

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.

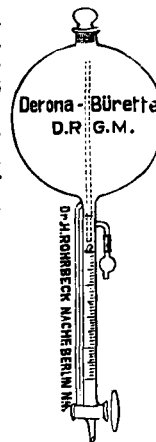
Eine zweite Kategorie dieser Titriervorrichtungen arbeitet mit hochgestellten Vorratsflaschen, an welche dann das Meßrohr nach unten hin durch komplizierte Glasrohr- oder Schlauchverbindungen angeschlossen ist. Auch diese Verbindungen sind eine dauernde Quelle von Störungen und führen durch Bruch leicht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