

sie zunächst gar nicht erwartet hatte. In den letzten Jahren hat sich dies besonders beim Vitamin C bestätigt, und ähnliche Verhältnisse künden sich für das Vitamin B₁ an. So hob Vortr. die ausgeprägte Wirkung des Vitamin B₁ auf die Magensaftsekretion hervor, die keine Zusammenhänge mit den nervösen Ausfallserscheinungen bei B₁-Mangel erkennen läßt und die für die in der Praxis vielfach beobachtete appetitsteigernde Wirkung des Vitamin B₁ verantwortlich ist. Nach Feststellungen von Kögl kommt dem Vitamin B₁ auch für das Gedeihen von Pflanzen eine Bedeutung zu, womit erneut zum Ausdruck kommt, daß der ursprüngliche Begriff der „Vitamine“ als lediglich akzessorische Nahrungsfaktoren überholt ist.

Vortr. ging auf die praktischen Auswirkungen der Erkenntnisse über das Vitamin B₁, ein und berichtete, daß ausgesprochene Beriberi-Fälle, also Fälle von B₁-Avitaminose, die früher durch den überwiegenden Genuß von poliertem Reis hervorgerufen wurden, in Niederländisch-Indien heute selten geworden sind. Die dortige Großstadtbevölkerung lebt jedoch immer noch in einem Zustand von latenter Beriberi. In den letzten Jahren hat die holländische Regierung in Batavia große Mengen Vitamin-B₁-Adsorbat an Fullererde aus Reiskleie herstellen lassen und zur Verteilung gebracht (1934: 6000000 Tabletten mit je 0,25 mg Vitamin B₁ in Adsorbatform und 7000 Ampullen eines fast reinen Präparates für die Behandlung perakuter Fälle). Das so erhaltene Material kommt aber für die praktische Anwendung viel zu teuer, denn die täglich benötigte Vitamin B₁-Dosis von 1 mg darf schätzungsweise nur $\frac{1}{10}$ holl. cent kosten. Die Synthese dürfte voraussichtlich imstande sein, Vitamin B₁ in Zukunft zu einem etwa so niedrigen Preise zu liefern, und Vortr. bemerkte, daß damit die Technik, die mit dem Polieren des Reises für die Verbreitung der Beriberi verantwortlich war, nunmehr auch selbst wieder das Gegenmittel für die Praxis bereitstellt.

In Europa ist Vitamin-B₁-Mangel sehr selten beobachtet worden. Dies hat nichts mit dem Klima zu tun, sondern röhrt daher, daß die Hauptnahrungsmittel Kartoffeln, Fleisch, Erbsen, Bohnen usw. genügend Vitamin B₁ enthalten. Nur Weißbrot enthält nicht genügend, aber immerhin bedeutend mehr als polierter Reis. Zur schnellen Erkennung eines u. U. nur geringfügigen Vitamin-B₁-Mangels wäre aber auch für die europäische Medizin eine schnell arbeitende chemische Methode zur Bestimmung von Vitamin B₁ im Blut oder im Harn sehr erwünscht. Vortr. hat die von R. Kuhn aufgefundene Oxydation von Vitamin B₁ zu dem durch lebhafte Fluoreszenz ausgezeichneten Thiochrom zu einer quantitativen Bestimmungsmethode entwickelt, die mit vitamin-B₁-reichen Extrakten — vorläufig aber noch nicht mit Körperflüssigkeiten — zuverlässige Werte liefert. — Zum Schluß wies Vortr. darauf hin, daß er dem Vitamin B₁ den Namen Aneurin gegeben habe, der inzwischen von der Literatur übernommen wurde. Vortr. plädierte für die zunehmende Verwendung der Trivialnamen der Vitamine, soweit solche festgesetzt sind („Ascorbinsäure“ statt „Vitamin C“, „Lactoflavin“ statt „Vitamin B₂“ usw.), damit die Vorstellung von einer Verwandtschaft unter den einzelnen Vitaminen, die sich weder chemisch noch auch physiologisch rechtfertigen läßt, und die gerade in medizinischen Kreisen zu Verwirrungen führt, verschwindet.

Colloquium des Kaiser Wilhelm-Instituts für physikalische Chemie und Elektrochemie.

Berlin-Dahlem, am 1. Dezember 1936.

A. Winkel u. W. Witt (vorgetr. von W. Witt): „Die Darstellung und Sedimentationsgeschwindigkeit definierter Quecksilber-Aerosole“.^{o)}

Für die Erforschung des kolloiden Zustandes sind Grundsysteme, an denen man typische Eigenschaften besonders gut erkennen kann und die stets gut reproduzierbar dargestellt werden können, von besonderer Bedeutung. Für die Untersuchung des Verhaltens von Aerosolen bei der Sedimentation haben wir daher Quecksilbernebel mit bestimmten, gut definierten Eigenschaften, wie Teilchengröße, Raumerfüllung und Struktur, dargestellt.

^{o)} Vgl. Winkel, „Schwebstoffe in Gasen“, diese Ztschr. 49, 404 [1936].

Zur Messung der Sedimentationsgeschwindigkeit stehen uns grundsätzlich zwei Methoden zur Verfügung. Die eine beruht darauf, daß man dem Aerosol, das sich in einem größeren Untersuchungsraum befindet, in verschiedenen Höhen und nach verschiedenen Zeiten Proben entnimmt und den Gehalt an kolloidverteilter Substanz analytisch ermittelt. Aus der Konzentrationsabnahme mit der Zeit in verschiedenen Höhen ergibt sich dann die Sedimentation. Exakter, wenn auch mühsamer, ist die zweite Methode, die auf der ultramikroskopischen Betrachtung der Einzelteilchen beruht. Die Messung der Sedimentation geschieht dann so, daß man im Okular des Mikroskops einen Maßstab anbringt und die Zeit misst, die die Teilchen benötigen, um von einer Marke zur andern zu fallen. Beide Methoden wurden ausprobiert, jedoch die letztere vornehmlich angewandt. Die Sedimentationsgeschwindigkeit ist vor allem vom Radius und von der Dichte der Teilchen abhängig, wie aus dem Stokeschen Gesetz hervorgeht. Es gilt aber nur für kugelförmige Teilchen mit glatter Oberfläche. Verwickelt geformte Staube werden dem Gas immer einen größeren Widerstand bieten und entsprechend langsamer fallen. Außerdem werden sie nie die normale Dichte der kompakten Substanz haben. Solche Teilchen mit streng kugeliger Gestalt haben wir sicher in Händen, wenn wir Flüssigkeiten aus Düsen zerstäuben oder aber auch, wenn Quecksilber unter Wasserstoff durch einen Kurzschlußfunken verdampft wird. — Es wird eine Apparatur angegeben, die zur Darstellung definierter Hg-Aerosole dient und folgende Vorteile bietet: Der Nebel wird sofort in ein größeres Luftvolumen übergeleitet und dadurch ein Aggregieren verhindert. Durch die Zahl der Funkenübergänge kann jede beliebige Konzentration erreicht werden. Pt und andere Fremdmetalle sind abwesend. Es kann jedes beliebige Gas durch die Apparatur geleitet werden. Darin wurden dann zunächst Hg-Nebel unter Wasserstoff dargestellt und Teilchengrößenverteilungskurven aufgenommen. Aus der Steilheit der Maxima war zu erkennen, daß die so dargestellten Hg-Nebel ganz außerordentlich gleichzeitig waren. Die Kurven waren außerdem beliebig oft reproduzierbar. Nebel, die in Luft, CO₂ oder Sauerstoff dargestellt wurden, zeigten eine wesentlich geringere Dichte als die des kompakten Quecksilbers. Die Abnahme der Dichte ist darauf zurückzuführen, daß sich auf die Nebelteilchen oxydative Verunreinigungen setzen. Sie wird gegeben durch das jeweilige Verhältnis Hg/HgO.

Dr. A. Winkel (gemeinsam mit Dr. Niklas u. Dr. Baum): „Über die konduktometrische Titration dissoziierender Quecksilber(2)salze mit Natriumchlorid.“

Die Versuche, dissoziierende Merkurialsalze mit Kaliumjodidlösung zu titrieren, schlugen fehl, da sich dabei Niederschläge ausscheiden, die wechselnde Zusammensetzung besitzen. Dagegen lassen sich derartige Lösungen leicht mit Natriumchlorid- und Natriumbromidlösung bestimmen. Die Titrationskurven zeigen dabei einen stark abfallenden und nach Überschreiten des Äquivalenzpunktes einen steil ansteigenden Ast. Diese Kurvenform erklärt sich daraus, daß die durch die Hydrolyse der dissoziierenden Merkurialsalze vorhandenen Wasserstoffionen im Verlauf der Titrationsreaktion verschwinden. (Quecksilber(2)chloridlösungen sind nicht hydrolysiert.)

Die Reaktion verläuft in gleicher Weise bei Anwesenheit von nicht zu viel überschüssiger Säure. Es wurde bis zum 5fachen der äquivalenten Hg-Menge angewandt.

Die Titration ist besonders gut bei mittleren Konzentrationen von 1 bis 20 mg Hg in 50 cm³ Lösung anwendbar. Sie ist aber auch bis zu Konzentrationen von 50 γ Hg in 10 cm³ Lösung herab einwandfrei durchzuführen. Bei noch geringeren Konzentrationen verbietet sie sich dagegen, da sich dann die vollständige Einstellung der Reaktion sehr verzögert. Die Genauigkeit der Bestimmung unter den von uns gewählten Bedingungen war etwa ± 1%; diese Fehlgrenze könnte ohne Mühe noch weiter herabgesetzt werden.

Bei der Titration dürfen Silbersalze nicht vorhanden sein, ebensowenig Bleisalze in großen Mengen und Tallosalze. Dagegen stören Cadmiumnitrat, Zinknitrat, Kupfernitrat in salpetersaurer Lösung die Bestimmung nicht, ebensowenig

natürlich alle Kationen, die keine oder nur lose gebundene Halogenidkomplexe in wässriger Lösung bilden.

Die Titration eignet sich besonders zur Bestimmung von Quecksilber in Amalgamen. Die Legierung wird dabei in einer geringen Menge konz. Salpetersäure aufgelöst. Ein kleiner Überschuß an Säure braucht nicht entfernt zu werden.

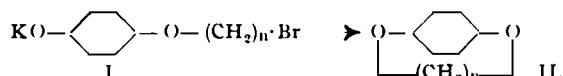
P. A. Thiessen u. K. Herrmann (vorgetr. von K. Herrmann): „Eine einfache Methode zur Herstellung höchst gereinigten Leitfähigkeitswassers?“

Um Leitfähigkeitsmessungen in den höchsten Verdünnungen ($> 10000 \text{ l/Mol}$) auszuführen, wurde eine einfache Wasserdestillationsanlage konstruiert, die ein Wasser mit einer Leitfähigkeit $\kappa_{H_2O}^{25^\circ} = 6,5 - 8 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1}$ liefert bei einer stündlichen Ausbeute von etwa 400 cm^3 . Zu diesem Zwecke werden 5 l Leitfähigkeitswasser ($\kappa = 1,5 - 2 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$) durch 20 bis 30stündiges Erhitzen auf $80 - 90^\circ$ unter gleichzeitigem Durchleiten eines hochgereinigten Stickstoffstroms von den gasförmigen Verunreinigungen (CO_2 und NH_3) weitestgehend befreit. Dieses entlüftete Wasser wird dann aus einer Quarzglasapparatur im Stickstoffstrom in das Leitfähigkeitsgefäß überdestilliert. Als Ursache für eine Verunreinigung des Destillats wurde das störende Kriechen des Wassers aus dem Destillationskolben in den Kühler erkannt; dieses wird durch das Erhitzen der Gefäßwand mit einer elektrischen Heizung vermieden; der emporkriechende Flüssigkeitsfilm wird dadurch zur Verdampfung gebracht. Durch den Einbau einer weiteren Destillationsstufe wurde ein Wasser mit einer Leitfähigkeit $\kappa_{H_2O}^{25^\circ} = 5,9 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1}$ gewonnen (theoretischer Wert infolge der Eigendissoziation des Wassers $\kappa_{H_2O}^{25^\circ} = 5,52 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1}$). Die Kosten der Anlage betragen etwa 150 RM.

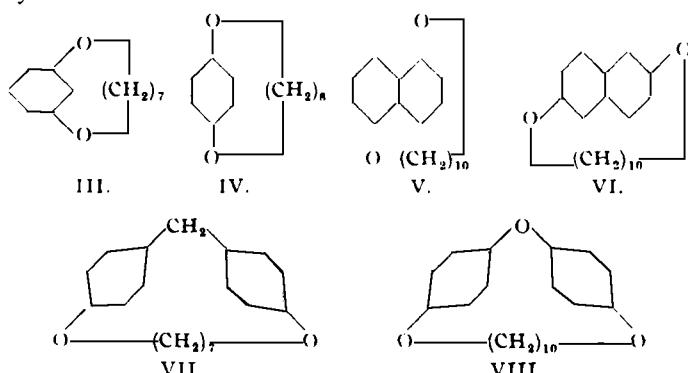
Berlin-Dahlem, am 9. Dezember 1936.

A. Lüttringhaus: „Stereochemische Untersuchungen an aromatischen Ringsystemen.“

Vortr. teilte schon früher⁸⁾ eine einfache Ringschlußmethode mit, die unter Anwendung des Zieglerschen Verdünnungsprinzips die Darstellung von Äthern des Resorcins und Hydrochinons (z. B. II) gestattete, bei denen der Benzolkern in m- oder p-Stellung überbrückt ist.



Z. B. ließen sich der Hydrochinon- und der Resorcin-dekamethylenäther in 80- bzw. 60%iger Ausbeute erhalten. Der engste nach dieser Methode darstellbare m-Ring ist der 12gliedrige Resorcin-heptamethylenäther (III), der engste p-Ring der 14gliedrige Hydrochinon-oktamethylenäther (IV). Die Bildung eines Resorcin-hexamethylenäthers konnte mit Sicherheit nicht nachgewiesen werden, erscheint aber nicht ausgeschlossen. Bemerkenswerterweise stellen diese, übrigens bislang engsten durch Ringschluß erhaltenen derartigen Ringe, auch an Stuartschen Modellen das Minimum dar. Es ergeben sich also keine Anhaltspunkte für das Vorkommen von wesentlich vom starren Sechseck abweichenden Formen des Benzolsystems.

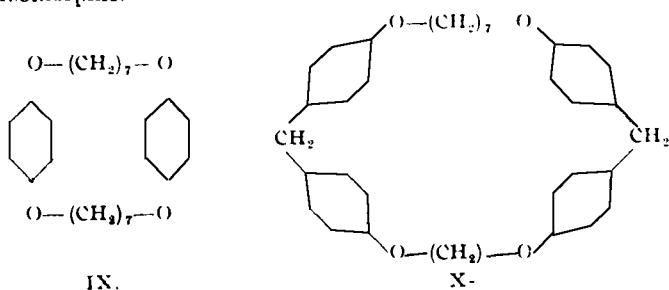


⁸⁾ Die Apparatur wird kurz in der „Chem. Fabrik“ beschrieben werden.

⁹⁾ Diese Ztschr. 48, 401 [1935].

Beim Naphthalin gelang auf gleichen Wege erstmalig die Überbrückung der 1,5- und der 2,6-Stellung (V, VI) durch 10 Methylengruppen in 60- bzw. 22%iger Ausbeute. Das Mißlingen der Überbrückung der 1,5-Stellung durch eine Okta-methylenkette im Gegensatz zum Hydrochinon spricht für weitgehend starre und ebene Anordnung der Naphthalinkerne. Beim Diphenylmethan (VII) gelang der bislang vergeblich versuchte Ringschluß über die p-p'-Stellung, und zwar mit 10 (68%), 8 (36%) und 7 (5%) Methylengruppen. Das starke Abfallen der Ausbeute bei Verkleinerung der Brücke spricht wiederum für weitgehende Starrheit der Benzolkerne. Beim p-Diphenol konnte ein intramolekularer Ringschluß durch eine Dekamethylenbrücke auch nicht in Spuren erzielt werden. Somit besteht auch bei Diphenylderivaten kein Anhaltspunkt für das Vorkommen von Formen mit merklicher Abweichung von der starren gestreckten Anordnung der beiden Kerne.

Bei p-p'-Dioxydiphenyläther (VIII) konnte zwar mit 10 Methylengruppen ein Ringschluß erzielt werden, aber nicht mehr mit einer Okta-methylenbrücke, obgleich die Reaktionsgeschwindigkeit der freien Hydroxylgruppe in den entsprechenden Halbäthern des Typus I gegenüber Bromalkyl gleich groß ist. Dieser auffallende Unterschied gegenüber dem Dioxydiphenylmethan macht wahrscheinlich, daß der Valenzwinkel am Sauerstoff in diesem Falle merklich größer ist als an der Methylengruppe, was übrigens auch aus Dipolmomentmessungen anderer Autoren hervorgeht. Eine weitere Stütze hierfür liefern Isomorphieversuche: während Fluoren und Diphenyloxid, bei denen die $\text{CH}_2<$ - bzw. $\text{O}<$ -Gruppe in ein starres System eingebaut ist, offenbar eine lückenlose Reihe von Mischkristallen bilden, geben die entsprechenden offenen Verbindungen Diphenylmethan-Diphenyläther, ebenso auch entsprechende Derivate ein Eutektikum ohne Anzeichen von Isomorphie.



Die dargestellten cyclischen Äther sind wohldefinierte, gut kristallisierende Substanzen. Ihre an sich schon durch die Synthese weitgehend gesicherte Konstitution wurde durch Molekulargewichtsbestimmung, Nachweis des Fehlens aktiven Wasserstoffes sowie durch Spaltung mit Bromwasserstoff in das entsprechende Polymethylenbronid bzw. Dioxybenzol, -Naphthalin usw. festgelegt. In vielen Fällen wurden auch die durch Zusammentritt zweier Halbäthermoleküle vom Typ I gebildeten Äther doppelter Molekülgröße, z. B. IX und X, isoliert.

Deutsche Gesellschaft für Mineralölforschung und Brennkrafttechnische Gesellschaft e. V.

Gemeinsame wissenschaftliche Tagung
vom 5. bis 7. November 1936.

Technische Hochschule zu Berlin-Charlottenburg.

Der Vorsitzende, Prof. Dr. Ubbelohde, begrüßte zuerst die Vertreter ausländischer Regierungen, die Vertreter der Reichsregierung und Reichsbehörden, der Partei, der Länder, Provinzen und Städte. Er gab bekannt, daß Dr. Spilker, Duisburg, und Prof. Dr. F. Fischer, Mülheim, zu Ehrenmitgliedern der Gesellschaft ernannt worden sind. Die Verdienste Dr. Spilkers liegen besonders auf dem Gebiete der Erforschung der Kohle und des Teers, und er hat mit diesen Arbeiten schon grundlegende Vorarbeiten auf dem Gebiete des Mineralöles geleistet. Die Verdienste Prof. Dr. Fischers werden in seiner Bezin- und Öl-Synthese erblickt, und die Durchführung in der Technik stellt eine wissenschaftlich-technische Leistung ersten Ranges dar.