

wenden, mit denen er, ich möchte sagen, „internationale“ Vergleichswerte erzielt, weil diese im ganzen Schrifttum niedergelegt sind. Deshalb werden sich neue Methoden hier besonders schwer einführen. Man denke nur daran, wie schwer es ist, die seit langem eingeführte Hüblsche Jodzähl durch eine billigere Methode zu ersetzen. Je unerschwinglicher aber die Preise für Äther und anderes werden, um so eher wird man zu physikalisch-chemischen Methoden übergehen, die mit weniger Material ebenso exakte Resultate liefern. Und zu diesen gehört auch die Kryoskopie, deren Einführung in die Praxis durch die Beckmannschen Apparate erst möglich wurde.

In der Pharmazie liegt derselbe Fall vor. Alkaloidbestimmungen nach dem Arzneibuch auszuführen, ist für den einzelnen Apotheker heute aus pekuniären Gründen unmöglich. Wenn oben gesagt wurde, daß die Differenzmethode, wie sie zur Bestimmung des ätherischen Öles sich bewährt hat, einer weit allgemeineren Anwendbarkeit fähig wäre, so wäre es besonders dringend, Alkaloidbestimmungen auf diesem Wege zu versuchen. Man könnte daran denken, hier wieder die Droge zuerst zu extrahieren und dann die Alkaloide mit einem der bekannten Alkaloid-Fällungsmittel, das auf das Lösungsmittel nicht einwirkt, auszufällen. Aus der Differenz ließe sich der Alkaloidgehalt berechnen. In der praktischen Ausführung stehen dieser Methode vorläufig noch Schwierigkeiten im Wege, weil sich die Alkaloide in vielen Lösungsmitteln nicht mit einfachem Molekulargewicht lösen. Da Wasser mit seiner kleinen Gefrierkonstante bei dem hohen Molekulargewicht der Alkaloide nicht in Betracht kommt, wurde auch hier Äthylbromid versucht mit dem Ergebnis, daß einige Alkaloide wie Piperin darin normale Werte gaben, andere aber ansteigende Werte zeigten, die auf Assoziation schließen ließen, wie Chinin, Chinidin, Coniin und Nikotin, während Morphin sich kolloid verhielt. Strychnin und Brucin gaben beim Abkühlen ihrer Lösungen Gallerten, Coffein und andere lösten sich überhaupt nicht.

Um das passendste Lösungsmittel für Alkaloide zu finden, haben wir begonnen, die Assoziationserscheinungen der Alkaloide in den verschiedensten Lösungsmitteln nach der Bangerschen Mikromolekulargewichtsbestimmungsmethode⁷⁾ zu durchforschen. Daneben gehen Versuche, Campher als Lösungsmittel für Alkaloidbestimmungen zu nehmen, der sich dadurch auszeichnet, daß er eine sehr hohe Gefrierkonstante hat und daß ein Wasserzusatz den Gefrierpunkt des Camphers nicht verändert. Um zu untersuchen, ob sich die Alkaloide im Campher monomolekular lösen, wurden Versuche nach der bequemen Methode von Rast⁸⁾ im Schmelzpunktsröhrchen ausgeführt. Die gefundenen Werte stimmen mit den theoretischen gut überein, wenn man die von Rast neu angegebene Gefrierkonstante für Campher = 40 nimmt. Der verwendete Campher war synthetischer, es wurden aus dem geschmolzenen Gemisch mehrere Proben von verschiedenen Stellen entnommen und mit einer Genauigkeit von 0,5° bestimmt. Für Alkaloidbestimmungen wird man besser Thermometer verwenden, die noch ¼-Grade ablesen lassen, damit die Werte genauer werden.

Schnp. des Camphers = 176,5°, E = 40, Δ = Erniedrigung, M = Molekulargewicht.

1. Narkotin, 0,0198 g in 0,1081 g Campher,
Gef. Δ 18° und 18,5°, M = 407 und 396.
0,0175 g in 0,1499 g Campher,
Gef. Δ = 11,5°, M = 406,
Ber. M = 413.
2. Thebain, 0,0249 g in 0,2463 g Campher,
Gef. Δ 13,5° und 13,0°, M = 300 und 311,
Ber. M = 311.
3. Chinin, 0,0221 g in 0,2003 g Campher,
Gef. Δ 14,0°, M = 315,
Ber. M = 324.
4. Yohimbin, 0,0122 g in 0,1102 g Campher,
Gef. Δ 12° und 11,5°, M = 369 und 385,
Ber. M = 368.
5. Papaverin, 0,0202 g in 0,1833 g Campher,
Gef. Δ 13° und 11,5° M = 339 und 327,
Ber. M = 339.

Alkaloidsalze lösen sich natürlich im Campher nicht. Man kann aber auch die Molekulargewichte oder, wie es hier geschehen ist, die Menge der Alkaloidsalze bestimmen, wenn man sie in dem Schmelzröhrchen mit ein paar Tropfen verdünnter Natronlauge versetzt und eintrocknet. Wird dann Campher hinzugegeben und die Mischung geschmolzen, dann löst sich alles auf bis auf die geringe Menge der Natriumsalze, die aber die Beobachtung im Schmelzpunktsröhrchen nicht stören.

Strychninnitrat = 0,0312 g. Als Base gelöst in 0,3192 g Campher.

Δ = 10,5°, M = 334,

Gef. = 0,026 g, ber. = 0,028 g Strychnin.

Chininhydrochlorid = 0,0511 g. Als Base gelöst in 0,4322 g Campher.

Δ = 11,0°, M = 324,

Gef. = 0,039 g, ber. = 0,042 g Chinin.

Papaverinhydrochlorid = 0,0316 g. Als Base gelöst in 0,3809 g Campher.

Δ = 8,5°, M = 339,

Gef. = 0,026 g, ber. = 0,027 g Papaverin.

Die wiedergefundenen Werte liegen durchgehends etwas niedriger als die aus den Salzen berechneten Mengen der Base. Das mag darauf zurückzuführen sein, daß bei der groben Behandlung mit Natronlauge ein kleiner Teil der gebildeten Base sich assoziiert, man also ein etwas höheres Molekulargewicht und damit etwas weniger Substanz wiederfindet. Wir sind schließlich dazu übergegangen, Campher als Lösungsmittel für alkaloidhaltige Drogen zu nehmen und wir hoffen, daß auch hier die kryoskopische Methode nach Beckmann weiterer Anwendung fähig ist.

Die Halogenwasserstoffsäuren als Umlagerungsmittel bei der Beckmannschen Umlagerung.

Von FRITZ LEHMANN.

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.

In einer Reihe von Versuchen mit dem der Beckmannschen Umlagerung sehr leicht zugänglichen Benzophenonoxim haben E. Beckmann und E. Bark¹⁾ gezeigt, daß außer den bisher bekannten Umlagerungsmitteln, den Phosphorchloriden, der konzentrierten Schwefelsäure, der sogenannten Beckmannschen Mischung: Eisessig, Essigsäureanhydrid und gasförmiger Salzsäure, und einigen Säurechloriden wie Thionylchlorid, Sulfurylchlorid, Benzolsulfochlorid, auch eine Reihe von Metallchloriden, nämlich Aluminium-, Zink-, Eisen-, Quecksilber-, Antimon- und Kaliumchlorid das Benzophenonoxim in Benzanilid umzulagern vermögen. Diese Versuche wurden zunächst weiter auf einige andere Metallchloride ausgedehnt. So reagierten beim Erwärmen mit Benzophenonoxim in molekularen Mengen Arsenchlorid bei 80°, Zinnchlorür bei 130°, Zinntrichlorid bei 110° unter Entwicklung weißer, säurehaltiger Nebel und Bildung von Benzanilid. Dagegen gab Bleichlorid mit Benzophenonoxim bei 190° starke Reaktion unter Entwicklung ammoniakalischer Dämpfe und Bildung von Benzophenon. Unter den von Beckmann und Bark untersuchten Metallchloriden führte Ammonchlorid beim Erwärmen mit Benzophenonoxim ebenfalls zur Abspaltung der Oximidogruppe, während Natriumchlorid wiederum bis 250° überhaupt nicht reagierte und Kaliumchlorid nur einen Teil des Benzophenonoxims in Benzanilid umwandelte. Worauf das abweichende Verhalten einzelner Chloride zurückzuführen ist, bedarf noch weiterer Klärung; auffallend war es jedenfalls, daß eine Reihe von Metallchloriden umlagernd wirkte, während die entsprechenden Oxyde in der Wärme die Oximidogruppe abspalteten. Die Sonderstellung, die nach den zitierten Versuchen die Chlorverbindungen bei dieser Reaktion einnehmen, gab Veranlassung, das Verhalten des reinen Chlorwasserstoffs und in Verbindung damit auch des Brom- und Jodwasserstoffs eingehender zu studieren.

Es wurde unter sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit über reines Benzophenonoxim unter allmählichem Erwärmen des Reaktionskölbchens (meist ein weites Reagenzglas) im Paraffinölbade ein langsamer Strom von trockenem Chlorwasserstoff geleitet: bei etwa 110° Badtemperatur trat unter Schmelzen des Oxims, Gasentwicklung und Bildung weißer Nebel eine heftige Reaktion ein. Das Reaktionsprodukt war Benzanilid (F.P. 162°). Mit reinem aus Brom und Benzol dargestelltem und von Spuren Brom und Feuchtigkeit ganz sorgfältig befreitem Bromwasserstoff nahm die Reaktion den gleichen Verlauf der fast quantitativen Umlagerung zum Benzanilid. Bei Verwendung von gasförmigem Jodwasserstoff, der aus hochprozentiger Jodwasserstoffsäure (s = 1,96) und Phosphorpentoxid dargestellt war, trat ebenfalls bei ungefähr 110° Reaktion unter Umlagerung des Oxims zum Benzanilid ein; nur war in diesem Falle wegen der Dissoziation des Jodwasserstoffs bei höheren Temperaturen und der dadurch gegebenen Möglichkeit zu Nebenreaktionen die Ausbeute geringer und das Reaktionsprodukt durch Jod stark verunreinigt.

Bei der stark basischen Natur des Benzophenonoxims lag es nahe, die Bildung des halogenwasserstoffsäuren Oxims als primäre Stufe dieser Reaktion anzunehmen: deshalb wurde das Verhalten der halogenwasserstoffsäuren Salze, die sich in der bekannten Weise durch

⁷⁾ Ztschr. f. physiol. Chem. 126, 100 [1923].

⁸⁾ Ber. 55, 1051 [1922].

¹⁾ E. Beckmann u. E. Bark, Journ. f. prakt. Chem. 106, (2) 327 [1923].

Einleiten von trockenem Halogenwasserstoff in die trocken-ätherische Lösung des Oxims leicht darstellen ließen, in der Wärme untersucht. Das in farblosen Nadeln kristallisierende salzsaure Benzophenonoxim schmolz bei 121° unter Abspaltung der Salzsäure und gleichzeitiger Umlagerung zum Benzanilid. Bei Ausführung des Versuchs mit kleinen Mengen im Schmelzpunktsröhrchen konnte nach dem Schmelzen und der Gasentwicklung sogar das Wiedererstarren des Röhrcheninhaltes bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes und nochmalige Schmelzen bei etwa 155° (Schmelzpunktsdepression durch geringe Verunreinigungen) beobachtet werden. Das brom- und jodwasserstoffsäure Oxim schmolzen ebenfalls unter Zersetzung (Abspaltung des Halogenwasserstoffs) und gleichzeitiger Umlagerung zum Anilid (F.P. des Bromides 130°, des Jodides 125°). Das Verhalten dieser Salze gab Anlaß zu dem Schluß, daß auch die oben erwähnte Reaktion zwischen dem Benzophenonoxim und Halogenwasserstoff die gleichen Stufen durchläuft: Anlagerung von Halogenwasserstoff an das Oxim, beim Schmelzpunkt des Oximsalzes Abspaltung des Halogenwasserstoffs unter gleichzeitiger Umlagerung des verbleibenden Oximrestes zum Anilid. Es kam nun weiter darauf an, die Bedingungen näher zu charakterisieren, die für den Übergang der primären Stufe der Reaktion in Form des Halogenwasserstoffadditionsproduktes zum Amid maßgebend waren.

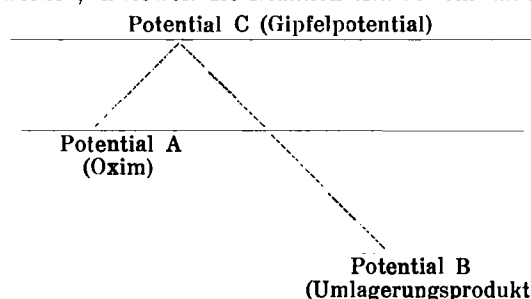
Wurde der Halogenwasserstoff des Oximsalzes nicht durch Erwärmen, sondern durch Überleiten von trockenem Ammoniakgas bei Zimmertemperatur über das Oximsalz oder Einleiten von Ammoniakgas in die ätherische Suspension des Salzes vom Oximolekül getrennt, so trat ebenso wie beim Behandeln mit Wasser keine Umlagerung, sondern Abspaltung der Salzsäure unter Rückbildung von freiem Oxim ein. Auch die Bestrahlung des Oximsalzes mit ultraviolettem Licht führte nur zu einer allmählichen Abspaltung der Salzsäure unter Bildung von freiem Oxim. Nur unter der Einwirkung von Wärme treten demnach in dem Molekül des Oximhalogenides Spannungen auf, die einerseits zur Abspaltung des Halogenwasserstoffs, andererseits zur atomaren Verschiebung Oxim → Amid führen. Schon wenn man über Benzophenonoxim bei Zimmertemperatur mehrere Stunden lang trocknes Salzsäuregas leitete, genügte die bei Anlagerung der Säure an das Oxim freiwerdende Wärme, um einen kleinen Teil des Oxims umzulagern. Bei höheren Temperaturen, die aber noch hinreichend weit unter der obengenannten Zersetzungstemperatur lagen (etwa 80–90°), erfolgte ebenfalls ohne äußerlich sichtbare Reaktion eine partielle Umlagerung.

Der maßgebende Einfluß einer bestimmten Temperatur trat indes noch schärfer zutage, wenn der Verlauf der Reaktion in zwei bei verschiedenen Temperaturen siedenden Lösungs- bzw. Suspensionsmitteln verglichen und durch Arbeiten beim Siedepunkt des Lösungsmittels konstante Temperaturen eingehalten wurden. Beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine Suspension von Benzophenonoxim in siedendem Tetrachlorkohlenstoff (Kp. 78°) war nach dreistündiger Versuchsdauer das Benzophenonoxim noch unverändert vorhanden. Die Reaktionswärme der Anlagerung von Salzsäure an das Oxim wurde hier als Verdampfungswärme für das Lösungsmittel verbraucht. Dagegen konnte bei Anwendung von siedendem Xylol (Kp. 142°) nach der gleichen Zeit (3 Stunden) vollständige Umlagerung des Oxims zum Anilid festgestellt werden, die allerdings äußerlich durch eine plötzlich eintretende Veränderung nicht bemerkbar wurde. Ohnehin wird naturgemäß durch das Lösungsmittel die Reaktionsgeschwindigkeit verringert.

Diese einfache und übersichtliche Umlagerung von Benzophenonoxim durch die reinen Halogenwasserstoffsäuren führt nun zu folgender grundlegender Anschauung vom Wesen solcher unter intramolekularer Atomverschiebung verlaufender Reaktionen. Der ganze Umlagerungsprozeß ist als ein Übergang von einem höheren chemischen Potential A zu einem niederen chemischen Potential B aufzufassen. Es gelingt, durch verschiedenste Mittel, das Oxim in das Amid zu verwandeln, aber niemals, die umgekehrte Umlagerung zu vollziehen; das Umlagerungsprodukt stellt die sehr viel beständigere Stufe, das niedere Potential, das unwandelbare Oxim dagegen das höhere Potential dar. Die Beobachtungen deuten nun durch den plötzlichen Eintritt der Reaktion bei einer bestimmten Temperatur darauf hin, daß der Übergang nicht unmittelbar in der Weise möglich ist, daß das Potential A ohne weiteres auf das Potential B sinkt, vielmehr wird durch die Halogenwasserstoffanlagerung und die Temperatursteigerung zunächst das Potential A auf ein noch höheres Potential C gebracht, von dem aus erst der Absturz auf das Potential B erfolgt. Es muß erst, wie dies in der schematischen Figur bildlich dargestellt ist, ein Gipfelpotential erreicht werden, von dem aus der Abfall zum Potential B sich automatisch auslöst. Dieses Gipfelpotential ist durch das halogenwasserstoffsäure Salz und die die Reaktion auslösende Temperatur dargestellt. Ein direkter Übergang, auch ein allmählicher von A nach B ist im

Falle der vorliegenden Umlagerungsreaktion sowie überhaupt bei anderen ähnlichen Prozessen nicht beobachtet worden.

Um den vorliegenden speziellen Fall weiterhin zur Klärung des Mechanismus der Umlagerungsreaktion auszuwerten, mußte die Frage behandelt werden, inwieweit die Reaktion sich sowohl nach der Seite



des Umlagerungsmittels wie nach der Seite des Oxims hin verallgemeinern ließe. Von anderen Säuren, die in gleicher Weise wie die Halogenwasserstoffsäuren auf Benzophenonoxim umlagernd wirken könnten, kämen nur in wasserfreiem Zustande darstellbare Säuren in Frage, da die Salze des Oxims in Gegenwart von Wasser sehr unbeständig sind. Wie bekannt²⁾, entsteht zwar beim Erwärmen von Benzophenonoxim mit konzentrierter Schwefelsäure das Benzanilid; nur ist der Verlauf dieser Reaktion, da sie in Lösung von Schwefelsäure ausgeführt wird, und das Sulfat des Oxims nicht isolierbar ist, nicht zu verfolgen. Eisessig führt nach Beckmann³⁾ nur bei gleichzeitiger Anwesenheit von Essigsäureanhydrid und gasförmiger Salzsäure (Erwärmen im Bombenrohr auf 100°) zur quantitativen Umlagerung; beim Erwärmen von Benzophenonoxim allein mit Eisessig oder Essigsäureanhydrid bis auf 180° (im Bombenrohr) tritt unter weitgehender Zersetzung Umlagerung ein, doch ist die Ausbeute gering, und es gilt auch hier das gleiche wie von der Reaktion mit Schwefelsäure, der Verlauf der Reaktion im einzelnen bleibt unklar. Beckmann⁴⁾ suchte die Umlagerung in Abwesenheit von Halogenverbindungen durch katalytische Wirkung des Umlagerungsmittels zu erklären. Essigsäure bildete, wie festgestellt wurde, kein Salz mit Benzophenonoxim; ebenso fiel auch gasförmige schweflige Säure aus der ätherischen Lösung des Oxims kein Anlagerungsprodukt. Die Darstellung von Salzen scheint demnach nur auf die sauerstofffreien Säuren beschränkt zu sein.

Für die Übertragung der Reaktion auf andere Ketoxime kamen naturgemäß nur solche mit hinreichend stark basischen Eigenschaften in Betracht.

Acetophenonoxim reagierte in gleicher Weise wie das Benzophenonoxim: Beim Überleiten von trockenem Chlorwasserstoff oder Bromwasserstoff über das Oxim trat bei etwa 100° Reaktion und Umlagerung zum Acetanilid ein. Die chlor- und bromwasserstoffsäuren Salze des Acetophenonoxims schmolzen unter Zersetzung und Umlagerung zum Acetanilid.

α -Benzilmonoxim reagierte beim Erhitzen bis weit über den Schmelzpunkt im Strom von gasförmiger Salzsäure nicht. Das aus ätherischer Lösung des α -Benzilmonoxims durch gasförmige Salzsäure in amorphen Flocken gefällte Salz war im Verhältnis zum Benzophenonoximchlorhydrat sehr unbeständig und spaltete auch im Exsikkator ganz allmählich, aber deutlich bemerkbar Salzsäure wieder ab; durch die Carbonylgruppe sind die stark basischen Eigenschaften des Benzophenonoxims im Benzilmonoxim sehr zurückgedrängt.

Als weit unbeständiger erwies sich das Phenanthrenchinonmonoximchlorhydrat: es fiel zwar aus ätherischer Lösung des Oxims in ziegelroten Nadeln aus, spaltete jedoch bei Berührung mit Luft sofort die Salzsäure ab. Im Strom von trockenem Salzsäuregas über seinen Schmelzpunkt hinaus erhitzt reagierte das freie Oxim nicht.

Campheroxim mit seinen sehr stark basischen Eigenschaften bildete ein sehr beständiges Chlorhydrat; dieses spaltete jedoch beim Erhitzen neben der Salzsäure noch ein Molekül Wasser ab und ging in das Campholensäurenitril über; Salzsäuregas reagierte beim Überleiten über Campheroxim in der Wärme ebenfalls unter Bildung von Campholensäurenitril⁵⁾.

Ziehen wir für die Auswertung dieser Versuche wieder das oben gebrauchte Schema heran, so ergibt sich: Notwendige Bedingung für Erreichen des die Umlagerung einleitenden Gipfelpotentials ist eine auch bei höherer Temperatur hinreichend feste Bindung des Halogenwasserstoffs an das Oxim; notwendige Bedingung für Auslösung des Potentialsturzes sind die in dem Molekül des Oximhalogenides infolge

²⁾ E. Beckmann, B. 20, 1507 [1887].

³⁾ E. Beckmann, B. 20, 2581 [1887].

⁴⁾ E. Beckmann, B. 27, 300 [1894].

⁵⁾ H. Goldschmidt, B. 20, 485 [1887].

der Anlagerung des Halogenwasserstoffs bei höherer Temperatur auftretenden Spannungen, die im Sinne der von H. Bucherer⁶⁾ gegebenen Erklärung in der Lockerung von Hauptvalenzen und dem gleichzeitigen Auftreten von Nebervalenzen bestehen und bei ihrer Auslösung durch eine bestimmte Temperatur den Halogenwasserstoff abspalten sowie den restlichen Molekülkomplex in die stabilere Form des Umlagerungsprodukts umklappen lassen. Diese Bedingungen sind beim Acetophenonoxim wegen seiner basischen Eigenschaften noch zur Gänze erfüllt. Im Falle des Campheroxims ist durch Bildung des Chlorhydrates und Erwärmen ein so hohes Gipfpotential geschaffen, daß von ihm aus ein Absturz zu einem sehr viel tieferen Potential als dem eines isomeren Umlagerungsproduktes erfolgt, d. h. außer der Salzsäure noch ein Molekül Wasser abgespalten und ein Nitril gebildet wird.

Genügt das halogenwasserstoffsäure Oximsalz nicht den genannten Anforderungen, d. h. ist auch bei erhöhter Temperatur der Halogenwasserstoff nicht hinreichend fest gebunden, so ist ein für die Umlagerung notwendiges Gipfpotential nicht vorhanden; der Halogenwasserstoff wird ohne gleichzeitige Umlagerung des Oximrestes wieder abgespalten. In diesem Falle reagiert der Halogenwasserstoff auch nicht mit dem geschmolzenen Oxim (Benzil- und Phenanthrenchinonmonoxim).

Weiterhin wäre noch die Frage zu behandeln, ob die Reaktion des Benzophenonoxims mit den Metallchloriden ein Analogon der Umlagerung des Benzophenonoxims mit den Halogenwasserstoffsäuren darstellt. Abgesehen von einem von W. J. Comstock⁷⁾ dargestellten Kupferchlorüradditionsprodukt des Benzophenonoxims sind bisher keine Metallchloridoximverbindungen bekanntgeworden; Comstock macht auch keine Angaben über die Möglichkeit, auf dem Wege über das Kupferchlorürroxim das Benzophenonoxim umzulagern; solche Umlagerungen gelangen nur bei Aldoximen mit Hilfe der Kupferchlorürverbindungen.

Die bisher von Beckmann und Bark und vom Verfasser im Anfang der Ausführungen behandelten Versuche geben auch noch kein umfassendes Bild von der Anlagerungsfähigkeit der Metallchloride an das Benzophenonoxim. Keine Reaktionsfähigkeit mit Benzophenonoxim scheint bei den Metallchloriden vorhanden zu sein, die beim Erwärmen mit dem Oxim die Oximidogruppe wieder abspalten und Benzophenon zurückbilden. In diesem Falle tritt nämlich wie bei den gegenüber dem Oxim vollkommen reaktionsträgen Metalloxyden die gleiche Zersetzung ein, die das Benzophenonoxim ohnehin beim Erhitzen für sich bei etwa 190° erleidet. In den Fällen jedoch, in denen durch Zusammenschmelzen des Benzophenonoxims mit dem Metallchlorid die Umlagerung gelingt, muß im Sinne der obigen Ausführungen das Potential C als erreicht angenommen werden; nur kann nach den bisherigen Versuchen nicht entschieden werden, in welcher Form dieses Gipfpotential vorliegt.

In den letzten Ausführungen ist der Versuch gemacht worden, das oben aufgestellte, unabhängig von jeder Theorie rein aus experimentellen Beobachtungen abgeleitete Reaktionsschema auch auf andere Umlagerungsreaktionen zu übertragen und so dem Verständnis des Umlagerungsprozesses näherzukommen. Unter dem gleichen Gesichtspunkt ließe sich auch die schon oben angedeutete Frage behandeln, ob die Reihe der Umlagerungsmittel nur auf die Halogenverbindungen beschränkt ist. Es sei indes zum Schluß auch darauf hingewiesen, daß die gleiche Art der schematischen Betrachtung sich auch ganz allgemein auf andere Reaktionen anwenden ließe und somit allgemeine Bedeutung für das Verständnis des Eintritts und Verlaufs chemischer Reaktionen gewinnen könnte.

Neue Apparate.

Eine vereinfachte Bürette mit selbsttätiger Nullpunktseinstellung und angeschmolzenem Vorratsgefäß.

Von M. Paucke, Berlin.

Die mannigfaltigen auf diesem Gebiete bekannten Konstruktionen ließen es wünschenswert erscheinen, ein Modell herzustellen, welches alle Vorzüge der bekannten Nullpunktsbüretten möglichst vereinigt, dagegen aber alle Fehler vermeidet, die diesen Vorrichtungen noch anhaften, und eine einfache Handhabung gewährleistet. Von einer brauchbaren Nullpunktsbürette muß verlangt werden, daß sie bei genauester Kalibrierung und Justierung jeder Zeit zur Titration bereit steht; ferner, daß die Normallösung vor Verunreinigung und Luftzutritt unbedingt geschützt ist, und daß Verluste an den oft sehr teuren Normallösungen durch Überlauf oder Bruch vermieden werden.

⁶⁾ H. Bucherer, Lehrbuch der Farbenchemie [1914], S. 202 vgl. auch E. Beckmann u. E. Correns, B. 56, 352 [1923].

⁷⁾ W. J. Comstock, Am. Chem. Journ. 19, 491 [1897].

Aus diesem Grunde sind zunächst alle Konstruktionen zu verwerfen, die mit Hilfe eines Druckballes arbeiten und so die in jedem Laboratorium vorhandenen verschiedensten Gase und Dämpfe zusammen mit der Luft in die Normallösung hineinpumpen, ganz abgesehen davon, daß die Gummidruckhüllen in der Laboratoriumsluft sehr schnell undicht und brüchig werden. Ein weiterer Nachteil dieser Konstruktionen besteht darin, daß die Skala der Bürette infolge der unten angeschliffenen Vorratsflasche so hoch gerückt wird, daß die Beobachtung des Meniskus beim Titrieren sehr erschwert wird.

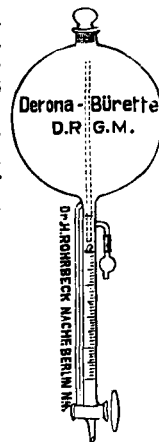
Eine zweite Kategorie dieser Titriervorrichtungen arbeitet mit hochgestellten Vorratsflaschen, an welche dann das Meßrohr nach unten hin durch komplizierte Glasrohr- oder Schlauchverbindungen angeschlossen ist. Auch diese Verbindungen sind eine dauernde Quelle von Störungen und führen durch Bruch leicht zu großen Verlusten an Lösung. Derartige Titriervorrichtungen sind meist ohne selbsttätige Nullpunktseinstellung, und der Nullpunkt muß daher durch Ablassen der Lösung aus dem Titrierhahn eingestellt werden, wodurch jedesmal ein entsprechender Verlust an Lösung entsteht. Bei Vorhandensein einer Nullpunktseinstellung geht dagegen jedesmal der Überlauf verloren, da er gesondert aufgefangen werden muß. Die neue vereinfachte Nullpunktsbürette vermeidet diese Fehler vollständig und bietet dabei noch große Vorteile. Sie beruht auf demselben Prinzip, wie die seinerzeit von mir veröffentlichte automatische Pipette (Chemiker-Zeitung 1921, Nr. 63). Sie besteht lediglich aus einem Scheidetrichter von 1–2 Liter Inhalt, an dem das Bürettenrohr mit der selbsttätigen Nullpunktseinstellung angeschmolzen ist.

Der Überlaufraum des Nullpunktes ist mit einem Absaugrohr versehen, welches den entstehenden Überlauf sofort selbsttätig in den Vorratsraum zurückbefördert. Die Titriervorrichtung wird lediglich durch Drehen eines dreifach durchbohrten Hahnes betätigt. Die Vorteile dieser Bürette sind folgende: Die Normallösung befindet sich in einem luftdicht verschlossenen Vorratsraum und ist dadurch vor jeder Verunreinigung geschützt. Durch Drehung des Dreiweghahnes aus der wagerechten Abschlußstellung in eine senkrechte Stellung wird das Bürettenmeßrohr bis zum Nullpunktsüberlauf gefüllt und bei einer weiteren Drehung des Hahnes zum Titrieren benutzt. Der am Nullpunkt entstehende Überlauf geht nicht verloren, sondern wird durch das Absaugrohr dem Vorrat wieder zugeführt.

Durch den schnellen und bequemen Ersatz der Lösung im Meßrohr kann dieses mit einer kürzeren Skala etwa 10 oder 25 cm in $\frac{1}{10}$ geteilt versehen werden, so daß man selbst im Sitzen die ganze Teilung der Bürette während der Titration beobachten kann. Das Bürettenrohr kann auch mit den feinsten Teilungen z. B. 1 cm in $\frac{1}{100}$ versehen werden und bleibt trotzdem jederzeit als automatische Bürette mit Nullpunktseinstellung benutzbar. Die Vorrichtung kann an jedem Laboratoriumsstativ angebracht werden, am besten durch Einhängen in einen der gewöhnlichen Ringe, wodurch das Bürettenrohr jederzeit leicht in eine senkrechte Lage eingestellt werden kann.

Die Büretten können auch getrennt vom Vorratsgefäß hergestellt werden, so daß sie mit jeder beliebigen Vorratsflasche mit Hilfe einer einfachen Schlauchverbindung verbunden werden können. Sie wirken dann ähnlich wie die Titriervorrichtungen mit hochgestellter Flasche, haben jedoch den Vorteil, daß sie die selbsttätige Nullpunktseinstellung und keinen Verlust an Überlauf haben.

Die neue automatische Bürette ist durch D. R. G. M. geschützt und wird unter der Bezeichnung „Derona-Bürette“ von der Firma Dr. Hermann Rohrbeck Nachf. G. m. b. H., Berlin Nr. 4, Pflugstr. 5, in den Handel gebracht.



Neue Bücher.

Wilhelm von Siemens. Ein Lebensbild. Gedenkblätter zum 75jährigen Bestehen des Hauses Siemens & Halske. Von August Roth. Berlin und Leipzig 1922. Walter de Gruyter & Co. 224 Seiten.

Grundzahl M 3,6

Das Leben und Wirken eines Mannes wird hier eingehend geschildert, dem die schwere Aufgabe zugefallen war, das vom Vater in unbeugsamem Tatendrang geschaffene Unternehmen nicht nur zu erhalten, sondern in aufsteigender Entwicklung weiterzuführen. Der Vorzug, der Sohn eines großen Mannes zu sein, wird meist durch den Nachteil erkauft, mit unrichtigem Maßstabe gemessen zu werden. Eine gerechte Beurteilung ist nur möglich, wenn man den vom Vater ausgehenden Strahlenkranz abblendet und den Sohn rein menschlich ohne Voreingenommenheit wertet.

Von solchem Standpunkte aus muß man Wilhelm von Siemens und seinem Lebenswerke höchste Anerkennung zollen. Er hat die bedeutungsvollen Worte beherzigt: „Was du ererbst von deinen Vätern hast, erwirb es, um es zu besitzen“. — Bei dem Sproß einer Familie, die ihren Stammbaum in ununterbrochener Linie bis ins 14. Jahrhundert zurückverfolgt, die ein halbes Jahrtausend in der alten freien Reichsstadt Goslar sesshaft war, und von deren Vertretern als vornehmen Handelsherren und Mitgliedern des städtischen Rats die