

# Die Chlumsky'sche Lösung im Lichte der Phasenlehre

Von

R. Kremann, F. Wischo (Mag. Pharm.) und R. Paul  
(Mag. Pharm.)

Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz

(Mit 3 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. Juni 1915)

Nach V. Chlumsky<sup>1</sup> eignet sich zur lokalen Behandlung chirurgischer Infektionen eine Mischung von Kampfer und reiner Carbolsäure (also Phenol), die keinesfalls mehr als die Hälfte Phenol enthalten darf, indem in diesen Mischungen das Phenol seine ätzende Wirkung einbüßt. Auf die gesunde Haut gebracht, verursacht sie keinerlei Schmerzgefühl, ja auch die kranke Haut, selbst offene Wunden werden durch dieselbe nicht gereizt.

Die Mischung läßt sich innerhalb eines größeren wechselnden Konzentrationsbereiches beider Stoffe durch Verreiben derselben herstellen, was also darauf hindeutet, daß die Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig in diesem System innerhalb eines großen mittleren Konzentrationsgebietes unterhalb gewöhnlicher Temperatur liegt. Ob sich unterhalb dieser Temperatur die beiden Schmelzlinien der beiden Komponenten

---

<sup>1</sup> Zentralblatt für Chirurgie, Nr. 33, Leipzig 1905.

stetig fortsetzen und zu einem einfachen Eutektikum führen oder aber bei tieferer Temperatur die Schmelzlinie eines neuen Bodenkörpers, einer Verbindung beider Stoffe auftritt, ist eine offene Frage, deren Beantwortung wir uns in vorliegender Untersuchung zur Aufgabe gestellt haben und die zur Erklärung oben erwähnter Wirkungsweise der Chlumsky'schen Lösung von einiger Bedeutung ist. Es kommen zu deren Erklärung drei Momente in Betracht:

1. Chlumsky selbst meint, daß »die Wirkung der Lösung auf die Bakterien wahrscheinlich darauf beruhe, daß der Kampfer sich schneller verflüchtigt und die dadurch freigewordene minimale Menge von Carbonsäure die Bakterien abtötet. Da aber der Überschuß der Carbonsäure nun sehr gering ist, kommt es nicht zu einer Ätzwirkung derselben.« Wir meinen jedoch, daß, wenn das Phenol als solches überhaupt ätzend wirkt, für die ätzende Wirkung die Konzentration ausschlaggebend ist. Verflüchtigt sich aber Kampfer, wird die Lösung phenolreicher, schließlich 100prozentig. Daß aber Lösungen, die durch Stehen an der Luft infolge Verflüchtigung des Kampfers phenolreicher geworden sind, ätzend wirken, gibt Chlumsky in seiner zitierten Arbeit an. Es scheint uns also diese Erklärung kaum zutreffend.

2. Das Naheliegendste scheint uns die Annahme, daß die beiden Stoffe eine Verbindung liefern, die in der bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Schmelze mit ihren Komponenten in einem Dissoziationsgleichgewichte steht. Eine der hypothetischen Verbindung entsprechende Mischung bestünde also aus Molekülen der Verbindung neben Molekülen von freiem Kampfer und freiem Phenol. In Mischungen, die kampferreicher sind, wird die Konzentration des freien Phenols, abgesehen von der reinen Konzentrationsverminderung, noch geringer, infolge der Rückdrängung der Dissoziation der Verbindung infolge des Überschusses der einen Komponente nach dem Massenwirkungsgesetz. In phenolreichen Mischungen wird naturgemäß trotz der gleichen Dissoziationsrückdrängung die Phenolkonzentration größer sein. Es ist nun ganz gut verständlich, daß bei den kampferreichen und nicht zu phenolreichen Mischungen die Konzentration

des freien Phenols gerade groß genug ist, um einerseits antiseptisch, aber klein genug, um andererseits nicht ätzend zu wirken. Nehmen wir an, daß bei der antiseptischen Wirkung Phenol durch die Bakterien u. a. verbraucht wird, so wird infolge Störung des jeweiligen Gleichgewichtes freies Phenol neu durch Dissoziation der Verbindung gebildet, so daß also diese den Charakter eines Nachlieferungsreservoirs hat. Wir haben daher untersucht, ob sich aus dem Zustandsdiagramm Kampfer-Phenol die Existenz einer solchen Verbindung in festem Zustande nachweisen ließe. Wenn wir auch die Schmelzlinie der Verbindung infolge der enormen Zähigkeit und geringen Krystallisationsgeschwindigkeit bei der in Frage kommenden tiefen Temperatur nicht realisieren konnten, so macht der realisierte Verlauf der Schmelzlinien der beiden Komponenten doch im mittleren Teil das Auftreten eines neuen, einer Verbindung beider Stoffe entsprechenden Astes der Schmelzlinie in mittlerer Konzentration und damit die Existenz einer Verbindung in der Chlumsky'schen Lösung wahrscheinlich.<sup>1</sup>

Die Annahme einer Verbindung zwischen Kampfer und Phenol ist auch aus Analogiegründen wahrscheinlich; denn aus dem in Fig. 3 dieser Abhandlung dargestellten Zustandsdiagramm des Systems Kampfer—Resorcin geht die Existenz einer Verbindung in festem Zustand einwandfrei hervor, wie die Versuche von Caille<sup>2</sup> und auch von uns angestellte Versuche ergaben.

Andererseits ist in dem von uns untersuchten System Kampfer— $\beta$ -Naphthol, wie aus dem Verlauf der Löslichkeitslinie (siehe Fig. 2) der beiden Komponenten zu sehen ist, ein einfaches Eutektikum bei tiefer Temperatur ebensogut möglich wie die Bildung einer Verbindung.

---

<sup>1</sup> Die von dem Einen von uns beobachtete Tatsache, daß die Chlumsky'sche Lösung als solche die Phenolreaktion mit  $\text{FeCl}_3$  nicht, sondern erst nach der Verdünnung mit Wasser zeigt, kann nicht als einwandfreier Beweis für die Existenz einer Verbindung angesehen werden, weil die Reaktion in der unverdünnten Chlumsky'schen Lösung ja unter Bedingungen durchgeführt wird, wo sie a priori versagen könnte.

<sup>2</sup> C. r., 148, 1461 (1909).

Ebenso liegen nach Pawlewski<sup>1</sup> im System Kampfer—Menthol, nach Caille<sup>2</sup> im System Kampfer—Salol sowie nach Paterno und Ampola<sup>3</sup> im System Phenol—Thymol einfache Eutektika vor. Für alle diese Systeme ist charakteristisch, daß sie trotz der relativ oft sehr hohen Schmelzpunkte der Komponenten infolge des steilen Abfallens der Schmelzlinie der Komponenten ein größeres oder kleineres Konzentrationsgebiet aufweisen, in welchem sie bei gewöhnlicher Temperatur flüssig sind.

So erstreckt sich z. B. die Konzentration der bei 20° C. flüssigen Mischung beim System:

Kampfer—Phenol	von 24 bis 75 %	Phenol
» —Menthol	» 53 »	74 % Menthol
» —β-Naphtol	» 32 »	42 % β-Naphtol
» —Salol	» 50 »	68 % Salol
» —Resorcin	» 56 »	75 % Kampfer
Thymol—Phenol	» 39 »	66 % Phenol.

Auch beim System Thymol—Phenol und anderen analogen Systemen, wo eine Verbindung in festem Zustande nicht vorliegt, ist eine analoge Herabminderung der ätzenden Wirkung zu beobachten, was den Gedanken nahelegt, auch ohne Annahme einer Verbindung nach einer Erklärung für dieses Verhalten in solchen Lösungen einschließlich der Chlumsky'schen Lösung zu suchen.

3. Dieser Erklärungsversuch basiert auf der Annahme, daß reines Phenol in kristallisiertem Zustande, als solches überhaupt nicht ätzend wirkt, sondern nur in wässrigen Lösungen, also wenn Bedingungen für eine elektrolytische Dissoziation gegeben sind. Die Tatsache, daß festes Phenol z. B. die gesunde Haut ätzt, würde dann dahin zu erklären sein, daß sich unter Vermittlung der Hautfeuchtigkeit eben lokal konzentrierte wässrige Phenollösungen bilden. Es spricht für die Annahme, daß Phenol in dissoziiertem Zustande ätzt, auch die von dem

<sup>1</sup> Krakauer Akad. Ber., 1893, 379.

<sup>2</sup> C. r., 148, 1461 (1900).

<sup>3</sup> Gazz. chim. ital., 27, 481 (1897).

einen von uns (Wischo) beobachtete Tatsache, daß eine Chlumsky'sche Lösung, die statt aus Kampfer und krystallisierter Carbonsäure aus Kampfer und flüssiger Carbonsäure (also der gesättigten Lösung von Carbonsäure in Wasser) hergestellt wurde, ätzende Wirkung zeigte. In der wasserfreien Chlumsky'schen Lösung aber ist nun die Möglichkeit einer elektrolytischen Dissoziation von Phenol in nennenswertem Maße nicht gegeben. In geringem Bruchteil erfolgt dieselbe vielleicht an der Berührungsstelle einer Wunde infolge lokaler spurenhafter Wasseraufnahme; diese reicht gerade aus, um das Phenol sich antiseptisch betätigen zu lassen, nicht aber ätzende Wirkung hervorzurufen.

Für die eingangs geschilderte physiologische Wirkungsweise der Chlumsky'schen Lösung kommen also nach unserem Ermessen die beiden letzten Erklärungsversuche in Betracht.

Als besonderer Vorteil der Chlumsky'schen Lösung für die Praxis kommt der Umstand in Betracht, daß im verhältnismäßig großen Konzentrationsgebiet von 24 bis 75% Phenol die Gleichgewichtstemperaturen fest-flüssig unter 20° liegen, man also innerhalb dieses Konzentrationsgebietes beim Zusammenbringen der beiden reinen festen Stoffe Flüssigkeiten erhält, so daß es gelingt, solche bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Mischungen mit den allerverschiedensten Variationen des Prozentgehaltes an Phenol herzustellen.

## Experimenteller Teil.

### 1. Das System Kampfer<sup>1</sup>—Phenol.

Die Aufnahme des Zustandsdiagrammes erfolgte in der von dem einen von uns öfter beschriebenen Methode der Bestimmung des Punktes des Auftretens und Verschwindens der ersten Krystalle, welche Methode bei Systemen, die allzustark zur Unterkühlung neigen, zu sicherem Resultate führt als die der Aufnahme von Zeitabkühlungskurven. In einzelnen Fällen, wo solche aufgenommen wurden, ist dies besonders vermerkt. Die mit dem System Kampfer—Phenol

---

<sup>1</sup> Verwendet wurde natürlicher Kampfer (Merk).

gewonnenen Versuchsergebnisse sind in folgender Tabelle 1 wiedergegeben und in Fig. 1 graphisch dargestellt. Das System neigt außerordentlich zur Unterkühlung und innerhalb des Konzentrationsgebietes zirka 25 bis 60% Phenol konnte keine

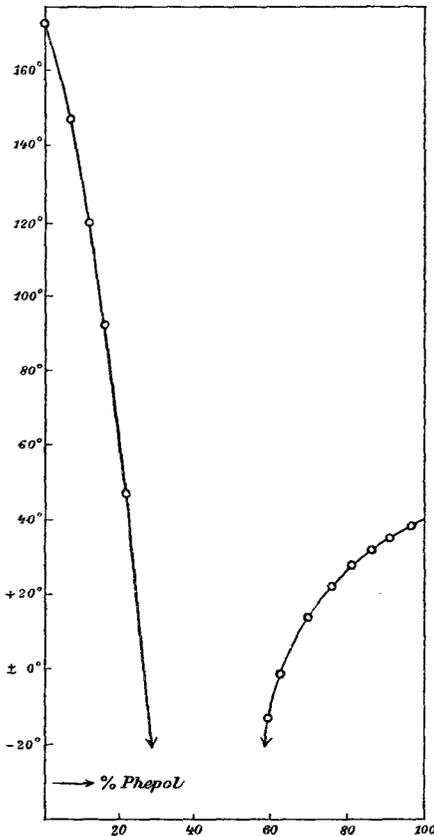


Fig. 1.

linien von Kampfer und Phenol nahezu parallel verlaufen, der Schnittpunkt in einem einfachen Eutektikum, das Fehlen einer Verbindung anzeigen würde, also erst bei enorm tiefen Temperaturen eintreten könnte, meinen wir vielmehr, daß im besagten Konzentrationsgebiet dem Gleichgewichtszustand ein hypothetischer Ast einer Verbindung beider Stoffe entsprechen dürfte. Die Schwierigkeit, die unterkühlten Schmelzen in

Krystallisation erzielt werden trotz Impfung mit Kampfer oder Phenol. Mischungen dieser Konzentration sind beim Abkühlen auf tiefere Temperaturen bis  $-20^{\circ}$  so viskos, daß sie sich kaum noch rühren lassen, also beim Abkühlen auf noch tiefere Temperaturen die Bedingungen für die Krystallisation noch ungünstiger werden. Sie stellen also eine glasartige Masse dar. Bereits Chlumsky betont, daß solche Mischungen nach Versuchen von Lemberger bei  $-70^{\circ}$  »zu einer Gallerte erstarren«. Da von den beiden erwähnten Grenzkonzentrationen dieses Intervalles der Krystallisationsunfähigkeit an die Schmelz-

Tabelle 1.

Zusatz von Phenol	Gewichtsbruch Phenol	Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig in Grad Celsius	Zusatz von Kampfer	Gewichtsbruch Phenol	Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig in Grad Celsius
1. Menge Kampfer 8·00			2. Menge Phenol 6·80		
0·000	0·000	173	0·000	1·000	40
0·534	0·063	146—147	0·106	0·985	38
0·984	0·110	119	0·478	0·935	35
1·446	0·153	92	0·922	0·881	32
2·133	0·211	47—48	1·524	0·817	26·5
3·138	0·275	Keine Abscheidung von Krystallen	2·004	0·773	21·5—22
			2·811	0·708	13—14
			3·859	0·638	-2 bis -3
			4·471	0·603	-14 bis -12

diesem Konzentrationsgebiet zur Krystallisation zu bringen, liegt vor allem darin, daß die Keime in Form von Krystallen der hypothetischen Verbindung fehlen. Wir versuchten zwar, mit Hilfe von Krystallen der verhältnismäßig leicht zu erhaltenden Verbindung Kampfer—Resorcin zu impfen. Der gewünschte Erfolg blieb jedoch aus. Dies ist natürlich kein einwandfreier Beweis gegen die Annahme einer hypothetischen Verbindung, sondern nur dafür, daß die Krystalle der hypothetischen Verbindung Kampfer—Phenol und Resorcin—Kampfer nicht isomorph sind. Denn nur in einem solchen Falle wirken die Keime eines Stoffes auslösend für die Krystallisation der unterkühlten Schmelze eines anderen Stoffes.

## 2. Das System Kampfer—Naphtol.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 2 mitgeteilt und in Fig. 2 graphisch dargestellt.

Tabelle 2.  
 $\beta$ -Naphthol—Kampfer.

Zusatz von Kampfer	Gewichtsbruch Kampfer	Gleichgewichtstemperatur festflüssig in Grad Celsius	Zusatz von $\beta$ -Naphthol	Gewichtsbruch Kampfer	Gleichgewichtstemperatur festflüssig in Grad Celsius
1. Menge $\beta$ -Naphthol 7·982			2. Menge Kampfer 6·00		
0·000	0·000	117	0·500	0·923	150
0·559	0·066	111·5	0·935	0·865	129—130
1·361	0·146	105·8	1·786	0·753	83
2·556	0·243	97·0	2·528	0·703	35—37
3·991	0·334	87·5	2·978	0·668	} Keine Krystallisation
5·064	0·389	76·0	3·313	0·644	
6·361	0·444	65·0	4·474	0·573	25*
8·021	0·502	53·0	5·609	0·517	48*
9·993	0·556	36·0			
13·671	0·632	über 11·0			

\* Krystallisation erst nach Impfen mit  $\beta$ -Naphthol.

Im Konzentrationsgebiet 30 bis 40%  $\beta$ -Naphthol konnte wohl Krystallisation beim Impfen mit den Komponenten beobachtet werden; jedoch läßt sich infolge der starken Unterkühlungserscheinung die Gleichgewichtstemperatur in diesem Konzentrationsgebiet nicht mehr genau ermitteln.

Der Verlauf der Schmelzlinien der beiden Komponenten würde zu einem hypothetischen bei einem etwas unter  $-20^\circ$  liegenden Eutektikum führen.

Es ist aber nicht ausgeschlossen, daß die Fortsetzung der Schmelzlinien der Komponenten instabilen Gleichgewichtszuständen entsprächen und die stabile Gleichgewichtskurve mit einer Verbindung als Bodenkörper infolge des Fehlens von Keimen der Verbindung oder eines ihr isomorphen Stoffes nicht realisiert werden konnte.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Auch hier scheinen die Keime der Verbindung Resorcin—Kampfer unwirksam.

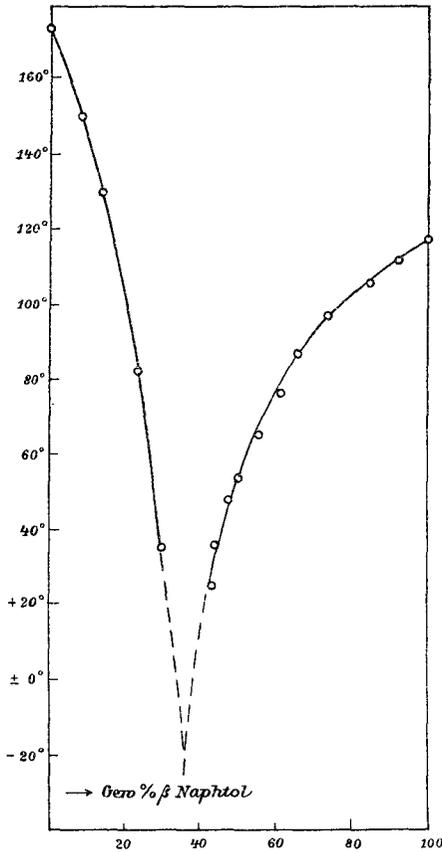


Fig. 2.

### 3. System Kampfer—Resorcin.

In diesem System liegt nach den Versuchen von Caille<sup>1</sup> eine Verbindung beider Stoffe vor, wie man aus Fig. 3 sehen kann, wo die ausgezogenen Kurven den Versuchen von Caille entsprechen. Zwischen den Schmelzlinien der beiden Komponenten *AC* und *BD* liegt die Schmelzlinie der Verbindung, die ein homogenes Maximum des Schmelzpunktes bei *E* aufweist.

Wir haben, ausgehend von einer der Zusammensetzung der Verbindung entsprechenden Schmelze durch Zusatz von

<sup>1</sup> C. r., 148, 1450.

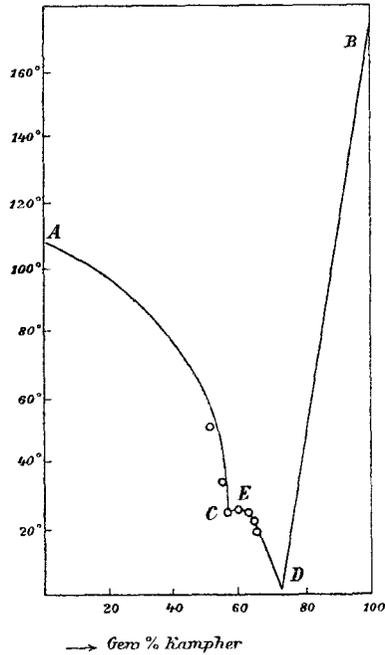


Fig. 3.

Tabelle 3.

## System Kampfer—Resorcin.

Zusatz von Resorcin	Gewichtsbuch Kampfer	Gleichgewichtstemperatur festflüssig in Grad Celsius	Zusatz von Kampfer	Gewichtsbuch Kampfer	Gleichgewichtstemperatur festflüssig in Grad Celsius
1. Menge Kampfer 5·80			2. Menge Resorcin 4·20		
4·200	0·580	25·3	5·800	0·580	25·0
4·396	0·568	25·0	6·091	0·590	24·3
4·564	0·560	23·0	6·752	0·615	22·8
4·755	0·550	24·8	7·877	0·650	20·5
5·142	0·529	33·8			
6·023	0·482	52·0			

Kampfer einerseits, Resorcin andererseits die Gleichgewichtstemperaturen einiger Mischungen bestimmt. Infolge der guten Krystallisationsfähigkeit der Verbindung konnte diese sogar aus der Aufnahme der Zeitabkühlungskurven erschlossen werden. Man sieht, daß die in Tabelle 3 mitgeteilten Versuchsergebnisse, die in Fig. 3 mit  $\circ$  eingezeichnet sind, sich gut den Daten von Caille anpassen.

Wie bereits früher erwähnt, haben wir die aus Mischungen, welche der Kurve *CED* entsprechen, sich abscheidenden Krystalle der Verbindung als Impfkeime für die nicht krystallisierenden Mischungen der beiden früher erwähnten Systeme — allerdings ohne Erfolg — verwendet, der Hauptgrund, weshalb wir auch dieses System in das Bereich unserer Untersuchungen gezogen haben.

---