup> durch Silber derart beschleunigt, daß 5  $\gamma$ /l noch erkennbar sind. Ich versuchte zunächst, das unangenehme und rasch verschmutzende Phenyl-hydrazin durch das leicht rein zugängliche und haltbare Hypophosphit zu ersetzen, und hatte damit Erfolg, ja mehr noch, es gelingt auf diese Weise,

<sup>1)</sup> Denkschr. Schweiz. Naturforsch. Ges. **33**, 1 [1893].

<sup>2)</sup> Biochem. Ztschr. **112**, 23 [1920]. <sup>3)</sup> Biochem. Ztschr. **203**, 3 [1928].

<sup>4)</sup> Mikrochemie, Pregl-Festschrift, S. 46 [1929].

<sup>5)</sup> Eine gefährliche Fehlerquelle! Es werden beträchtliche Mengen Ag von der Glaswand adsorbiert und dann durch Eindiffundieren noch fester gebunden; vergl. Freundlich u. Söllner, a. a. O.

<sup>6)</sup> Silber-Reagens nach Feigl, Ztschr. analyt. Chem. **74**, 380 [1928].

<sup>7)</sup> F. L. Hahn, B. **55**, 3070 [1922]; Hundert-Jahres-Festschrift d. Physikal. Vereins zu Frankfurt a. M., 84 [1924].

<sup>8)</sup> Redox-Reaktion, entsprechend gebildet, wie das von Michaelis vorgeschlagene Redox-Indicator: Umsetzung zwischen einem Reduktions- und einem Oxydationsmittel.

<sup>9)</sup> Mikrochemie **10**, 305 [1931].

die Beeinflussung der vorhergehenden Reduktion von Sublimat zu Kalomel zu erfassen, und das hat einen großen Vorteil: Das Entstehen einer Kalomel-Trübung in der klaren Lösung ist viel leichter objektiv zu messen, als die zunehmende Schwärzung einer Kalomel-Suspension. Es können Konzentrationen von 1  $\gamma$ /l noch völlig sicher erkannt werden<sup>10)</sup>, wenn man einige Vorsichts-Maßregeln beachtet, die sich im wesentlichen auf das Verhüten einer Keimbildung beziehen.

Zur Betrachtung der zeitlichen Trübungs-Zunahme hat sich das kürzlich von mir beschriebene Farbton-Nephelometer<sup>11)</sup> vorzüglich bewährt; die Lösungen können darin entweder mit einander oder mit einer Trübungs-Skala<sup>12)</sup> verglichen werden.

#### Arbeitsvorschrift.

1) Lösungen. a) Sublimat: 11 g  $\text{HgCl}_2$  werden zu 200 ccm heiß gelöst und dabei mit so viel Bromwasser versetzt, daß die Lösung eben erkennbar gelblich gefärbt ist. Die Lösung wird in einem Stehkolben aufbewahrt, dessen Hals durch ein gut passendes übergestülptes Becherglas bedeckt wird. (An einer Schliffstopfen-Flasche bilden sich aus der fast gesättigten Lösung am Schliff leicht geringe Krusten von ausgeschiedenem Sublimat, die wieder in die Lösung gelangen und als Keime wirken.)

b) Hypophosphit: 50 ccm molares Natriumhypophosphit, 3.4 ccm  $\frac{1}{15}$ -molare Phosphorsäure und 16.6 ccm  $\frac{1}{15}$ -molares *prim.* Kaliumphosphat werden auf 200 ccm verdünnt; die Lösung ist auf  $\text{pH} = 3$  gepuffert.

Gefäße. Alle verwendeten Gefäße werden unter 2-n.  $\text{HCl}$  aufbewahrt, die durch Brom deutlich gelb gefärbt ist.  $\text{HCl}$  löst absorbiertes Silber-Ion von der Glaswand (Bildung von  $[\text{AgCl}_2]^-$ ;  $\text{HNO}_3$  versagt), Br beseitigt Kalomel-Keime. Nach dem Ausspülen läßt man die Gefäße, Öffnung nach unten, an Fließpapier gelehnt auslaufen<sup>13)</sup>.

Versuch. In 2 Bechergläsern von je 50 ccm Inhalt kommen je 1 ccm Sublimat, in 2 weitere je 2 ccm Hypophosphit und 20 ccm reines Wasser bzw. Ag-Lösung. Diese beiden Proben gießt man nun gleichzeitig in die Sublimat-Gläser und darauf zum Mischen noch 2–3-mal hin und her. Dann füllt man sie in Reagensgläser<sup>14)</sup> und stellt diese in das Nephelometer<sup>15)</sup>. Bei 1  $\gamma$ /l an Ag gegen reines Wasser ist nach 3–4 Min. der Unterschied gut erkennbar; er wird immer stärker, erreicht etwa bei 7–8 Min. einen Höchstwert und klingt dann langsam ab.

Messungen an der Trübungs-Skala zeigten, daß in diesem Zeitraum die silber-freie Lösung im Trübungsgrad um 1 Min. bis 40 Sek. hinter der silberhaltigen zurückbleibt.

<sup>10)</sup> Es ist durchaus möglich, daß man noch wesentlich weiter kommen kann, da die günstigsten Reaktions-Bedingungen nur durch langwieriges Abtasten ermittelt werden können. Vorerst dürfte die erreichte Empfindlichkeit allen Ansprüchen genügen.

<sup>11)</sup> B. 63, 1543 [1930].

<sup>12)</sup> Gut gekochte Stärke-Lösung wird durch feines Leinen koliert, mit einem geeigneten Desinfiziens versetzt (Thymol, Phenol, Formalin) und stufenweise verdünnt; die Reagensgläser werden mit angefeuchtetem Cellophan zugebunden.

<sup>13)</sup> Nicht auswaschen! Wenn die Gläser noch feucht sind, schadet es nichts; Fäserchen aber sind gefährlich.

<sup>14)</sup> Lösungsmenge und Zeit reichen aus, um nasse Gläser vorzuspülen.

<sup>15)</sup> Zweckmäßig: Gelbgrünes Unterlicht und rotblaues Seitenlicht, dann ordnet sich das Verschwinden einer allenfalls vorhandenen leichten Bromfärbung in den durch die zunehmende Trübung entstehenden Farbgang, grün-blau-rotviolett ein.

Steigert man die Silber-Konzentration auf das 5–10-fache, so tritt nach 1–2 Min. in der silber-haltigen Lösung eine ohne jedes Hilfsmittel deutlich erkennbare Trübung auf, während die silber-freie noch völlig klar ist. Der Versuch ist auch im Hörsaal gut erkennbar, wenn man die Lösungsmengen entsprechend vergrößert.

Frankfurt a. M., Chem. Institut d. Universität.

### 166. Wolfgang Langenbeck: Über Imidazol-Hämatine.<sup>1)</sup>

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Münster i. W.]

(Eingegangen am 16. April 1932.)

Komplexverbindungen einfacher organischer Basen mit reduziertem Hämin sind schon seit längerer Zeit in krystalliner Form bekannt<sup>2)</sup>. Sie werden als Hämochromogene bezeichnet. Dagegen ist erst kürzlich von H. Fischer, Treibs und Zeile<sup>3)</sup> ein „Para-hämatin“<sup>4)</sup> krystallin dargestellt worden, das Additionsprodukt von Pyridin und Hämatin. Die Verbindungen, die in der vorliegenden Arbeit beschrieben werden, gehören ebenfalls zu der Klasse der Para-hämatine. Sie entstehen, wenn man Hämatin mit Lösungen von Imidazol und seinen Derivaten zusammenbringt. Die Imidazol-Hämatine verdienen eine nähere Untersuchung, weil sie sich von allen anderen, bisher bekannten Para-hämatinen durch eine große Beständigkeit auszeichnen, weil ihr Spektrum zu dem des Methämoglobins in naher Beziehung steht, und endlich, weil sie katalytisch besonders wirksam sind<sup>5)</sup>.

Die Additionsprodukte von Hämatin mit Imidazol und 4(5)-Methylimidazol lassen sich aus Chloroform-Methanol leicht krystallin gewinnen. Die Krystalle enthalten auf 1 Mol Hämatin genau 2 Mol. Base. Sie sind so beständig, daß man sie beliebig lange im Vakuum auf 100° erhitzen kann, ohne daß sie ihre Zusammensetzung ändern. Dagegen verliert Pyridin-Hämatin schon bei 40° das gesamte Pyridin<sup>3)</sup>, und selbst die Pyridin-Hämochromogene geben die Base bei 55° zur Hälfte ab<sup>6)</sup>. Man kann sogar die Imidazol-Hämatine aus einem großen Überschuß von Pyridin auskrystallisieren lassen, ohne daß dabei das Imidazol durch Pyridin verdrängt würde. Imidazole, deren Iminogruppe methyliert ist, besitzen die gleiche hohe Affinität zum Hämatin. Als Beispiel habe ich ein Pilocarpin-Hämatin dargestellt, das besonders schön krystallisiert. Es enthält ebenfalls 2 Mol. Alkaloid auf 1 Mol. Hämatin.

<sup>1)</sup> 5. Mitteilung über Imidazol-Derivate; 4. Mitteil.: Ztschr. physiol. Chem. **182**, 305 [1929].

<sup>2)</sup> Donagány, Mathem.-naturwiss. Berichte aus Ungarn, Bd. XI (1893), zitiert nach: E. Kalmus, Ztschr. physiol. Chem. **70**, 217 [1910]; R. v. Zeynek, Ztschr. physiol. Chem. **70**, 224 [1910]; H. Fischer, A. Treibs u. K. Zeile, Ztschr. physiol. Chem. **195**, 23 [1931].

<sup>3)</sup> H. Fischer, A. Treibs u. K. Zeile, Ztschr. physiol. Chem. **193**, 138 [1930].

<sup>4)</sup> D. Keilin, Proceed. Roy. Soc. (B) **100**, 129 [1926].

<sup>5)</sup> W. Langenbeck, Naturwiss. **20**, 124 [1932].

<sup>6)</sup> H. Fischer, A. Treibs u. K. Zeile, Ztschr. physiol. Chem. **195**, 23 [1931].