

hindern läßt, und da, wie unsere Versuche ergeben haben, glycerinhaltiges Wasser noch rascher zum Rosten führt als gewöhnliches, so ist es von Bedeutung, hierüber Klarheit zu schaffen. Zinkweiß, also Zinkoxyd, geht mit Glycerin auch eine Verbindung ein, aber die Reaktion erfolgt längst nicht sozusagen sofort wie bei Bleioxyd. Sie scheint noch etwas langsamer vor sich zu gehen wie bei der Mennige. Lithopone scheint kaum eine Wirkung auszuüben, weder in der Kälte noch in der Wärme. Ebenso verhält sich Baryumsulfat-Schwerspat hierbei indifferent. Wir würden also entsprechend der Raschheit der Bindefähigkeit für Glycerin folgende Reihenfolge aufstellen können: 1. Bleioxyd, 2. Mennige, 3. Zinkoxyd, 4. Bleiweiß. Nicht bindungsfähig sind Lithopone, Baryumsulfat, Bleisulfat.

Versuche in eisernen Schalen ergaben, daß tatsächlich bei den Lithopone-Glycerin-Mischungen verhältnismäßig rasches Rosten eintritt, dagegen bei Mennige, Zinkoxyd und Bleiweiß sozusagen nicht. Bei Bleiweiß mag hierbei noch seine große Deckfähigkeit eine Rolle spielen, die den Luftzutritt möglichst verhindert.

Die Ergebnisse dieser Versuche stehen in Übereinstimmung mit Beobachtungen von Eibner<sup>4)</sup> u. a., wonach Lithoponefarbe am schlechtesten, Mennige am besten schützend wirkt, und Bleiweiß und Zinkweiß bei Verwendung von altem Leinöl nur an den Rändern schwaches Anrosten zeigen.

Neben der Bildung von Mono- und Diglyceriden bzw. vielleicht auch freien Linolsäuren findet beim Trockenprozeß eine Bildung von Essigsäure und vielleicht auch Ameisensäure statt. Die Bildung von Essigsäure wurde von Eibner<sup>5)</sup> beobachtet. Auch diese Säuren werden durch die Bleifarben abgesättigt und dadurch unwirksam gemacht. Daß Mennige tatsächlich wirkt, sogar ohne Sauerstoffabgabe unter teilweiser Bildung von Tetraacetat, ist oben näher ausgeführt worden. Und von Blei-

weiß ist es selbstverständlich, daß es entsprechend reagiert.

Wir sehen also, daß für die Bleifarbenanstriche eine fünffache Möglichkeit der Umsetzung mit dem Leinöl statthat:

1. Die in dem Leinöl in geringem Grade vorhandene freie Säure setzt sich mit den Bleifarben um, d. h. sie wird abgesättigt.

2. Die Bleifarben wirken teilweise verseifend auf das Leinöl, sie bilden leinölsäure Salze und freies Glycerin.

3. Die Bleifarben setzen sich mit dem durch den Verseifungs- oder den Trockenprozeß freigewordenen oder auch als Mangansikkativ-Glycerinlösung zugefügten Glycerin zu Glycerinverbindungen um.

4. Die Bleifarben sättigen auch die beim Trockenprozeß gebildeten Mono- und Diglyceride in ihren freien Glyceridanteilen ab.

5. Die Bleifarben sättigen auch die durch den Trockenprozeß freiwerdenden oder durch Oxydation neu gebildeten Säuren ab, so Essigsäure, evtl. auch Ameisensäure. Hierzu kommt der eigentliche Trockenprozeß, so daß also ein mehrfaches Ineinandergreifen in den endgültigen Prozeß des trocken gewordenen Anstrichs vor sich gegangen ist und noch längere Zeit vor sich gehen wird. Der Trockenvorgang der Farbanstriche ist also noch wesentlich komplizierter als der der trocknenden Öle für sich.

Wie diese Untersuchungen ergeben haben, erfüllen die Bleifarben somit alle Bedingungen, die man an einen Anstrich stellen kann, in vorzüglicher Weise, da sie Deckkraft in höchster Vollkommenheit mit größtmöglicher Dichtigkeit der Decke selbst bei dünnen Anstrichen in weitestgehendem Maße verbinden und Zersetzungsmöglichkeiten, wie sie im Trockenprozeß selbst begründet sind, durch Absättigung der neugebildeten Stoffe beseitigen. [A. 147.]

<sup>4)</sup> A. Eibner, Über fette Öle, S. 173.

<sup>5)</sup> A. Eibner, ebenda, S. 143.

## Versamlungsberichte.

### Colloquium im Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektro-Chemie.

Berlin-Dahlem, 9. Januar 1928.

Dr. D. Deutsch: „Über chemische Gleichgewichte an Grenzflächen und ihre Bedeutung für die physikalische Chemie der Zelle.“

Aus dem Satz von Gibbs und Thomson leitet der Vortr. neue Anschauungen über den physikalisch-chemischen Bau der lebenden Zelle ab. Dieser Satz lautet:

$$A = - \frac{d\sigma}{dc} \cdot \frac{c}{RT}$$

Es bedeutet A die flächenhafte molare Konzentration einer gelösten Substanz an der Grenzfläche, c die molare Volumkonzentration derselben Substanz in der Lösung,  $\frac{d\sigma}{dc}$  ist die

Änderung der Grenzflächenspannung bei Änderung der Volumkonzentration der gelösten Substanz, R ist eine Naturkonstante, T die absolute Temperatur. Es wird also ein gelöster Stoff bei einer gegebenen Temperatur an einer Grenzfläche um so mehr angereichert, je mehr diese Grenzflächenspannung erniedrigt wird. Dementsprechend werden aus einer Lösung mehrerer Stoffe diese je nach ihrem Einfluß auf die Grenzflächenspannung verschieden stark adsorbiert werden, und zwar auch dann, wenn diese Stoffe miteinander im chemischen Gleichgewicht stehen. Vortr. ist es gelungen, den experimentellen Nachweis einer Verschiebung des chemischen Gleichgewichts an der Grenzfläche zu erbringen. Wenn man eine

wässrige Lösung von Thymol — Sulfonphthalein mit einer Spur Salzsäure mit Benzol übersättigt, so schlägt der Farbstoff beim Schütteln in Rotviolett um. Hört man mit dem Schütteln auf, so zeigt sich wieder nach vollendeter Trennung das ursprüngliche Gelb. Beim Durchschütteln entstehen beliebig zu variierende Grenzflächen, und der Farbumschlag ist das Zeichen einer reversiblen Umwandlung des Farbstoffmoleküls und entspricht einer Verschiebung der Wasserstoffionenkonzentration. Der Versuch läßt sich beliebig variieren, und die beschriebene Reaktion entspricht einer scheinbaren Säuerung an der Oberfläche. Nimmt man Malachitgrün zu dem gleichen Versuch bei stark saurer Reaktion, so erhält man den Farbumschlag gelb zu grün. Es liegt also hier eine scheinbare Zunahme der Alkalität der Grenzfläche vor. Die Intensität des Farbumschlags ist durch die Intensität des Schüttelns bedingt. Die Versuche führen zu dem Schluß, daß die elektrolytische Dissoziation an der Grenze einer wässrigen Lösung zurückgedrängt ist. Bei den Oberflächenkräften handelt es sich nach Haber um die aus dem Kristallgitter herausragenden Kräfte, die in der nächsten, außerhalb der Kristallgrenze liegenden Molekülschicht noch eine Wirkung auf die fremden Moleküle ausüben. Eine große Anzahl Stoffe mit polaren Molekülen zeigt unter Umständen eine Orientierung, die man als Mesophase bezeichnet. Es ist oft der Fall, daß im Kraftfeld einer angrenzenden Phase eine bevorzugte flüssige Kristallisation eintritt, und man kann jene Orientierung der Moleküle an Grenzflächen, die Langmuir aufgedeckt hat, als Mesophase an Grenzflächen betrachten. Man wird erwarten können, daß an der Grenzfläche eine erhöhte Elastizität vorhanden ist. Tatsächlich zeigen bei allen Stoffen, wo eine Häutchenbildung stattfindet, die Häutchen auch eine erhöhte Elastizität. Aus der Erkenntnis jener Grenzflächenelastizität, die verschieden ist

von der in der Oberflächenspannung bestehenden Elastizität, ergibt sich eine Erklärung der Elastizität der Gele. Es ist eine ungeheure Grenzfläche, die im Gel zwischen Micellen und der gesättigten Lösung desselben Stoffes, dem Dispersionsmittel, vorhanden ist; diese Grenzflächenschicht ist, wie gezeigt wurde, elastisch, und es lag nahe anzunehmen, daß die Grenzschicht zusammenhängend ist und dem Gel die Elastizität verleiht. Vortr. nimmt also an, daß jene Lösungen, die Oberflächenelastizität zeigen, auch zur Gelbildung neigen, es muß nur die Möglichkeit zur Ausbildung einer kontinuierlichen inneren Grenzfläche bestehen. Die innere Grenzschicht kann durchdringend sein, wenn nur an manchen Stellen die Dispersionsmittelschicht nicht dicker ist als die Reichweite der orientierenden Kräfte, also wenn die Zahl der Micellen sehr groß ist. Es kann aber auch bei einer viel kleineren Micellkonzentration eine zusammenhängende Grenzschicht entstehen, wenn die Micellen von der Kugelgestalt stark abweichen. Vortr. macht dann den Versuch, durch Anwendung der Kenntnisse von jenen Grenzflächen elementare Probleme der Physiologie zu klären. Trotzdem eine Zellmembran im morphologischen Sinne nicht bekannt ist, mußte man eine solche aus verschiedenen Gründen annehmen. Vortr. skizziert hier kurz die Anschauungen über Osmose, die Narkosetheorie von Overton und Meyer und die Traubeschen Anschauungen über die Oberflächenaktivität. Traube konnte ohne Annahme einer Lipoidmembran erklären, wie die Narkotika entsprechend dem Gibbs'schen Satze an den Grenzflächen der Zellen angereichert werden, eine Theorie, die durch die Untersuchungen Warburg's weitgehend gestützt wurde. Um die Festigkeit der Zelle zu erklären, macht hier der Vortr. dieselbe Annahme wie bei dem Gel; bei einem solchen Bau der Zelle aus Micellen und einer wässrigen Lösung als Dispersionsmittel, das z. T. frei, z. T. als Grenzflüssigkeit anwesend ist, müssen wir dann keine Zellmembranen annehmen. Die Permeabilitätserscheinungen der Zelle lassen sich als Lösungsmiteileigenschaften auffassen, sie müssen nicht die Eigenschaften einer Membran sein, sie können auch Eigenschaften der Zelle selbst sein. Andererseits müssen die chemischen Vorgänge in der Zelle nicht unbedingt in der Zellflüssigkeit lokalisiert sein. In der zusammenhängenden Adsorptionsschicht des Zellgels stellen sich Gleichgewichte ein, die sich nur in Lösungsmitteln mit kleineren Dielektrizitätskonstanten als Wasser einstellen würden. Zur Frage der Vitalfärbung läßt sich sagen, daß Farbstoffe in die Zelle um so besser eindringen, je fettlöslicher sie sind, ferner dringen saure Farbstoffe besser bei saurer, basische bei alkalischer Reaktion in die Zelle ein. Vortr. konnte im Modellversuch experimentell zeigen, daß die Verteilung saurer und basischer Farbstoffe zwischen Wasser und Lösungsmitteln mit kleiner Dielektrizitätskonstante durch Säure und Base ähnlich beeinflusst wird. Der Grund ist die geringere elektrolitische Dissoziation in Lösungsmitteln mit kleiner Dielektrizitätskonstante. Ein System mit ausgedehnten inneren Grenzflächen verhält sich wie eine Phase mit kleiner Dielektrizitätskonstante, und so kann der von Vortr. angenommene Bau der Zelle auch die Farbstoffpermeabilität erklären. Die Narkotisierbarkeit der Zellen, die hämolytische Wirksamkeit oberflächenaktiver Stoffe, würde sich auch weiterhin nach der Traubeschen Theorie erklären. Bei den osmotisch wirksamen Stoffen nimmt der Vortr. ebenso wenig eine Membran an wie bei den narkotischen. Sie dringen ebenso gut in die Zelle und können ebenso gut aus ihr wieder heraus wie das Wasser. Es besteht hier jedoch folgender Zufall: alle die Stoffe, die zu der Annahme einer semipermeablen Membran führten, die starken anorganischen Salze und Zucker, erhöhen die Oberflächenspannung des Wassers, und zwar erhöhen diese Stoffe entsprechend dem Gibbs'schen Prinzip die Grenzflächenspannung nur schwach, außerdem ist die Erhöhung der Grenzflächenspannung in erster Annäherung in isosmotischen Lösungen gleich groß, es sind aber geringe Unterschiede, die den Salzen der Hofmeister'schen Reihe entsprechen, ferner ist die Oberflächenspannungserhöhung in kleinen Konzentrationen der Konzentration angenähert proportional. Gilt diese Gesetzmäßigkeit, wie es zu erwarten ist, auch für die Micelle-Wassergrenze, so folgt, daß die besprochenen Stoffe in das Grenzflächenwasser kaum eindringen werden, daher ihre geringe Permeabilität. Sie werden dann die Grenzflächenspannungen erhöhen, also die

Grenzfläche verkleinern. Dies kann nur durch gleichzeitigen Flüssigkeitsaustritt und Volumenverminderung geschehen. Destilliertes Wasser, das die gelösten Stoffe verdünnt, wird eine Verminderung der Grenzflächenspannung hervorrufen, da eine geringe Verdünnung der oberflächenaktiven Stoffe keine so große Oberflächenspannungsveränderung verursacht, wie die Verdünnung der oberflächeninaktiven. Die Grenzflächenspannungsverminderung erzeugt dann eine Vergrößerung der inneren Grenzflächen, verbunden mit einer Volumzunahme. Selbstverständlich gibt es mittlere Konzentrationen — entsprechend den isotonischen —, bei denen die Zelle ihre Grenzflächen, also ihr Volumen bewahren wird. So erklären sich die „osmotischen Erscheinungen“ der Zelle. Zum Schluß zeigte Vortr., daß man auf Grund der von ihm angeführten Vorstellungen auch komplizierteren Erscheinungen näher kommt. So hat man bisher eine physikalisch-chemische Erklärung nicht für die Tatsache gefunden, daß bestimmte Stoffe eine tierische Membran nur nach einer Richtung durchwandern können, nach der anderen nicht, also etwa Fett die Darmwände. Besteht eine solche Membran auf der einen Seite aus Zellen mit sperrigem Bau, die andere aber aus Zellen mit Vakuolen, so werden sich diese beiden Seiten etwa wie Benzol und Wasser mit saurer Reaktion verhalten. Ist nun ein basischer Farbstoff an der Benzolseite, so wird er sich in Form einer indissoziierten Base im Benzol verteilen und von da aus in der Wasserphase sich in Salz umwandeln und so zur anderen Seite kommen. Gelangt der Farbstoff aber von der anderen Seite aus zuerst in die saure Wasserphase, so verwandelt er sich dort in Salz und kann sich daher nicht ins Benzol verteilen. So ist es auch zu erklären, daß bei der Überführung von Stoffen im Organismus stets Säure verbraucht wird, die dann neu erzeugt werden muß. Da es sich hier beim Organismus nicht um Salzsäure, sondern um Milchsäure oder eine andere optisch aktive Säure handelt, so ist damit auch die optische Elektivität der Membranen erklärt.

### Deutsche pharmazeutische Gesellschaft.

Berlin, 25. Januar 1928.

Vorsitzender: Geh. Rat Prof. Dr. H. Thoms.

Prof. Dr. Steudel, Berlin: „Der gegenwärtige Stand der wissenschaftlichen Vitaminforschung.“

Die Vitaminlehre ist ein Grenzgebiet, und, wie in jedem Grenzgebiet, gibt es auch hier noch viele Meinungsverschiedenheiten. Die Grundlagen des ganzen Gebietes sind teils klinische Beobachtungen, teils physiologisch-chemische Resultate, die sich nicht ganz decken. Die Grundlagen verschieben sich von Tag zu Tag, und es ist daher nicht leicht, ein klares Bild über den Stand der Vitaminlehre zu geben. Es handelt sich bei den Vitaminen nicht um etwas ganz Neues, die Kenntnisse haben eine lange Geschichte hinter sich, die Grundlagen der Vitaminforschung wurden durch die großen Fortschritte unserer Kenntnisse über die Eiweiß-Stoffe und insbesondere durch klinische und physiologische Untersuchungen geschaffen. Daß es Mangelkrankheiten gibt, Krankheiten, die hervorgerufen werden durch irgend etwas, das unserer Nahrung fehlt, ist schon lange bekannt. Den ersten Anstoß zu den Untersuchungen bildeten die Beobachtungen über den Skorbut. Eine andere Mangelkrankheit ist Beri-Beri. Vortr. verweist zunächst auf die Untersuchungen und Erfolge bei der Skorbut- und Beri-Beri-Behandlung und verweist besonders auf die Arbeiten von Eickmann, der feststellen konnte, daß weder Eiweiß, Fett, Kohlehydrat noch Mineralstoffe die Krankheiten verursachen. Die Fortschritte sind dann auf einem großen Umweg von einem ganz anderen Gesichtspunkt aus gekommen, als man gefunden hatte, daß Eiweißkörper in Siedehitze durch Salzsäure in Aminosäuren zerlegt werden konnten. Dies führte zu der Überlegung, daß auch die Fermente, das Trypsin der Bauchspeicheldrüse, Eiweiß aufspalten müßten. Von den Peptonen, die man durch die Trypsinspaltung bekommt, war das Antipepton am besten bekannt, und dies kann nichts anderes sein, als ein Gemenge der basischen durch Phosphor-Wolframsäure gefällten Aminosäuren. Im Laufe der weiteren Untersuchungen stellte sich heraus, daß gewisse Aminosäuren lebensnotwendig sind, die nicht synthetisch aufgebaut werden können. Es konnte gezeigt werden, daß es nicht möglich ist, Tiere mit einem