

gelegentlich mehrere Stellen aus dem Lehrbuch bearbeitet, desgleichen auch Franz Strunz in seinen Schriften. An der Gestaltung grundlegender pharmakognostischer Schriften hat B. wesentlichen Anteil, wie E. Schaefer im Abschnitt „Gesch. d. Pharmakol. u. Toxikol.“ des Neuburger-Pagelschen Hdbchs. d. Gesch. d. Med. 1903 betont. Das sog. Leidenfrosche Phänomen v. J. 1756 hat B. schon 24 Jahre vorher beobachtet und beschrieben (G. Berthold, Ann. d. Phys. u. Chem., Darmstädter Handbuch).

Boerhaaves Stellung zur Alchemie ist teils ablehnend, wie seine Versuche mit dem Quecksilber zeigen werden, teils annehmend, indem er die künstliche Darstellung von Gold aus anderen Metallen wiederholt in seinem Lehrbuch für wahrscheinlich erklärt<sup>13)</sup>. Über die Jatrochemie dachte er, wie oben gesagt, abfällig, und der Stahlschen Phlogistontheorie schloß er sich nicht unumwunden an. Im Kapitel „De igne“ seines Lehrbuches hat er eine eigene Wärme- oder Verbrennungstheorie gebildet, womit sich K. Meyer in der „Entwicklung des Temperaturbegriffs im Laufe der Zeiten“, Braunschweig 1913, S. 91ff, zuletzt eingehend kritisch beschäftigt hat.

Ein Teil der B. schen Handschriften seiner Werke befand sich 1819 mit Entwürfen, gesammelten Notizen, Briefen und anderem im Besitze der Kais. medizinisch-chirurgischen Akademie zu Petersburg, nachdem der Leibarzt Cruse sie käuflich erworben hatte. Die Handschrift des chemischen Lehrbuches war so klein und fein geschrieben, daß „eine Seite fast einen gedruckten Bogen füllte“ (?). So teilt A. N. Scherer in seinem „Nord. Ann. d. Chemie“, Bd. 2, S. 459, Petersburg 1819<sup>14)</sup> mit und fährt fort, daß bei sehr vielen Notizen über angestellte Versuche eine Erklärung der Zeichen fehle, so daß manches völlig unverständlich sei. Unter den Briefen sei sein Briefwechsel mit Fahrenheit am wesentlichsten<sup>15)</sup>.

#### B. als praktischer Chemiker.

Als praktischer Chemiker ist B. vor allem mit seinen durch fünfzehn Jahre währenden Versuchen über das Quecksilber hervorgetreten, in denen er alte Fehler früherer Chemiker berichtigte, nämlich die Unveränderlichkeit des Quecksilbers und die Unmöglichkeit, dasselbe aus anderen Metallen durch chemische Behandlung zu gewinnen. In den Philosophical Transactions 1733 hat er diese Arbeiten zuerst bekannt gemacht, einen übersichtlichen deutschen Auszug las ich u. a. im „Hamburgischen Magazin“, Bd. 5, Stück 1, S. 69ff, Hamburg 1750<sup>16)</sup>. Nach Darmstädter hat er das Grundsätzliche der Schnellereiherstellung bereits angegeben. In seinem Lehrbuche finden sich noch viele eigene Versuche B.s beschrieben, die, wenn auch wohl nicht gerade sehr wichtig, aber meines Wissens bisher noch nie zusammenhängend bearbeitet worden sind. Beim Durchblättern hat man den Eindruck, daß der Verfasser die praktische Chemie doch noch mehr gefördert hat, als gewöhnlich geglaubt wird. Man beachte auch die Tafeln mit den Abbildungen vom Standpunkte der Gerätelehre.

#### Schluß.

Mit B. schließt die lange Reihe der chemischen Autoritäten ab, sagt Kopp<sup>17)</sup>, welche in ununterbrochener Folge ein Jahrtausend hindurch sich für die Möglichkeit der künstlichen Hervorbringung edler Metalle, für die Wahrhaftigkeit der Alchemie ausgesprochen haben. Seine Gestalt bildet einen Merkstein und Wendepunkt in der Chemiegeschichte. Eine umfangreichere Darstellung seines Lebens und Wirkens jüngerer Zeit scheint es nicht zu geben, zudem ist aus Darstellungen seines Lebens von Burton 2 Bde., London 1743, Kesteloot, Leiden 1825, Johnson, Amsterdam 1837<sup>18)</sup> wohl manches zu berichtigen und zu ergänzen. Eine größere Biographie seitens eines Mediziners und eines Chemikers über B. in

<sup>13)</sup> Im 1. und 2. Teile seines ursprünglichen Lehrbuches in lateinischer Sprache, was übrigens schon Kopp bezeugt.

<sup>14)</sup> Eigene Sammlung.

<sup>15)</sup> Boerhaaves Briefe an Joh. Bapt. Bassand (in deutscher Übersetzung von Johs. Nusch), Frankfurt und Leipzig 1781, sind in der Bonner Univ. Bibl. Über die Beziehungen zwischen Boerhaave und Fahrenheit äußert sich K. Meyer (s. o.) des Näreren.

<sup>16)</sup> Eigene Sammlung. Einen kurzen Auszug aus diesen Versuchen bringt auch Kopp, Gesch. d. Chem., Bd. I, S. 199.

<sup>17)</sup> Die Alchemie, Teil I, S. 78 (1886).

<sup>18)</sup> Diese Schriften habe ich nicht eingesehen, zitiere vielmehr nach den Angaben in der Literatur.

seinem ganzen Wirken in deutscher Sprache mit den besten Bildnissen<sup>19)</sup> und sonstigen Abbildungen steht meines Wissens noch aus. Hierzu anzuregen, sollte nächst der dankbaren Erinnerung an diesen bedeutenden Mann der Hauptzweck dieser Zeilen sein.

#### Zusammenfassung.

Nach Mitteilung zweier neuer Schriften zu Ehren des großen Holländers werden seine wichtigsten chemischen Bücher kurz gewürdigt und der Verbleib ihrer Handschriften erörtert. B.s Stellung zur Alchemie, Jatrochemie und Phlogistik sowie seine Tätigkeit als praktischer Chemiker werden skizziert und eine umfassende Beschreibung seines Lebens und seiner Taten in deutscher Sprache angezeigt. Zahlreiche Zusätze erläutern den Text. [A. 183.]

## Über die Bestimmung des Glycerins und des Wassergehaltes von Glycerinen aus dem spezifischen Gewicht und dem Siedepunkt.

Von AD. GRÜN und TH. WIRTH.

(Mittelung aus dem chemischen Laboratorium der Firma Georg Schicht A.-G. in Aussig.)

(Eingeg. 9./12. 1918.)

#### I. Über die Bestimmung aus dem spezifischen Gewicht.

Zur Ermittlung des Gehaltes reiner Glycerine oder wässriger Glycerinlösungen bestimmt man bekanntlich das spezifische Gewicht und entnimmt einer Tabelle die der gefundenen Zahl entsprechende Prozentziffer des Glyceringehaltes. Die Differenz von 100 ergibt den Wassergehalt der Probe. Die Genauigkeit der Gehaltsbestimmung ist somit letzten Endes von der Verlässlichkeit der Vergleichswerttabelle abhängig. Nun liegen aber nicht weniger als sechs Tabellen vor, die untereinander größtenteils nicht übereinstimmen. Wie bedeutend die Differenzen sind, zeigt die nachfolgende Reihe der für reines, d. h. 100%iges Glycerin angegebenen Dichten. Um den Vergleich zu erleichtern, sind alle Werte auch auf  $D_{15}^{\circ}$ , d. h. das spezifische Gewicht bei  $15^{\circ}$ , bezogen auf Wasser von  $15^{\circ} = 1$ , umgerechnet:

Autor:	Lenz	Strohmer	Gerlach	Gerlach	Nicol	Skalweit
Beobachtet	$D_{12-14}^{\circ}$ bez. auf Wasser v. $12^{\circ} = 1$	$D_{17,5}^{\circ}$ Wasser v. $17,5^{\circ} = 1$	$D_{18}^{\circ}$ Wasser $v. 15^{\circ} = 1$	$D_{20}^{\circ}$ Wasser $v. 20^{\circ} = 1$	$D_{20}^{\circ}$ Wasser $v. 20^{\circ} = 1$	$D_{15}^{\circ}$ Wasser $v. 15^{\circ} = 1$
	1,2691	1,282	1,2653	1,2620	1,26348	1,2650
Umgerechnet auf $D_{15}^{\circ}$	1,2680 bzw. 1,2690	1,2600	1,2653	1,2580	1,2594	—

Das spezifische Gewicht ändert sich bei den höchstkonzentrierten Glycerinen nach den Angaben der verschiedenen Autoren für 1% Wasser um 0,0025 bis 0,0030. Die Differenzen der Grundwerte für reines Glycerin betragen dagegen bis zu 0,0110, entsprechend einer Differenz im Wassergehalt von etwa  $3\frac{1}{2}\%$ . Nur die eine Konstante nach Gerlach ( $D_{15}^{\circ}$ ) und die nach Skalweit stimmen miteinander gut überein, die Konstanten nach Strohmer und nach Nicol kaum leidlich. In den einschlägigen Sammelwerken wird nun entweder bloß die eine oder die andere Tabelle angeführt, oder es werden alle Tabellen, sogar ohne Kommentar, also gewissermaßen zur Auswahl nach Gutdünken, nebeneinander gestellt.

Von einer Verlässlichkeit der Glycerinbestimmung aus dem spezifischen Gewicht kann somit keine Rede sein, müssen doch zwei Beobachter bei aller Genauigkeit ihrer Dichtebestimmungen, wenn sie zur Auswertung verschiedene Tabellen benutzen, verschiedene

<sup>19)</sup> Es bliebe festzustellen, in welchem Maße die vorhandenen Bildnisse B.s mit dem vollen, bartlosen, gutmütigen Gesicht echt sind (Kgl. Kupferstich-Kabinett zu München, Germ. Mus. zu Nürnberg u. a.). Vgl. auch drei Boerhaave-Bildnisse des Wiener Kunstantiquariats Gilhofer & Ransburg u. a. Die fachgeschichtliche Bildnis- und Bilderkunde sollte als wichtiges Anschauungsmaterial überhaupt methodisch gepflegt werden.

Glyceringehalte finden. Es ist schwer zu verstehen, daß dieser Übelstand nicht mehr oder überhaupt nicht als solcher empfunden, und daß ihm noch nicht abgeholfen wurde.

Die Entscheidung, welche von den Tabellen die richtige oder die relativ beste ist, kann allerdings auf Grund der Literaturangaben allein nicht gefällt werden. Auch eine Neubestimmung des spezifischen Gewichtes reinen Glycerins, die Kailan<sup>1)</sup> schon vor geräumer Zeit ausführte, gestattet noch keine Entscheidung. Kailan gibt für das spezifische Gewicht des Glycerins zwischen 14,3° und 20,6° die Formel:  $D_4^{15} = 1,26143 + (15 - t) \times 0,000632$ . Damit würde der von Strohmeier gefundene Wert am besten übereinstimmen; bezieht man diesen auf Wasser von 4° = 1, so ergibt sich  $D_4^{17,0} = 1,26037$ , während sich aus der Formel von Kailan  $D_4^{17,0} = 1,25985$  berechnet. Nun scheint aber gerade die Strohmeiersche Konstante zu niedrig, als daß man sich entschließen könnte, einen immerhin noch niedrigeren Wert ohne weitere Prüfung anzunehmen. Wir haben deshalb absolut reines Glycerin hergestellt und mit jeder erreichbaren Vorsichtsmaßregel sein spezifisches Gewicht bestimmt.

Zur Gewinnung des Glycerins wurde eine betriebsmäßige Charge reines, keine flüchtigen Fettsäuren enthaltendes Fett mit reinen Reagenzien im Autoklaven gespalten, das Glycerinwasser eingedampft und das Glycerin im Vakuum doppelt destilliert. Einen Teil der reinsten Mittelfaktion trockneten wir in dünner Schicht zwei Monate lang über Phosphorpentoxid im Vakuum. Eine vorläufige Dichtebestimmung ergab:  $D_4^{15} = 1,2646$ . Beim weiteren Trocknen nahm die Dichte zu, das Glycerin blieb deshalb in dünner Schicht über Phosphorpentoxid in einem Vakuum von 2 mm noch weitere drei Monate stehen, bis sich die Konstanten nicht mehr änderten.

Die Elementaranalyse ergab:

I. 0,5520 g Substanz gaben 0,7923 g CO<sub>2</sub> und 0,4270 g H<sub>2</sub>O,  
II. 0,4120 g Substanz gaben 0,5916 g CO<sub>2</sub> und 0,3195 g H<sub>2</sub>O,

für C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub> berechnet: gefunden:  
I. II.  
C 39,103 39,146 39,160  
H 8,760 8,656 8,678.

Die Analyse stimmt innerhalb der unvermeidlichen Fehler auf reines Glycerin. Allerdings ist damit nicht bewiesen, daß das Glycerin absolut wasserfrei ist, weil ein Wassergehalt von einigen Hundertprozenten nur Differenzen von einigen Tausendsteln im Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt zur Folge hätte.

Für die Dichtebestimmung verwendeten wir ein Pyknometer von solcher Größe, daß die Wägfehler nicht in Betracht kommen. Das für die Eignung des Pyknometers verwendete Wasser wurde mehrmals destilliert und vollkommen luftfrei gekocht. Es wurde mit einer Temperatur von 8° in das Pyknometer eingefüllt, dieses in Wasser von derselben Temperatur eingestellt und unter häufigem Bewegen erwärmt gelassen, bis die Temperatur des Wassers im Pyknometer 15° war; die Temperatur des Außenwassers war dann 15,1°. — Ebenso wurde beim Einfüllen des Glycerins verfahren. Es bedarf keiner Erwähnung, daß das Einfüllen so schnell als möglich, unter tunlichster Vermeidung des Anziehens von Feuchtigkeit durch das Glycerin erfolgte.

Pyknometer leer im Mittel = 45,23745 g  
" mit Wasser " " = 95,70525 g  
" " Glycerin " " = 109,09230 g

Daraus berechnet sich die Dichte des trockenen Glycerins bei 15°, bezogen auf Wasser von 15°: 1,2653.

Von weiteren Bestimmungen führen wir noch die mit einem Glycerin anderer Herkunft an. Das Glycerin wurde mit derselben Vorsicht im Vakuum von 1 mm fraktioniert, ein Viertel der bei 145° konstant siedenden Mittelfaktion gesondert aufgefangen und in der oben angegebenen Weise sorgfältig getrocknet. Dichtenbestimmung:

Pyknometer leer im Mittel = 43,057 g  
" mit Wasser " " = 94,404 g  
" " Glycerin " " = 106,752 g  
 $D_4^{15} = 1,2652$ .

Das wahre spezifische Gewicht des Glycerins bei 15°, bezogen auf Wasser von 15° ist somit  $1,2653 \pm 0,0001$ ; der von Gerlach

für  $D_4^{15}$  angegebene Wert ist richtig. Es ist anzunehmen, daß demzufolge auch die ganze Tabelle von Gerlach verlässlich ist, sie ist jedenfalls verlässlicher als die übrigen Tabellen und sollte bei der Auswertung der spezifischen Gewichte zur Bestimmung von Glyceringehalten ausschließlich verwendet werden.

## 2. Bestimmung des Glycerins bzw. des Wassergehaltes hochkonzentrierter Glycerine aus dem Siedepunkt.

Von allen physikalischen Konstanten des Glycerins wird der Siedepunkt durch kleine Mengen Wasser am stärksten beeinflußt. Die Differenzen der Siedepunkte sind bei den höchstkonzentrierten Glycerinen, wie die folgenden Zahlen aus einer Tabelle von Gerlach<sup>2)</sup> zeigen, außerordentlich groß:

	Siedepunkt
100% iges Glycerin	290°
99 "	239°
98 "	208°
97 "	188°
96 "	175°
95 "	164°

Daraus ergibt sich, daß die Bestimmung des Siedepunktes das zuverlässigste Mittel sein müßte, um den Wassergehalt von Glycerin (und damit den Glyceringehalt) quantitativ zu bestimmen<sup>3)</sup>. Mit steigendem Wassergehalt werden die Differenzen der Siedepunkte allerdings immer kleiner und schrumpfen schließlich bei verdünnten Glycerinlösungen auf Bruchteile von Graden ein; für die Untersuchung schwächerer Glycerine und Glycerinlösungen ist also die Bestimmung des Siedepunktes nicht brauchbar. Diese Einschränkung spielt aber praktisch keine Rolle, denn für eine Methode zur Bestimmung kleinster Wassermengen, oder zur Feststellung kleinster Differenzen im Wassergehalt, kommen von vornherein nur die höchstkonzentrierten Glycerine in Betracht, z. B. die Dynamitglycerine, die nicht mehr als 3% Wasser enthalten dürfen.

Für die experimentelle Erprobung unserer Voraussetzung war die Bestimmung des Siedepunktes nach der Destillationsmethode selbstverständlich ausgeschlossen. Wir wählten das schon in anderen Fällen bewährte Verfahren von Schleiermacher<sup>4)</sup>, bei dem mit sehr kleinen Mengen gearbeitet wird.

### Vorbereitung des Siederohres:

Eine mit Chromsäure gereinigte, trockene und staubfreie Glasröhre von 6—7 mm lichter Weite und nicht weniger als 1 mm Wandstärke wird zu einer haarfeinen Capillare ausgezogen und nach dem Zuschmelzen der Capillare zu einem U-Rohr, dessen Form und Abmessungen die nebenstehende Abb. 1 zeigt, umgebogen und zugeschnitten.

Zum Füllen des Siederohres wird die Spitze der Capillare abgebrochen, das Rohrknie schwach angewärmt und mittels einer dünneren Glasröhre (die vorher ebenfalls vorsichtig, d. h. ohne etwaige Anfeuchtung durch Flammengase zu erwärmen ist) 4—5 Tropfen Glycerin in das untere Ende des langen Schenkels gebracht, wobei man die Benetzung der Wand möglichst vermeidet. Hierauf wird das Siederohr stark geneigt und so viel reines, trockenes Quecksilber hineingeleitet (nicht fallen!) gelassen, bis der kurze Schenkel etwa zu zwei Dritteln damit gefüllt, und im langen Schenkel noch etwas mehr Quecksilber verbleibt, als nötig ist, um den noch freien Raum im kürzeren Schenkel vollständig zu füllen. Das Glycerin sammelt sich über dem Quecksilber; verbleibt etwas Glycerin im längeren Schenkel, so schadet das nichts. Man zieht noch einige Male durch eine Flamme und bewirkt durch Klopfen, daß Luftbläschen, die etwa an der Wandung des kürzeren Schenkels haften, sich lösen.

<sup>2)</sup> Chem. Industr. 7, 277.

<sup>3)</sup> Gerlach hat die Dampfspannung als Maß für den Wasser- bzw. Glyceringehalt vorgeschlagen. Die Differenzen der Dampfspannungen hochkonzentrierter Glycerine sind aber relativ viel geringer als die entsprechenden Siedepunktdifferenzen. Auch ist der zu ihrer Messung konstruierte Apparat, das Vaporimeter von Gerlach (a. a. O.), so umständlich, daß die Methode keine praktische Anwendung fand. Sie wurde anscheinend nie kontrolliert.

<sup>4)</sup> Ber. 24, 944, 2251 [1891].

und über dem Glycerin sammeln. An staubfreien Rohrwänden haften niemals Luftblasen.

Nun neigt man die Röhre vorsichtig immer mehr, bis das Glycerin in die Capillare eintritt und etwa 2 mm von der Spitze derselben steht. In diesem Augenblick schmilzt man die Capillare am äußersten Ende mit einer winzigen Stichflamme zu, ohne das Glycerin zu erhitzen. Bei richtiger Ausführung darf nur eine minimale Luftblase in der Spitze der Capillare bleiben.

Das Füllen der Siederöhren muß wegen der außerordentlich großen Hygroskopizität des Glycerins möglichst schnell erfolgen. Die gefüllten Siederöhren können dagegen selbstverständlich beliebig lange aufbewahrt und dann erst die Bestimmung vorgenommen werden.

Als Heizbad verwendet man wie bei den Schmelzpunktsbestimmungen im Capillarrohr ein Becherglas, am besten aus Quarzglas, als Heizflüssigkeit abgerauchtes Paraffin oder ein säurefreies, fettes Öl.

#### Ausführung der Siedepunktsbestimmung:

Das Siederohr, in eine Muffe gespannt, wird so tief in die Heizflüssigkeit eingesenkt, daß auch die Capillare vollständig bedeckt ist. Das Thermometer (am besten ein abgekürztes, dessen Faden nicht aus dem Bade herausragt) wird so befestigt, daß seine Kugel ungefähr bis zur Mitte des kleinen Schenkels des Siederöhre in das Bad taucht. Man erwärmt unter beständigem Röhren ziemlich rasch, bis sich unter der Capillare eine Dampfblase zu bilden beginnt. Dann wird mit kleiner Flamme vorsichtig weiter erwärmt; der Dampfraum vergrößert sich, das Quecksilberniveau im kleinen Schenkel sinkt, das im großen Schenkel steigt entsprechend. Sobald Gleichheit der Niveaus erreicht ist, zeigt das Thermometer die dem herrschenden Barometerstande entsprechende Siedetemperatur an. Um jedoch die Siedetemperatur bei 760 mm zu bestimmen, erwärmt man vorsichtig weiter, bis das Quecksilberniveau im großen Schenkel um so viel über das Quecksilberniveau im kleinen Schenkel gestiegen ist, als der Differenz: 760 mm minus Barometerstand in Millimetern, entspricht; der Einfluß einer kleinen Verschiedenheit im Druck ist so gering, daß für diesen Zweck eine Schätzung der Niveaudifferenz genügt.

Bei der Bestimmung ist besonders darauf zu achten, daß vom Moment der Dampfbildung an die Temperatur so langsam gesteigert wird, daß sich das Quecksilberniveau nur langsam verschiebt; hat es den Stand, der dem Druck von 760 mm entspricht, erreicht, so soll bei fünf Minuten langem Konstanthalten der Temperatur (kleine Flamme!) keine Änderung des Quecksilberstandes erfolgen.

Man läßt auch zweckmäßig durch Wegnehmen der Flamme und Wiedererwärmen das Quecksilberniveau schwach steigen und fallen und vermerkt den mittleren Stand desselben. Dieser zeigt dann den richtigen Siedepunkt der Glycerinprobe.

Nachdem die erste Bestimmung ausgeführt ist, läßt man so lange abkühlen, bis der kurze Schenkel des Siederohres wieder fast völlig gefüllt ist, und bestimmt dann die Siedetemperatur in gleicher Weise noch einmal.

Die Siedepunkte werden so auf ein bis höchstens zwei Grade genau bestimmt.

Für die erste Versuchsreihe wurden Mischungen aus Glycerin  $D_{15}^{15} = 1,2652$  und Wasser, mit 95–99% Glycerin, hergestellt. Vor der Bestimmung der Siedepunkte bestimmten wir möglichst sorgfältig den Wassergehalt der Mischungen durch Trocknen im Xylotrockenschrank:

Ein 50 ccm fassendes Erlenmeyerkölbchen wird mit einem Wattebäuschen verschlossen, 1 Stunde im kochenden Xylolbad (Innentemperatur 125–127°) erhitzt und nach dem Erkalten im Exsiccator gewogen. Dann werden etwa 2–2,5 g Glycerin, ohne den Hals des Kölbchens zu benetzen, eingefüllt, der Wattebausch wieder aufgesetzt, zunächst 2½ Stunden, dann nötigenfalls zur Gewichtskonstanz erhitzt und nach dem Erkalten im Exsiccator gewogen.

Hierauf wurde von jeder Probe der Siedepunkt bestimmt.

Glycerin	Gefunden	
	Wasser	Siedepunkt
Unvermischt	0,04%	282°
99%	0,94%	226°
98%	2,01%	194°
97%	2,98%	179°
96%	4,00%	167°
95%	4,93%	160°

Diese ersten Ergebnisse bestätigten bereits die Richtigkeit unserer Voraussetzung. Zur endgültigen Feststellung der Siedepunkte wurden nunmehr Mischungen aus dem absolut reinen Glycerin,  $D_{15}^{15} = 1,2653$  und Wasser, von 95–100% Glyceringehalt, in Intervallen von je 0,5%, möglichst sorgfältig hergestellt.

Die Bestimmung der Siedepunkte ergab:

Glyceringehalt	Siedepunkt bei 760 mm
100 %	283–284°
99,5%	243–244°
99 %	224–225°
98,5%	207–208°
98 %	195–196°
97,5%	185–186°
97 %	178–179°
96,5%	171–172°
96 %	167–168°
95,5%	163–164°
95 %	160–161°

Der Siedepunkt des absolut wasserfreien Glycerins wird mit 290° angegeben, während wir 283–284° fanden. Die Differenz beruht aber auf keinem Beobachtungsfehler: In Anbetracht, daß wir schon bei einem 0,04% Wasser enthaltenden Glycerin den Siedepunkt 282° gefunden hatten, war kaum fraglich, daß das Glycerin während des Einfüllens Spuren von Feuchtigkeit anzeigt. Diese Voraussetzung bestätigte sich: Das reine Glycerin geriet beim Erhitzen im Destillationskölbchen zwischen 280 und 290° ins Wallen, worauf die Temperatur fast momentan auf 289 bis 290° stieg und während des lebhaften Siedens konstant blieb. Die Destillation wurde unterbrochen, der Kolben samt Inhalt unter Phosphorpentoxydverschluß erkalten gelassen, dann ein Siedehörchen so schnell als möglich mit dem Glycerin aus dem Kolben

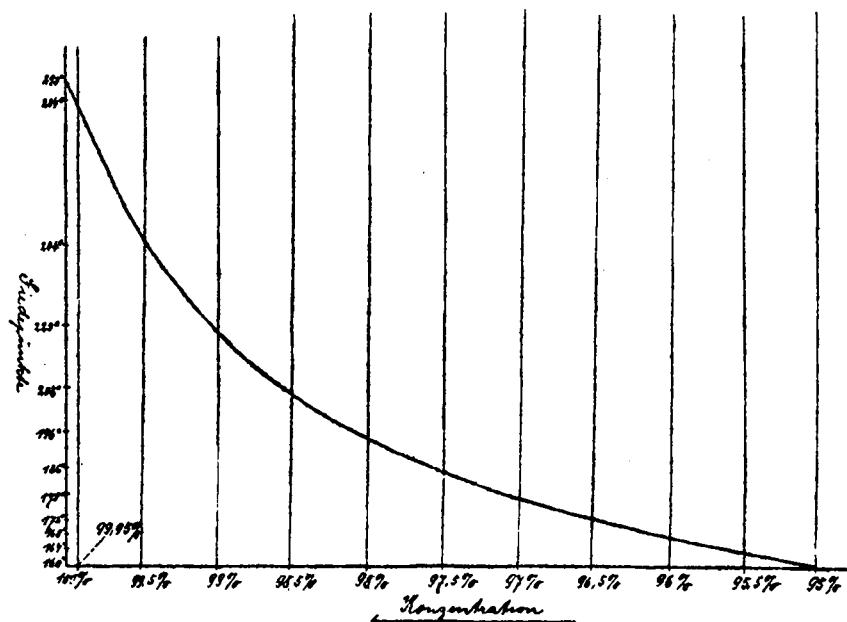


Abb. 2.

beschickt, und abermals der Siedepunkt nach Schleiermacher bestimmt. Er wurde wieder zu 283–284° gefunden. Dieselbe Differenz zwischen dem Siedepunkt im Kölbchen und dem Siedepunkt im Röhrchen ergab sich bei der Prüfung anderer, vollkommen trockener Glycerinproben. Daraus folgt, daß die absolut trockenen

Glycerinproben, der Erwartung gemäß, während des Einfüllens Spuren von Wasser aufnahmen. Daß es sich wirklich nur um Spuren, einige Hundertelprozente Feuchtigkeit handelt, ergibt sich aus der umstehenden graphischen Darstellung, wenn man für 95—99% die beim Sieden im Röhrchen gefundenen Werte, für 100% den Siedepunkt 290° einträgt. Die Schaulinie zeigt, daß dem Siedepunkt von 284° ein Wassergehalt des Glycerins von etwa 0,95% entspricht.

Die Brauchbarkeit der Methode wird durch diesen Schönheitsfehler nicht beeinträchtigt, weil in der Praxis niemals absolut trockene Glycerinproben zur Untersuchung gelangen, und Glycerine, die selbst nur wenige Zehntelprozente Wasser enthalten, nicht mehr so hygroskopisch sind. Hingegen war eher ein Versagen der Methode bei technischen Glycerinen zu befürchten, sofern diese noch gewisse Mengen von organischen Salzen oder anderen Elektrolyten enthalten, die den Siedepunkt erhöhen. Diese Befürchtung erwies sich aber, soweit unsere Beobachtungen reichen, als grundlos; z. B. zeigte ein 97%iges Glycerin sowohl für sich allein als nach Zusatz von 1% Kochsalz denselben Siedepunkt: 178—179°.

Bei unreinen Glycerinen, die mehr als Spuren von Polyglycerinen, flüchtigen Säuren usw. enthalten, wird die Siedepunktsbestimmung selbstverständlich ebenso unzuverlässige oder fehlerhafte Resultate ergeben, wie die Bestimmung des spezifischen Gewichtes, des Brechungsvermögens oder eine andere physikalische Prüfungs-methode. Für die hochkonzentrierten Glycerinsorten des Handels, die an Reinheit den Anforderungen der Dynamitfabriken oder den Satzungen des Arzneibuches entsprechen, insbesondere für die Dynamitglycerine, ist aber die Bestimmung des Gehaltes aus dem Siedepunkt vollkommen zuverlässig. Sie ist genauer als jede andere Methode und dürfte sich in der oben beschriebenen Ausführungs-form für Präzisionsbestimmungen, z. B. bei Schiedsanalysen, eignen.

Für Massenbestimmungen ist diese Ausführungsform zu umständlich. Man kann sie jedoch in solchen Fällen durch die einfache Siedepunktsbestimmung nach  $E = m/c h^5$  ersetzen, bei der man bloß Capillarröhrchen benötigt, wie solche zu den üblichen Schmelz-punktsbestimmungen verwendet werden<sup>5)</sup>.

Aussig a. E., Dezember 1918.

[A. 177.]

## Zur Organisation des chemischen Unterrichts in der Türkei.

Von Prof. Dr. GUSTAV FESTER, Frankfurt a. M.

(Eingeg. 81./1. 1919.)

Gelegentlich des Zusammenbruchs der deutschen Kulturarbeit am Bosporus erscheint eine Bilanz des dort Erreichten und Erstrebten nicht unangebracht. Rückschauend glaube ich sagen zu dürfen, daß wenigstens das, was wir drei deutschen an der Universität Stambul tätigen Chemiker uns zu schaffen bemüht haben, mir auch heute noch — mag auch in nebensächlichen Dingen gelegentlich fehlgegriffen worden sein — als das den spezifisch türkischen Verhältnissen am besten Angepaßte erscheint und vorausgesetzt, daß die Türkei Konstantinopel behält, auch als Grundlage einer späteren erfolgreichen Weiterarbeit. Das Gleiche trifft für eine große Anzahl der übrigen mit deutschen Dozenten besetzten Lehrfächer im einzelnen zu, während im ganzen doch teils wegen der unzweckmäßigen Auswahl einzelner Fächer, teils auch wegen der Art der Einfügung der deutschen Dozenten in den türkischen Lehrkörper eine großzügige Reformaktion von vorhernein unmöglich gemacht war. Als der dem türkischen Unterrichtsministerium vom deutschen Auswärtigen Amte als Berater in Schulangelegenheiten beigegebene Geheimrat Prof. Dr. Schmidt im Herbst 1915 auf Betreiben des fortgeschritten gesinnten Ministers Schükri Bey zunächst 17 deutsche Dozenten an die Universität Stambul berief, war ein aufs Ganze gehendes Universitätsreformprojekt nicht vorhanden, und bei der wohl von türkischer Seite vorgenommenen Auswahl der zu besetzenden Posten spielten Zufallswägungen, das Nichtvorhandensein

eigener türkischer Kräfte für die einzelnen Lehrstühle die Hauptrolle; es wurde nicht ein kompakter deutscher Lehrkörper geschaffen, sondern die deutschen Dozenten wurden mehr oder weniger zusammenhänglos als singuläre Punkte unter die zahlreicher türkischen Professoren verstreut. Der andere prinzipielle Fehler, die Auswahl der einzelnen Fächer betreffend, lag darin, daß teilweise Vertreter von Lehrgebieten berufen wurden, die nicht zu irgendwelchem Brotstudium (in Frage kamen Oberlehrer, Arzt, Chemiker, Apotheker, Rechtsanwalt, Richter, Verwaltungsbeamter usw.) unumgänglich notwendig waren, daß den Reformern zu sehr der idealistische Charakter der deutschen Universität als Vorbild vorschwebte, statt sich etwa die utilitaristische Tendenz der modernen englischen Universität zum Muster zu nehmen. Wissenschaftliche Forschung um ihrer selbst willen betrieben ist noch für unabsehbare Zeit ein Luxus für die Türkei, und die Umgestaltung der Universität zu einer, selbstverständlich von wissenschaftlichem Geist getragenen „Fachschule“ — im besten Sinne des Wortes — scheint mir heute auf Grund einer etwas eingehenderen Kenntnis der materiellen und geistigen Potenzen des Volkes eine unabsehbare Notwendigkeit. Eine solche Erkenntnis aber lag uns, als wir uns Anfang 1916 an die Ausarbeitung eines Reformplanes machten, in der Mehrzahl fern und hätte ja auch bei konsequenter Durchführung die Lehrstühle einer Reihe der deutschen Kollegen gegenstandslos gemacht. Der Reformplan mußte naturgemäß ein Kompromiß werden mit starker Anlehnung an das Vorbild deutscher Universitäten; daß dies so war, ist nicht unsere Schuld gewesen, sondern lag letzten Endes in den geschilderten prinzipiellen Fehlern bei der Berufung begründet. Der Reformvorschlag kam übrigens nicht als solcher zur Ausführung, sondern diente nur später bei den Beratungen einer rein türkischen Kommission als eine Art geistigen Steinbruchs. In welcher Richtung sich nun eine wirkliche den Verhältnissen angepaßte Reform hätte bewegen können, das will ich am Schluß noch kurz anzudeuten versuchen.

Bei den drei Chemikern (Prof. Arndt für anorganische, Prof. Hoesch für organische, der Verfasser für technische Chemie) lag die ganze Sache insofern wesentlich günstiger, als hier ja fachwissenschaftlicher Unterricht mit der Berufsausbildung der Studenten vollkommen zusammenfiel und wir einen homogenen deutschen Lehrkörper, gewissermaßen eine kleine technische Hochschule im Rahmen der naturwissenschaftlichen Fakultät bildeten. Schon durch die Gleichstellung der technischen Chemie war von vornherein der Lehrplan der technischen Hochschule für uns gegeben, der mit seiner straffen Organisation weitaus am besten für die türkischen Verhältnisse paßte, sich auch ohne großen Zwang der derzeitigen Universitätsorganisation einfügen ließ. Ein technologischer Unterricht war vor der Berufung des Vf. überhaupt nicht vorhanden gewesen, auch der anorganische und organische Unterricht lag sehr im argen und erst kurz vor dem Kriege war von unseren späteren Assistenten (sogenannten Hilfsprofessoren), die in Deutschland ihre Ausbildung erhalten hatten, ein Unterricht auf experimenteller Grundlage einzurichten versucht worden. Die umfangreiche ehemalige Waschküche des Prinzessinnenpalais, in dem die Universität untergebracht war, wurde zu einem auch nach deutschen Begriffen recht brauchbaren Institut mit 32 Studentenarbeitsplätzen, Hörsaal, Privatlaboratorium usw. umgebaut und dann nach unserem Eintreffen Prof. Hoesch, der den Ausbau in zielbewußter Weise vollendete, als organisches Institut überlassen. Für die beiden anderen Institute wurde von Prof. Arndt und dem Vf. unter unendlichen Schwierigkeiten ein modernes großes Schulgebäude im Verlauf von zwei Jahren ausgebaut und eingerichtet. Eine Schilderung beider Institute, die mit 100 Arbeitsplätzen an Umfang und Inneneinrichtung etwa mittleren deutschen Instituten entsprachen, soll einem späteren Artikel vorbehalten bleiben.

Vor dem weiteren Eingehen auf die neue Organisation des chemischen Unterrichtes soll die bisherige Verfassung und allgemeine Unterrichtsorganisation der Universität kurz skizziert werden: Die Hochschule, an deren Spitze ein beamteter Generaldirektor stand, setzte sich, abgesehen von der größere Selbständigkeit besitzenden Medizinschule in Haidar-Pascha, aus drei Fakultäten zusammen, von denen sich die naturwissenschaftliche und literarische in Stambul befand, indes die juristische provisorisch in Pera untergebracht war. An der Spitze der Fakultäten stand wieder je ein beamteter Direktor, der aber allmählich nur zu einem Verwaltungsbeamten für die laufenden Geschäfte geworden war und mehr und mehr hinter der Fakultät mit ihrem gewählten Dekan zurücktrat; immerhin lag die ganze Finanzgebung, soweit sie nicht unter Umgehung des Instanzenweges unsererseits direkt mit dem Ministerium geregelt wurde, durchaus in den Händen der Direktoren, was für die räumlich ent-

5) Wiener Monatshefte 38, 219 [1917].

6) Wir verdanken diese Mitteilung Herrn Dr. Josef Kunzner in Aussig, der die Freundlichkeit hatte, die Methode auf unser Er-suchen praktisch zu erproben.