

## Zusammenfassung.

Es erscheint nicht überflüssig, die bei der Dehydrierung der Sterine und Gallensäuren bisher sicher festgestellten Ergebnisse — weil sie augenblicklich von besonderem Interesse sind — zusammenzustellen, da nur sie der weiteren Forschung als Grundlage dienen können: 1) Durch Dehydrierung von Cholesterin, sowie des daraus leicht zugänglichen Kohlenwasserstoffs  $C_{18}H_{28}$  von Mauthner und Suida<sup>2)</sup> mit Palladium-Kohle wird, neben anderen Produkten, Chrysen gebildet. Ebenso entsteht bei der Dehydrierung des Cholesterins mit Zinkstaub Chrysen. — 2) Bei der Dehydrierung von Cholesterin, Cholesterylchlorid und Cholsäure mit Selen tritt gleichfalls Chrysen auf. Daneben aber erscheinen, ebenso wie bei der Dehydrierung des Ergosterins — außer anderen Verbindungen — die zwei sehr charakteristischen Kohlenwasserstoffe von der Zusammensetzung  $C_{18}H_{16}$  und  $C_{25}H_{24}$ . — 3) Für die Verschiedenheit der aus Cholesterin resp. Ergosterin stammenden reinen Kohlenwasserstoffe  $C_{18}H_{16}$  und  $C_{25}H_{24}$  haben sich sowohl durch chemische, wie auch durch physikalische Untersuchungs-Methoden bisher keine Anhaltspunkte ergeben, so daß man berechtigt ist, sie für die genannten beiden wichtigen Sterine für identisch zu erklären. — 4) Ob unter den Produkten der Dehydrierung von Cholesterin und Ergosterin mit Selen andere, sicher voneinander verschiedene Kohlenwasserstoffe entstehen, ist noch nicht erwiesen. — 5) Die Zusammensetzung des Kohlenwasserstoffs  $C_{18}H_{16}$  ist durch zahlreiche Untersuchungen einwandfrei festgestellt. — 6)  $C_{18}H_{16}$  ist mit [1,2-Cyclopenteno-phenanthren] (Cook) nicht identisch. — 7) Eine gewisse Wahrscheinlichkeit besteht vielleicht für die Annahme, daß nach der Synthese von Kon dargestelltes  $\gamma$ -Methyl-[1,2-cyclopenteno-phenanthren] mit  $C_{18}H_{16}$  identisch ist. — 8) Die von E. Bergmann und Hillemann als  $\gamma$ -Methyl-[1,2-cyclopenteno-phenanthren] bezeichnete Verbindung ist dagegen nicht identisch mit  $C_{18}H_{16}$ .

Mit der weiteren Erforschung der Sterin-Dehydrierungsprodukte und der Aufklärung des Dehydrierungs-Verlaufes sind wir zur Zeit beschäftigt. Wir danken der „Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft“ für die wertvolle Förderung unserer Arbeiten und ebenso dem „J.-G.“ Werk Elberfeld und Hrn. Prof. Dr. Hörlein für die gütige Überlassung größerer Mengen von Ergosterin. — Hrn. Dr. Colonius, der uns bei unserer Untersuchung wiederholt unterstützt hat, sprechen wir gleichfalls unseren besten Dank aus.

## 25. Alfred Stock und Friedrich Cucuel: Die Bestimmung des Quecksilber-Gehaltes der Luft.

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 19. Dezember 1933.)

Die Ermittlung des Quecksilber-Gehaltes der Luft in Laboratoriums- und sonstigen Arbeits-Räumen (gewerblichen Betrieben, zahnärztlichen Behandlungszimmern, Schul-Physiksalen usw.) ist in Anbetracht der gesundheitlichen Gefahren, die längerer Aufenthalt in auch nur schwach quecksilberhaltiger Luft mit sich bringt, von großer praktischer Bedeutung. Die Analyse muß Quecksilber-Mengen bis zur Größenordnung von  $1 \gamma/m^3$  erfassen. Monatelanger Aufenthalt in Räumen mit wenigen  $\gamma$  Quecksilber im Kubikmeter Luft kann schon zu den ersten Erscheinungen der chronischen Quecksilber-Vergiftung führen: Müdigkeit, Benommenheit, Verstimmungen, Kopfschmerz<sup>1)</sup>. Bei täglich mehrstündigem Arbeiten in einem Laboratoriums-

<sup>2)</sup> Monatsh. Chem. **17**, 41 [1896].

<sup>1)</sup> vergl. A. Stock, Ztschr. angew. Chem. **41**, 663 [1928].

Raum mit  $15 \gamma \text{ Hg/m}^3$  Luft erkrankten die meisten Personen deutlich nach einigen Wochen<sup>2)</sup>.

Leider lassen sich diese kleinsten Quecksilber-Mengen in der Luft nicht unmittelbar nachweisen oder quantitativ bestimmen. Das von B. Nordlander empfohlene<sup>3)</sup> Selensulfid-Papier wird nur bei mehr als  $150 \gamma \text{ Hg/m}^3$  geschwärzt. Das spektroskopische Verfahren von K. Müller und P. Pringsheim<sup>4)</sup> erfordert einen teuren Apparat, versagt allerdings erst unterhalb  $5 \gamma \text{ Hg/m}^3$ . In gewissen Fällen, wo es sich um eine große Zahl laufender Bestimmungen handelt, wird es sich wegen der Einfachheit und Schnelligkeit der Ausführung mit Vorteil verwenden lassen.

Im allgemeinen bleibt man darauf angewiesen, das Quecksilber aus der Luft zunächst anzureichern. Der einfachste Weg ist die Kondensation mit flüssiger Luft. Das kondensierte Quecksilber wird in Chlorwasser gelöst und colorimetrisch mit Diphenyl-carbazon<sup>5)</sup> oder mikrometrisch<sup>6)</sup> bestimmt. Wir geben jetzt auch in diesem Falle dem mikrometrischen Verfahren, bei dem das Quecksilber elektrolytisch auf Kupferdraht abgeschieden, von diesem abdestilliert und unter dem Mikroskop als Kügelchen gemessen wird, den Vorzug, weil es zuverlässiger und eindeutiger ist und weil sich die chlor-haltige Quecksilberchlorid-Lösung ohne weiteres elektrolysieren läßt. Die colorimetrische Analyse wird durch das freie Chlor erschwert. Doch kann man sie anwenden, wo es an der erforderlichen Vertrautheit mit dem mikrometrischen Verfahren fehlt, und wenn man die nötigen, in den angeführten Veröffentlichungen beschriebenen Vorsichts-Maßregeln beachtet.

Zum Kondensieren des Quecksilbers benutzt man zweckmäßigerweise ein möglichst dünnwandiges Doppel-U-Rohr (25 cm hoch; vordere Schenkel mindestens 2 cm, hintere 1 cm weit), das auf einer Seite mit einer Gasuhr und einer Saugvorrichtung in Verbindung steht und auf der anderen Seite in das Rohr ausläuft, durch das die Luft zuströmt. Dieses Rohr muß so lang sein (mindestens 30 cm), daß nur die Luft des Raumes und nicht auch von der flüssigen Luft abdunstende angesaugt wird<sup>7)</sup>. Man saugt 300—500 l Luft mit einer Strömungs-Geschwindigkeit von etwa 60 l in der Stunde hindurch, ohne die Luft zu trocknen oder von Kohlendioxyd zu befreien. Gegen den Schluß hin bringt man an das (hierfür nach unten umgebogene) Ende des Ansaugrohres ein Gefäß mit etwa 50 ccm Chlorgas, so daß dieses langsam mit der Luft eingesaugt wird und sich auf dem schon vorhandenen Kondensat im U-Rohr niederschlägt. Man entfernt dann die flüssige Luft aus dem Kühl-Vakuumzylinder, schiebt den entleerten, noch kalten Zylinder wieder über das U-Rohr und läßt es darin allmählich auf

<sup>2)</sup> vergl. A. Stock, Ztschr. angew. Chem. **42**, 999 [1929].

<sup>3)</sup> Ind. Engin. Chem. **19**, 518, 522 [1927].

<sup>4)</sup> Ztschr. Physik **65**, 739 [1930]. Vergl. das Sammelreferat von F. Cucuel „Nachweis und Bestimmung kleiner Mengen Quecksilber“, Mikrochemie **13**, 321 [1933], eine Übersicht über das einschlägige Schrifttum.

<sup>5)</sup> vergl. A. Stock u. E. Pohland, Ztschr. angew. Chem. **39**, 791 [1926]; A. Stock u. W. Zimmermann, ebenda **41**, 546 [1928], **42**, 429 [1929]; A. Stock u. H. Lux, ebenda **44**, 200 [1931], sowie B. L. Moldawskij, Shurnal prikladnoi Chimii **3**, 955 [1930] (C. **1931**, I 1644).

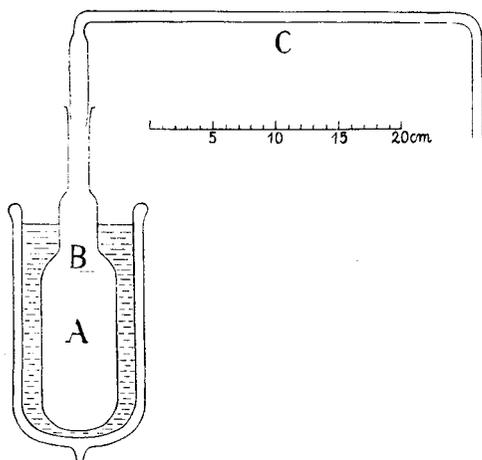
<sup>6)</sup> A. Stock u. H. Lux, Ztschr. angew. Chem. **44**, 200 [1931]; A. Stock, H. Lux, F. Cucuel u. H. Köhle, ebenda **46**, 62 [1933].

<sup>7)</sup> Abbildung: Mikrochemie **13**, 364 [1933].

Zimmer-Temperatur kommen. Das kondensierte Kohlendioxyd siedet langsam weg, das Wasser schmilzt und nimmt Chlor auf; das vorhandene Quecksilber geht dabei in Chlorid über, das sich im Wasser löst, so daß keine Verluste durch Verdampfen von Quecksilber entstehen können. Das U-Rohr wird 3-mal mit je 5 ccm Chlorwasser ausgespült, die Flüssigkeit in einem 25-ccm-Becherglas gesammelt und elektrolysiert<sup>8)</sup>. Bei dieser Arbeitsweise wird alles in der Luft vorhandene Quecksilber erfaßt (s. unten).

Das Verfahren bleibt auch bei hohem Kohlendioxyd-Gehalt der Luft brauchbar. Hiervon überzeugten wir uns bei Analysen, in denen wir den Quecksilber-Gehalt in gewissen organischen Substanzen durch Verbrennen feststellten, sowie bei Versuchen<sup>9)</sup> über das Auftreten von Quecksilber in der Atemluft von Personen, die sich längere Zeit in quecksilber-haltiger Luft aufgehalten hatten. Bei solchen Analysen ist besonders darauf zu achten, daß das mit flüssiger Luft erhaltene reichliche Kondensat möglichst langsam verdampft. Wir brachten das Kondensationsrohr<sup>10)</sup> aus der flüssigen Luft in ein Kohlendioxyd-Aceton-Bad und ließen es darin ganz allmählich auf Zimmer-Temperatur kommen. So ging bei Kontroll-Analysen selbst dann kein Quecksilber verloren, wenn der Luft 50% Kohlendioxyd beigemischt worden waren. Wurde das Kondensat dagegen schnell erwärmt, so nahm das stürmisch verdampfende Kohlendioxyd viel, bis zu 10%, vom vorhandenen Quecksilber mit.

Kann man mit flüssigem Stickstoff kühlen, in dem sich atmosphärische Luft ja ohne weiteres kondensiert, so werden Gasuhr und Saugvorrichtung entbehrlich. Wir benutzten den in Abbild. 1 wiedergegebenen Apparat. Das Kondensationsgefäß A



Abbild. 1.

Apparat zur Hg-Bestimmung in der Luft.

faßt bis zur Marke B 325 ccm. Diese Menge flüssiger Luft entspricht  $\frac{1}{4}$  m<sup>3</sup> gasförmiger Luft (20°, 760 mm). Durch ein engeres Ansatzrohr und einen Schliff ist A mit dem am Ende nach unten gebogenen Luft-Ansaugrohr C verbunden. Sobald man A in flüssigen Stickstoff stellt, verflüssigt sich die durch C zuströmende Luft. Von Zeit zu Zeit hält man unter das Ende von C ein Gefäß mit etwa 20 ccm Chlorgas, das sich mit der Luft kondensiert und später, wie es schon oben beschrieben wurde, das kondensierte Quecksilber in Chlorid verwandelt. Ist nach einigen Stunden die Marke B von der verflüssigten Luft erreicht, so entfernt man den flüssigen Stickstoff, läßt die flüssige Luft innerhalb des entleerten Vakuum-Gefäßes langsam verdampfen und führt die weitere Analyse wie oben durch.

<sup>8)</sup> Die Anwesenheit des Chlors stört, wie gesagt, die Elektrolyse nicht, macht es jedoch notwendig, das Röhrchen, in dem später das Abdestillieren des Quecksilbers vom Kupferdraht erfolgt, mit Natronlauge vorzubehandeln (vergl. Ztschr. angew. Chem. 44, 203 [1931]).

<sup>9)</sup> Von Hrn. Franz Gerstner ausgeführt.

<sup>10)</sup> Dessen erster Teil zur Vermeidung von Verstopfungen weiter war als sonst.

Daß dieses Verfahren auch bei recht kleinen Quecksilber-Mengen zuverlässig arbeitet, wurde durch die folgenden, mit Luft von bekanntem Quecksilber-Gehalt vorgenommenen Analysen bewiesen: Wir leiteten die Luft, die nach A strömte, zunächst durch ein in flüssiger Luft gekühltes U-Rohr, in dem sich alles in ihr vorhandene Quecksilber kondensierte, und beluden sie darauf mit einer bekannten Menge Quecksilber-Dampf. Zu diesem Zweck ließen wir sie über ein auf  $120^{\circ}$  erhitztes, mikrometrisch ausgemessenes Quecksilber-Kügelchen streichen, das auf einem Objekt-Träger in einem Glasrohr lag und dessen Durchmesser nach Beendigung des Versuches wieder gemessen wurde. Aus der Abnahme ergab sich die verdampfte Quecksilber-Menge.

Angewandt: I.  $0.35 \gamma$  Hg, II.  $0.17 \gamma$  Hg

Gefunden:  $0.31 \gamma$  Hg,  $0.19 \gamma$  Hg

Mit dieser Apparatur ließ sich auch einwandfrei nachweisen, daß sich aus quecksilber-haltiger Luft bei der Abkühlung mit flüssiger Luft das Quecksilber quantitativ abscheidet. Wir verflüssigten Luft, die durch das mit flüssiger Luft gekühlte U-Rohr (s. oben) gegangen war, in flüssigem Stickstoff und fanden bei zwei Versuchen<sup>11)</sup> in den dabei erhaltenen Kondensaten nur je  $0.01 \gamma$  Quecksilber.

Wir benutzten das Verfahren ferner zur Untersuchung der Frage, ob sich Quecksilber, das nach unseren demnächst zu veröffentlichen Untersuchungen in der Natur außerordentlich verbreitet ist, nicht auch in der gewöhnlichen, im Freien entnommenen Luft nachweisen lasse. Bei zwei derartigen Versuchen größeren Maßstabes kondensierten wir in demselben Gefäß nacheinander je 7 Portionen, zusammen  $2.5 \text{ m}^3$  Luft, die einer Stelle entstammte, wo eine Verunreinigung durch Laboratoriums-Dämpfe, industrielle Abgase und dgl. nicht anzunehmen war. Als Quecksilber-Gehalt der gesamten Verdampfungs-Rückstände fanden wir in beiden Fällen  $0.03 \gamma$ , während die mit den gleichen Reagenzien durchgeführten Blind-Analysen nur  $0.01 \gamma$  Hg ergaben. Bei fünf weiteren, mit kleineren Luftmengen, je  $300-600 \text{ l}$ , angestellten Analysen übertrafen die Quecksilber-Werte diejenigen der gleichzeitigen Blind-Analysen ( $0.01-0.02 \gamma$  Hg) durchweg um wenige hundertstel  $\gamma$ . Diese Ergebnisse sprechen dafür, daß die atmosphärische Luft einen gewissen, an der Grenze der analytischen Nachweisbarkeit liegenden Quecksilber-Gehalt hat. Wir haben diese recht heiklen Analysen nicht weiter fortgesetzt, weil sich der Beweis für die Anwesenheit von Quecksilber in der Atmosphäre einfacher mit der Feststellung erbringen ließ, daß sich im Regenwasser fast immer Quecksilber findet. Hierüber soll demnächst eingehender berichtet werden.

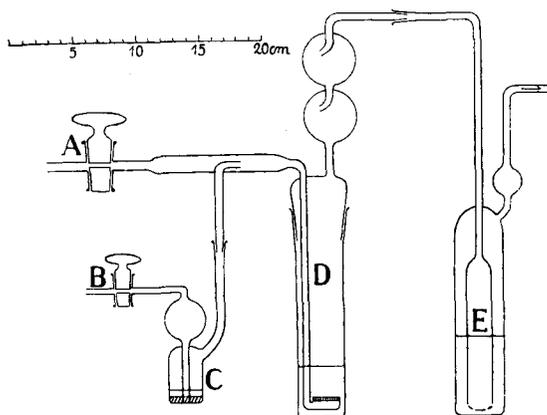
Wo man keine flüssige Luft zur Verfügung hat, muß man sich anderer Mittel bedienen, um das Quecksilber aus der Luft herauszuholen. Nicht empfehlenswert ist nach unseren Versuchen die im Schrifttum eine große Rolle spielende Absorption mit Gold. Gold-Drahtnetz absorbiert nicht vollständig. Blattgold absorbiert nur bei sehr kleinen Strömungs-Geschwindigkeiten hinreichend und muß auf über  $900^{\circ}$  erhitzt werden, damit es das aufgenommene Quecksilber wieder abgibt. Gold-Asbest hält selbst bei dieser Temperatur noch Quecksilber zurück<sup>12)</sup>.

<sup>11)</sup> Angewandt je  $150 \text{ l}$  Luft mit  $0.6 \gamma$  Hg/ $\text{m}^3$  und  $1.2 \gamma$  Hg/ $\text{m}^3$ .

<sup>12)</sup> vergl. Dissertat. Franz Gerstner, Techn. Hochschule Karlsruhe, 1931, S. 40; auch B. W. Nordlander, Ind. Engin. Chem. **19**, 522 [1927].

Als recht brauchbar erwies sich ein vor kurzem von B. I. Moldawskij<sup>13)</sup> angegebenes Verfahren, nach welchem der Luft, in der das Quecksilber bestimmt werden soll, Brom-Dampf beigemischt und das gebildete Quecksilberbromid in Wasser aufgenommen wird. Moldawskij arbeitete mit Rücksicht auf das von ihm benutzte colorimetrische Quecksilber-Bestimmungsverfahren mit nur 2 ccm Waschflüssigkeit. Bestimmt man, was sich empfiehlt, das Quecksilber auch in diesem Fall mikrometrisch, so ist man hinsichtlich der Menge der Waschflüssigkeit weniger gebunden. Weil das Verfahren bisher nur russisch veröffentlicht ist, beschreiben wir es ausführlich.

Unsere Apparatur (Abbild. 2) besteht im wesentlichen aus den Hähnen A und B, dem kleinen, mit 2 ccm Brom und 2 ccm Wasser beschickten Blasen-Zähler C, der etwa



Abbild. 2. Apparat zur Hg-Bestimmung in der Luft nach Moldawskij.

30 ccm Wasser enthaltenden Glasfilter-Gaswaschflasche D<sup>14)</sup> und der Gaswaschflasche E, in der der überschüssige Bromdampf mit Natronlauge absorbiert wird. An E schließen sich Gasuhr und Saugvorrichtung (Wasserstrahl-Pumpe u. dgl.) an. Ein Hahn vor der letzteren gestattet die Regelung der Strömungs-Geschwindigkeit. Die Hähne A und B werden so eingestellt, daß die Hauptmenge der angesaugten Luft (60—100 l stündlich) durch A und nur ein kleiner Teil durch C (1—2 Blasen in der Sekunde) strömt. Die brom-haltige Luft mischt sich, wie ersichtlich, dem Hauptluftstrom bei. Das Wasser in D muß dauernd gelb gefärbt sein, wenn Quecksilber-Verluste vermieden werden sollen. Nachdem einige hundert Liter Luft durch die Apparatur gegangen sind, wird der Inhalt der Waschflasche D unter Nachspülen mit wenig Wasser in ein Becherglas gegeben. Das Volum der Flüssigkeit soll 40—50 ccm nicht übersteigen. Man vertreibt die Hauptmenge des freien Broms durch 10 Min. langes Erhitzen auf dem Wasserbade und unterwirft die Lösung nach Zusetzen der dem Volum entsprechenden Menge Salzsäure der Elektrolyse. Diese wird durch die übriggebliebenen Brom-Reste nicht gestört und läßt sich, wie wir feststellten, mit dieser Flüssigkeitsmenge noch einwandfrei durchführen<sup>15)</sup>.

Beleg-Analysen (das verwendete Brom war quecksilber-frei): Zur Prüfung auf die Vollständigkeit der Quecksilber-Absorption wurde die Luft nach Verlassen der

<sup>13)</sup> l. c. (Anm. 5), S. 960.

<sup>14)</sup> Glasfilter 33 c G 1 oder 33 c N 1 von Schott & Gen. in Jena.

<sup>15)</sup> Kontroll-Analysen mit je 50 ccm Lösung (20 Stdn. elektrolysiert):

Angewendet Hg: 50.0 g, 10.0 γ, 1.0 γ, 1.0 γ.

Gefunden Hg: 50.0 γ, 9.8 γ, 1.02 γ, 1.02 γ.

Hieraus geht hervor, daß man allgemein bei der elektrolytischen Ausfällung auch kleinster Quecksilber-Mengen hinsichtlich des Flüssigkeits-Volumens nicht zu ängstlich zu sein braucht.

Auch hier ist das Destillations-Röhrchen mit Natronlauge vorzubehandeln.

Waschflasche D durch ein U-Rohr mit flüssiger Luft geleitet und der Quecksilber-Gehalt des Kondensats in der oben beschriebenen Weise bestimmt:

	I.	II.	III.	IV.
Angewendete Luftmenge, l. ....	200	150	160	160
Strömungs-Geschwindigkeit, stündlich l. ....	100	60	60	80
Hg in der Waschflasche .....	30 γ	15 γ	3.5 γ	3.1 γ
Hg im Kondensat .....	0.4 γ	0.5 γ	0.4 γ	0.1 γ

Bei zwei gleichzeitig in einem Arbeitsraum des hiesigen Instituts durch Kondensation mit flüssiger Luft (I) und nach Moldawskij (II) vorgenommenen Analysen<sup>16)</sup> fanden wir I. 3.5 γ, II. 3.3 γ Hg. Das Moldawskij'sche Verfahren in Verbindung mit der mikrometrischen Bestimmung des Quecksilbers ist also ebenfalls durchaus brauchbar.

Auch diese Arbeiten wurden dankenswerterweise von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft unterstützt.

Zusammenfassung: Beschreibung einiger Verfahren zur quantitativen Bestimmung kleiner Quecksilber-Mengen in der Luft, bis hinunter zur Größenordnung von 0.01 γ Hg/m<sup>3</sup>. Die Abscheidung des Hg kann erfolgen: 1) durch Ausfrieren des Hg mit flüssiger Luft, 2) durch Kondensieren der Luft mit flüssigem Stickstoff, 3) nach Moldawskij durch Beimengen von Brom-Dampf zur Luft und Herauswaschen des HgBr<sub>2</sub> mit H<sub>2</sub>O. In allen Fällen empfiehlt sich die früher mitgeteilte mikrometrische Bestimmung des Hg.

## 26. Percy Brigl und Richard Schinle: Tetrabenzoyl-fructo-furanose (Vorläuf. Mitteil.)

[Aus d. Chem. Institut d. Landwirtschaftl. Hochschule Hohenheim.]  
(Eingegangen am 21. Dezember 1933.)

In der Chemie der Zucker nahmen Untersuchungen über Aldosen bisher einen breiten Raum ein, während über Ketosen nur wenig bekannt war. Man war geneigt, die Erkenntnisse bei Aldosen mit gewissen Einschränkungen auch auf Ketosen zu übertragen. Wir hatten<sup>1)</sup> deshalb vor einiger Zeit begonnen, an dem wichtigsten Vertreter dieser Gruppe, der Fructose, systematische Untersuchungen anzustellen, und die für unsere Zwecke gegenüber den bekannten Acetaten besser geeigneten, vorher nicht beschriebenen Benzoate hergestellt.

Es stellte sich dabei heraus, daß Ketosen recht verschieden von Aldosen reagieren können. Erhalten wurden von uns drei Benzoate der Fructose, die sich bei verschiedenen Arten der Benzoilylierung bildeten. Es waren dies: 1) ein Tetrabenzoat I, von dem wir bewiesen, daß es die β-Form der 1.3.4.5-Tetrabenzoyl-fructose-pyranose war; 2) ein Pentabenzoat. Die Überführung in Pentabenzoyl-fructose-mercaptol zeigte, daß es sich um ein Derivat mit offener Kette handelte, also ein solches der echten Keto-Form; 3) ein weiteres Tetrabenzoat II, das in nur geringer Menge entstand, und von dem wir vermutet hatten, daß es einer anderen Reihe angehörte

<sup>16)</sup> 100 l Luft, Strömungs-Geschwindigkeit 60 l stündlich; Luft durch ein Rohr eingesaugt und durch ein T-Stück auf beide Apparaturen verteilt.

<sup>1)</sup> B. 66, 325 [1933].