

die chemische Reaktion wegen Fehlens der einen Komponente aus. An den Rohrenden liegt aber das Silberchromat bei geeigneten Konzentrationsverhältnissen nicht in zusammenhängender Form, sondern es zeigen sich überall Lücken in rhythmischen Abständen. Die Breite dieser Lücken, welche zwar Silbernitrat, aber kein Silberchromat enthalten, kann zwischen kleinen Bruchteilen eines Millimeters und einem Zentimeter schwanken. Äußerlich scheinen sie den vorher erwähnten toten Räumen identisch. Ihrer Entstehung nach sind sie es aber durchaus nicht. Man wird sie überhaupt nicht als solche bezeichnen dürfen, wenn man unter totem Raum einen solchen versteht, in welchem die betreffende chemische Reaktion nicht stattfindet. Es ist hier wie bei jeder Niederschlagsbildung ganz streng der eigentliche chemische Prozeß: die Silberchromatbildung zu trennen von der zweiten physikalischen Phase: der Fällung, die das Sichtbarwerden der Reaktion bedingt, d. h. von dem Zusammentritt der Moleküle des neu gebildeten Körpers zu größeren Molekülkomplexen. In all den Zwischenräumen ist auch die erste Phase: die Silberchromatbildung, vorhanden gewesen; nur zieht sich das zuerst in diffusibler, übersättigter Lösung befindliche Silberchromat auf bevorzugten Stellen zusammen: dorthin, wo jeweils für den betreffenden Pezirk zuerst die metastabile Grenze erreicht wurde. — Macht man übrigens diese Unterscheidung zwischen den beiden Lückenarten, so ist es fraglich, ob die Liebreichschen Gebilde wirklich zu den reaktionslosen Räumen zu rechnen sind. Sie können ihre Entstehung der Funktion einer zweiten Phase verdanken.

Man wird zuerst geneigt sein, zu bemerken, daß hier besonders komplizierte Versuchsanordnungen gewählt wurden, welche bei irgendwelchen praktischen Vorkommnissen kaum in Betracht kommen dürften. Es ist aber beim jetzigen Aufblühen der Kolloidwissenschaft (— es sei mit Fleiß das Beschränkende des Ausdruckes Kolloidchemie vermieden —) zu erwarten, daß immer häufiger Reaktionen im gallertigen Milieu verwendet werden. Bei der chemischen Färbung histologischer Präparate hat die Nichtbeachtung solcher Lückenbildung bisher häufig genug irreführt. Der Rhythmus von Niederschlag und Lücke, welcher bei der Imprägnierung z. B. eines peripheren Nerven mit Silberchromat entsteht, und welchen man früher für Anzeichen einer präexistierenden Schichtung („Fromansche Linien“) im organischen Kolloid ansah, betrachtet man zwar glücklicherweise jetzt ziemlich allgemein als ein Artefakt. Aber bezüglich der nichtrhythmischen Lücken ist der Argwohn noch nicht groß genug.

Wie sich übrigens in solchen Fällen die künstlich in organisierte Materie gebrachten Chemikalien verhalten, tun es vielfach auch die natürlich darin vorkommenden. Dadurch sind z. B. die rhythmisch aufeinander folgenden kalkarmen Zonen in manchen Knochen zu erklären. Die physikalische Biochemie hat besonders mit solchen Möglichkeiten zu rechnen, weil ein überwiegend großer Teil der Reaktionen ihres Gebietes im gallertigen Milieu verläuft. [A. 196.]

Duplik an F. Henrich.

Von E. HINTZ und L. GRÜNHUT.

(Eingeg. 12./10. 1910.)

Auf die Ausführungen von F. Henrich¹⁾ erwidern wir das Folgende:

1. Henrich hat in den Gasen des Wiesbadener Kochbrunnens, deren Zusammensetzung er selbst als schwankend bezeichnet, 0,58 Maß-% Methan gefunden, während sich uns ungefähr zwei Jahre zuvor 0,26 Maß-% ergeben hatten. Die direkten Analysenzahlen waren:

	Hintz u. Grünhut ²⁾	Henrich ³⁾
	a	b
Angewandtes Gas	95,1 ccm	100 ccm 100 ccm
Gefunden: CO ₂	0,0032 g	0,0068 g 0,0069 g
H ₂ O nicht bestimmt		0,0056 g 0,0054 g

Auf Grund dieser Analysendifferenz von rund 3 mg in der Kohlenstoffbestimmung zieht uns Henrich nach wie vor des falschen Analysierens. Wir überlassen das Urteil über die Berechtigung dieses Vorwurfes den Lesern. Wahr ist freilich, daß diese 3 mg eine relative Differenz von etwa 100% bedingen. Wir änderten deshalb die bei der Analyse gebrauchte Apparatur und Arbeitsweise derart ab, daß man bequem mit der 10- bis 15fachen Menge des Ausgangsmaterials operieren kann, den relativen Fehler also entsprechend einzuschränken vermag⁴⁾. Der Leser möge gleichfalls entscheiden, ob das eine Verbesserung ist, oder ob die Argumentation Henrichs richtig ist, der ausführt, eine Verbesserung läge nicht vor, denn er selbst hätte auch bei geringer Einwaage richtige Ergebnisse erhalten.

2. Henrich sieht die wesentliche Verbesserung der elementar-analytischen Methanbestimmung in der von ihm und — unabhängig von ihm, wie bereits früher⁵⁾ erwähnt — auch von uns gewählten größeren Länge des Verbrennungsrohres. Unsere Bemerkungen hierzu hat er in seiner Antwort an uns übergangen. Wir weisen darauf hin, daß dieses, nach Henrich ausschlaggebende Moment von ihm in seiner ausführlichen Abhandlung über die Wiesbadener Quellengase in den Berl. Berichten nicht erwähnt, geschweige denn in seiner Bedeutung hervorgehoben wurde. Er kommt darauf, nach Erwähnung in seinem Briefe an den einen von uns, in der Öffentlichkeit erst in diesem Jahre⁶⁾ zurück.

3. Wir hatten bei unserer ersten, mit 95,1 ccm Gas ausgeführten Analyse uns auf die elementar-analytische Kohlenstoffbestimmung beschränkt, die Wasserstoffbestimmung aber nicht quantitativ durchgeführt, weil dieselbe nach unseren Erfahrungen bei so kleinen Mengen unsicher erschien. In der Tat dürften die Fehlerquellen bei Mengen von 5—6 mg gewogenen Wassers recht erheblich ins Gewicht fallen. Wir geben gern zu, daß

¹⁾ Diese Z. **23**, 1809 (1910).

²⁾ Jahrbücher des naussauischen Vereins für Naturkunde **60**, 53 (1907).

³⁾ Berl. Berichte **41**, 4205 (1908).

⁴⁾ Z. anal. Chem. **49**, 25 (1910).

⁵⁾ Diese Z. **23**, 1309 (1910).

⁶⁾ Diese Z. **23**, 442 (1910).

Henrichs Analysen lehren, daß es ihm gelungen ist, recht gut stimmende Wasserstoffbestimmungen zu erreichen, aber wir verstehen nicht, wie er uns beschuldigen kann, wir hätten die Mitteilung eines Ergebnisses unterlassen, weil es nicht gestimmt habe.

4. Henrich bereitete, daß unsere Apparatur zur Gasentnahme Vorzüge vor der seinen besäße. Wir hatten in dieser Beziehung auf zwei Stellen in den betreffenden Arbeiten verwiesen⁷⁾, die sich auf den Versand entnommener Gasproben beziehen. Wie setzen nunmehr diese Zitate in extenso hierher. Bei uns⁸⁾ heißt es: „Die fertig gefüllten Saugflaschen vertragen auch leicht einen weiteren Bahntransport, ohne besonderer Vorsichtsmaßregeln bei der Verpackung zu bedürfen.“ Henrich⁹⁾ dagegen schreibt mit Beziehung auf seine Apparatur: „Bei guter Verpackung kann man das Gas auch in diesem Apparat verschicken, nur muß dann E mit Lauge oder Wasser aufgefüllt und mit Gummistopfen und Ligatur verschlossen werden. Empfehlenswerter ist aber für den Fall, daß man das Gas verschicken will, folgendes Verfahren. Man füllt das von Kohlensäure befreite Gas aus dem obigen Azotometer in Glaskolben über, die vorher mit der Quecksilberluftpumpe soweit als möglich evakuiert waren, schnüßelt sie bei gleichgestellten Niveaus in E und A ab und verschickt sie so. Am Bestimmungsorte pumpt man dann das Gas mit Hilfe einer Töplerschen Pumpe wieder aus diesem Kolben heraus.“

5. Gleichfalls bei der Abwägung des Wertes seiner und unserer Apparatur findet sich bei Henrich¹⁰⁾ der Satz, er sei bei seinen Untersuchungen bestrebt gewesen, „es unter allen Umständen zu vermeiden, daß durch einen unglücklichen Zufall Kalilauge in eine Quelle kommen kann.“ Wir vermögen die nähere Beziehung dieses Satzes auf uns nicht zu erkennen; Henrich gebraucht, sowohl bei seinem kleineren Apparat¹¹⁾ als auch bei seinem größeren¹²⁾, Kalilauge, ebenso wie wir. Der von ihm verwendete kleine Quecksilberverschluß bedingt praktisch keinen Unterschied.

6. Gegen unsere Umrechnung der Ergebnisse älterer, nach der Zirkulationsmethode ausgeführter Radioaktivitätsbestimmungen auf absolute Einheiten besteht, wie wir zeigten, kein Einwand, falls der betreffende Wert ausschließlich von der Kapazität des Instrumentes und dem Gehalt des Wassers an radioaktiven Substanzen abhängt. Henrich hat in dieser Beziehung seinen Einwand nicht aufrecht erhalten können; er führt vielmehr jetzt gegen uns das Ergebnis eines Vortrages von Randall¹³⁾ an. Dieser Vortrag ist Ende Dezember 1909 gehalten worden, also vier Wochen nach Ausgabe des Heftes der Z. für anal. Chem., das unsere Arbeit enthielt, und das kurze Referat über seinen Inhalt erschien erst nach weiteren drei Mona-

ten, am 22./3. 1910. Eine ausführlichere Mitteilung Randall's konnten wir nicht auffinden; auch Henrich zitiert nur das erwähnte Referat. Er zieht uns also hier der Nichtberücksichtigung von Dingen, die zur Zeit unserer Arbeit noch gar nicht bekannt waren. Randall sagt selbst, daß „viele europäische Forscher“ seither — wie wir — angenommen hätten, „daß die in Amp. oder C. G. S.-Einheiten ausgedrückten Werte, welche mit dem einen Instrument erhalten worden sind, sich direkt mit den mit einem anderen Instrument gefundenen vergleichen lassen,“ und erst auf Grund seiner Arbeiten vermag er diesen Standpunkt als unzutreffend zu bezeichnen. Wie weit die von ihm aufgefundene Abhängigkeit der Werte von dem Typus des angewendeten Instrumentes unsere Umrechnung wirklich entwertet, wird sich erst entscheiden lassen, wenn die ausführliche Abhandlung vorliegt und nachgeprüft ist. Heute kann man vorläufig nur folgendes sagen: Entweder involviert die von Randall erörterte Abweichung der Ergebnisse verschiedener Instrumente einen proportionalen Fehler oder einen absoluten. Nur im letzteren Falle ist unsere Ableitung unzulässig, im ersteren dagegen ist sie richtig, ja sogar richtiger als jede andere. Dem ist sogleich hinzuzufügen, daß eine Tatsache vorliegt, die für eine solche Proportionalität des betreffenden Fehlers, also zugunsten unserer Ableitung spricht. Wir erinnern daran, daß die Halbwertkonstante, z. B. der Radiumemanation, von verschiedenen Forschern mittels verschiedener Instrumente bestimmt und dennoch übereinstimmend gefunden wurde. Das wäre kaum oder doch nur infolge zunächst sehr unwahrscheinlicher, zufälliger Kompensationen möglich, wenn die durch das Instrument bedingte Abweichung einen praktisch erheblichen absoluten Fehler nach sich zöge. Die endgültige Entscheidung hierüber werden, wie gesagt, erst die ausführliche Arbeit Randalls bzw. weitere experimentelle Forschungen bringen.

Wir stellen nach dem Vorstehenden das Urteil darüber anheim, wie weit Henrichs Einwände und insbesondere seine Behauptung berechtigt sind, daß man infolge seiner Untersuchungen am Chemischen Laboratorium Fresenius von minder genauen Methoden zu genaueren übergegangen sei. [A. 217.]

Wiesbaden, 10. Oktober 1910.

Chemisches Laboratorium Fresenius.

Entgegnung auf den Artikel des Herrn F. W. Bakema: Über mechanische Entleerung von Aufschließkammern für Superphosphat.

Von K. J. BESKOW.

(Eingeg. d. 12./3. 1909.)

Herr Bakema, der Generalvertreter für das mechanische Kammerentleerungsverfahren System „Svenska“, erwähnt in Heft Nr. 30 dieser Zeit-

⁷⁾ Diese Z. **23**, 1311 (1910).

⁸⁾ Z. anal. Chem. **49**, 31 (1910).

⁹⁾ Diese Z. **23**, 445 (1910).

¹⁰⁾ Diese Z. **23**, 1810 (1910).

¹¹⁾ Berl. Berichte **41**, 4198 (1908).

¹²⁾ Diese Z. **23**, 444 (1910).

¹³⁾ Chem.-Ztg. **34**, 299 (1910).