

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.

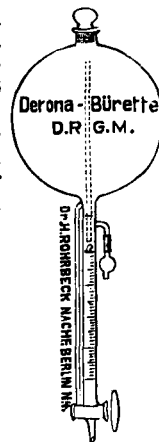
Eine zweite Kategorie dieser Titriervorrichtungen arbeitet mit hochgestellten Vorratsflaschen, an welche dann das Meßrohr nach unten hin durch komplizierte Glasrohr- oder Schlauchverbindungen angeschlossen ist. Auch diese Verbindungen sind eine dauernde Quelle von Störungen und führen durch Bruch leicht 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

Chronisten viel Lobenswertes zu berichten wissen, ist ohne weiteres als Grundzug des Charakters der Sinn für aufbauendes, erhaltendes Wirken und ernste Lebensführung anzunehmen. Im Geiste des vom Großvater überkommenen Wahlspruchs „Schaffen ist sicherer und ehrenvoller als Schachern“ glückte es ihm auch, das väterliche Unternehmen durch gefahrdrohende Zeiten unbeschadet hindurchzulenken und den in der Firma herrschenden Geist, der den Stempel einer unbedingten Zuverlässigkeit, guter alter Ehrbarkeit trug, trotz des Wachstums ins Riesenhafte bis in die letzten Jahre zu bewahren. Allerdings hat er, wie seine fast regelmäßig geführten Tagebücher und Selbstbekenntnisse bezeugen, innerlich schwer darunter gelitten, daß es ihm nicht vergönnt war, bei dieser umfassenden, aufreibenden Tätigkeit auch noch selbständig als Forscher und Erfinder erfolgreich wirken zu können. Wenn ihm auch das Verdienst zukommt, die Schnelltelegraphie zum endlichen Erfolge verholfen zu haben, so blieb ihm doch versagt, seinen Namen mit einer wissenschaftlichen Großtat verknüpft zu sehen. Bei aller Vielseitigkeit der Interessen war eine ausgeprägte Pflichttreue und Gründlichkeit sein hervorstechendster Charakterzug.

So hat Wilhelm von Siemens fast 30 Jahre hindurch als würdiger Sohn des Begründers an der Spitze dieses Welthauses gestanden. Unter seiner Leitung hat sich die Zahl der Angehörigen der Firma von dem Zeitpunkt des Todes von Werner von Siemens (1892) bis zum Beginn des Weltkrieges etwa verzehnfacht (fast 60 000 allein in Deutschland). Der Ausgang des Krieges, dessen trübe Begleiterscheinungen und Folgen den feinfühligsten, in sich gekehrten Mann besonders schwer trafen, hat er, noch durch den Tod der Gattin aufs tiefste erschüttert, kein volles Jahr mehr überlebt († 14. 10. 1919).

Das Buch bringt so mancherlei Interessantes, daß es auch den Nichtfachmann fesselt und zu nutzbringendem Nachdenken anregt.

Lockemann. [BB. 269.]

Die geschichtliche Entwicklung der Chemie. Von Dr. Eduard Färber. Mit 4 Tafeln. Berlin 1921. Julius Springer.

[Grundzahl M 10; geb. Grundzahl M 13]

Die wachsende Zahl historischer Veröffentlichungen von Chemikern läßt den Wunsch erkennen, im Hasten eines teilweise schon sehr mechanisierten Wissenschaftsbetriebes einen Augenblick innezuhalten, einen Überblick über den zurückgelegten Weg zu gewinnen und sich Rechenschaft über das Woher und Wohin der Chemie abzulegen. Dies Erstarken des historischen Interesses darf daher als erfreuliches Symptom einer auf Vertiefung gerichteten geistigen Einstellung der Chemiker begrüßt werden. Das vorliegende Färbersche Werk unterscheidet sich von der grundlegenden Chemiegeschichte Kopp's und anderen zusammenfassenden historischen Veröffentlichungen einmal durch den Stofflichen, bis in die jüngste Neuzeit reichenden Umfang des Themas, dann aber auch durch die Bevorzugung genetischer Gesichtspunkte in der Darstellung und die klare Gliederung des immer schwerer zu übersehenden Materials. Es schildert zunächst die Entstehung des Wissensgebietes „Chemie“ als Qualitätslehre, folgt dann den üblichen geschichtlichen Klassifizierungsgesichtspunkten Alchemie — Jatrochemie — Phlogistontheorie, kommt darauf zur Verbindung der Qualitätslehre mit physikalischer Betrachtungsweise — quantitative Beziehungen, quantitative Analyse, Stöchiometrie, Atomistik, Elektrochemie usw. — und erörtert schließlich die jüngste Entwicklung der Chemie. Wenn auch das Färbersche Buch wesentlich neue Gesichtspunkte in der Darstellung nicht erkennen läßt, darf man es doch warm empfehlen, zumal da sein gediegener und einwandfreier Inhalt durch gute Register für Nachschlagezwecke leicht zugänglich gemacht und durch einige vorzügliche Bilder verschönt wird.

Dr. G. Bugge. [BB. 5.]

Lehrbuch der Physik. Von O. D. Chwolson. Zweite, verbesserte und vermehrte Auflage. Bd. III Abt. 1. Die Lehre von der Wärme. Herausgegeben von G. Schmidt.

Der vorliegende Teil des bekannten Chwolson'schen Lehrbuchs hat eine bedeutende Veränderung gegenüber der ersten Auflage erfahren. Es ist von der Thermodynamik abgetrennt, mit welcher zusammen er früher den dritten Band des Werkes bildete. Zwar sind die Kapiteileinteilungen und deren Überschriften dieselben geblieben, der in vielen Beziehungen veraltete Inhalt aber hat den seit zwanzig Jahren erworbenen neuen Erkenntnissen weichen müssen. Hier sind vor allem die experimentellen Arbeiten der Nernst'schen Schule über die spezifische Wärme der Körper, sowie die theoretischen, auf der kinetischen Auffassung der Materie beruhenden Forschungen Einsteins, Debyes, Borns u. a. zu nennen. Für den Laien bietet das Buch eine vorzügliche Einführung in dieses aktuelle Gebiet, für den Fachmann sind die tabellarischen Zusammenstellungen und der Literaturnachweis dankenswert.

K. Herrmann. [BB. 263.]

Das Elektron. Von R. A. Millikan, deutsch von R. Stöckl. Braunschweig 1922. Vieweg.

In dem vorliegenden, im amerikanischen Urtext bereits 1917 erschienenen Buche hat der Verfasser den Niederschlag seiner zahlreichen Arbeiten wiedergegeben, welche die genaue Feststellung der elektrischen Elementarladung zum Ziele hatten. Die exakte Bestimmung dieser Zahl ist bei ihrem Zusammenhang mit zahlreichen anderen physikalischen Konstanten von höchster Wichtigkeit. Das ingenieure Prinzip Millikans — Beobachtung der Bewegung eines geladenen schwebenden Öltröpfchens im Felde eines Kondensators — sowie die Verfeinerung und endliche Ausarbeitung seiner Methode unter Ausschaltung nahezu aller Fehlerquellen stellen diesen Forscher unzweifelhaft in die erste Reihe der heute lebenden Experimentatoren. — Außer der Beschreibung dieser Versuche samt der Polemik gegen die Zweifler an der Existenz der Einheitsladung enthält das Buch Darstellungen einer Reihe von Nebenbeobachtungen, so eine Prüfung des Einsteinschen Gesetzes der Brownschen Molekularbewegung in Gasen, Versuche über die Ionisierung mit verschiedenen Ionisatoren u. a. m. Kapitel über die moderne Atomtheorie, in der das Elektron mit seiner Ladung eine wichtige Rolle spielt, und über die Natur der strahlenden Energie, sowie eine Tabelle über die wichtigsten Konstanten dieses Forschungsbereiches beschließen das Buch. In einem Nachtrag hat der Übersetzer in dankenswerter Weise einen Auszug der neueren Arbeiten Millikans dem Buche angefügt.

K. Herrmann. [BB. 274.]

Pflanzliche Gerbmittel und deren Extrakte. Von Ing. Josef Jettmar. 216 Seiten. Wien und Leipzig, A. Hartlebens Verlag.

Grundzahl M 3

Es ist eine von Verfassern chemisch-technischer Werke viel geübte Manier, den Mangel an eigenen praktischen Kenntnissen zu verdecken zu suchen durch möglichst reichliche Heranziehung allgemein zugänglicher rein wissenschaftlicher und chemisch-analytischer Literatur oder kritiklose Aneinanderreihung von Patentbeschreibungen usw. Auch der kürzlich verstorbene Verfasser des vorliegenden Werkes, der auf diesem Spezialgebiet eine sehr ausgedehnte, nicht unverdienstliche schriftstellerische Tätigkeit entfaltet hat, hat sich hiervon nicht ganz frei zu halten vermocht. Die ersten 48 Seiten geben eine Übersicht über den derzeitigen Stand unserer Kenntnisse über die Natur der Gerbstoffe, etwa bis zum Jahre 1920 reichend, hauptsächlich enthaltend die Arbeiten von Emil Fischer und Freudenberg. Dieser Teil ist nicht frei von Unklarheiten und Irrtümern und wäre besser kürzer zu fassen gewesen. Denn der Leserkreis, an den sich der Verfasser, dem Titel und Vorwort zufolge, hauptsächlich wendet, Lohgerber und Lederfabrikanten, wird im allgemeinen kaum das nötige Verständnis und genügendes Interesse dafür mitbringen, zumal, da diese Untersuchungen vorläufig noch keine praktische Bedeutung haben, und wer sich auf diesem Gebiete wissenschaftlich betätigen will, muß sowieso zu größeren Werken greifen. Kürzer und für den vorliegenden Zweck ausreichend ist der Abschnitt über die analytische Untersuchung der Gerbmittel ausgefallen, der zwar nicht genügt, um darnach derartige Untersuchungen selbst ausführen zu können, der aber wenigstens dem Laien ein Verständnis für die analytischen Methoden und deren praktische Bedeutung zu vermitteln sucht. Dagegen wäre es angebracht gewesen, in einem Buch, welches dem Titel nach auch von den Gerbstoffextrakten handeln soll, etwas zu bringen über die zur Herstellung dieser Extrakte nötigen Apparate (Vakuumbetrieb, Zerstäubungsmethoden usw.). Hierüber enthält das Werk außer einigen dürftigen Angaben auf S. 140 und 152 so gut wie nichts, wohl aber auf zwölf Seiten eine ausführliche, mit zahlreichen Abbildungen versehene Beschreibung von Zerkleinerungsvorrichtungen für Gerbmittel. Etwas unglücklich ist auch der Verfasser bei der Erklärung von Fremdwörtern. Das Wort Phloroglucin (S. 17) kommt nicht von dem griechischen $\phi\lambda\omega\rho$ flos, die Blume, und glykys (nicht glykis), süß, sondern ist abgeleitet von Phloretin, dieses von Phlorizin und dieses wiederum von $\phi\lambda\omega\delta$ = Rinde und $\rho\iota\zeta\alpha$ = Wurzel. Das Wort babsee = Farbe (S. 33) existiert nicht und muß heißen baphe. Auch ist es unstatthaft (S. 175) den Namen „Sauerdorn“, der einer einheimischen Pflanze (*Berberis vulgaris*) zukommt, ohne weiteres auf die ausländische Pflanze *Rumex hymenosepalus* zu übertragen. Am besten gelungen ist der mittlere Teil des Werkes (S. 63–181), enthaltend die Beschreibung der einzelnen Gerbmittel und deren Extrakte, der in knapper Darstellung alles Wissenswerte über diesen Gegenstand enthält. Mit Rücksicht hierauf sei das Buch allen, welche ein Werk über die pflanzlichen Gerbstoffe mittleren Umfangs zu haben wünschen, bestens empfohlen.

Körner. [BB. 255.]

Handbuch der präparativen Chemie. Ein Hilfsbuch für das Arbeiten im chemischen Laboratorium. Unter Mitwirkung verschiedener Fachgenossen. Herausgegeben von Prof. Dr. Ludwig Vano, Hauptkonservator am chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München. Zweite, vielfach vermehrte Auflage. Zwei Bände. II. Band: Organischer Teil. Mit 27 Textabbildungen. Verlag von Ferdinand Enke, Stuttgart, 1923. geb. M 22,80; geb. M 27,60

Als wertvolle Ergänzung zum anorganischen Teil dieses Handbuches der präparativen Chemie ist nunmehr auch der zweite stattliche Band erschienen, der die gebräuchlichsten Methoden zur Herstellung organischer Präparate enthält. Kein Lehrbuch, sondern ein Hilfsbuch für die praktische Arbeit und danach zu betrachten.

Während unser alter Gattermann dem Lernenden zugleich mit den Vorschriften theoretische Erläuterungen und Hinweise auf verwandte Stoffe gab, ist hier bewußt auf jede Ausführlichkeit verzichtet, die theoretischen Erklärungen sind auf ein Mindestmaß beschränkt. Wie bei allen Büchern ähnlicher Art, die nur eine Auswahl bringen wollen, kann man hinsichtlich dieser sehr verschiedener Anschauung sein. So würde sicherlich ein Farbenchemiker, um nur einige Beispiele zu nennen, m-Aminophenol, p-Nitrochlorbenzol, 1, 2, 4-Toluyldiamin, Amioanthrachinon, 1- und 2-Naphthol und die beiden Naphthylamine (da doch Phenol, Anilin und sogar Naphthalin gebracht wurden!) und