

ferner selbstverständlich fast vollständige Ausnützung des Büretteninhaltes und Büretten von ähnlichen Dimensionen wie die obigen voraus.

Tabelle VI.

Titrierfehler in Prozenten bei Änderung der Ablauf- und Analysendauer. 50-cm³-Bürette.

Analysen- dauer	Ablaufzeiten						
	18"	40"	1'	2'	4'	6'	10'
2'	+0,24	+0,11	0,00	-0,11	—	—	—
5'	+0,03	+0,04	-0,05	-0,11	-0,16	—	—
10'	-0,07	-0,07	-0,11	-0,12	-0,16	-0,19	-0,22
30'	-0,18	-0,18	-0,19	-0,19	-0,20	-0,20	-0,23
1h	-0,22	-0,22	-0,22	-0,23	-0,23	-0,23	-0,24
2h	-0,26	-0,26	-0,26	-0,26	-0,26	-0,26	-0,26
3-4h	-0,28	-0,28	-0,28	-0,28	-0,28	-0,28	-0,28

Tabelle VII.

Titrierfehler in Prozenten bei Änderung der Ablauf- und Analysendauer. 10-cm³-Bürette.

Analysen- dauer	Ablaufzeiten						
	20"	40"	1'	2'	4'	6'	10'
2'	+0,20	-0,01	-0,17	-0,28	—	—	—
5'	-0,05	-0,12	-0,19	-0,28	-0,41	—	—
10'	-0,24	-0,25	-0,26	-0,30	-0,41	-0,44	-0,48
30'	-0,41	-0,41	-0,41	-0,42	-0,43	-0,45	-0,48
1h	-0,48	-0,48	-0,48	-0,48	-0,48	-0,48	-0,50
2h	-0,52	-0,52	-0,52	-0,52	-0,52	-0,52	-0,53
3-4h	-0,55	-0,55	-0,55	-0,55	-0,55	-0,55	-0,55

Ogleich diese Werte ihrer Ableitung nach als Maximalwerte der Abweichungen zu betrachten sind, wird man die Größenordnung doch überraschend finden. Das wesentlich Neue liegt in der weitgehenden Wirkung, die durch starke Überschreitung der für gewöhnlich als hinreichend betrachteten Ablauf- und Nachlaufzeiten noch hervorgerufen wird. Die Fehler, die damit unterlaufen, werden auch in nicht extremen Fällen die höchsten zulässigen Fehler in der Teilung und in der Ablesung, desgleichen auch die Fehler, die man bei Temperaturkorrekturen noch berücksichtigt, leicht um ein Mehrfaches übertreffen. Wichtig ist weiter die starke Zunahme der Nachlaufwirkungen bei kleineren (engeren) Büretten. Tatsächlich waren es hauptsächlich die bei 10-cm³-Büretten beobachteten Unregelmäßigkeiten, die zur näheren Untersuchung der Frage führten.

Endgültige Forderungen für den praktischen Chemiker zu ziehen, möchten wir berufeneren Stellen überlassen. Eine wesentliche Handhabe dafür ist zweifellos durch den Umstand gegeben, daß beispielsweise bei Feststellung einer Ablaufzeit von 2 Minuten für 50-cm³-Büretten, und zwar ohne Wartezeit, in Wirklichkeit nach dem Ablauf der Hauptmenge der Flüssigkeit noch 5 bis 10 Minuten für die genaue Endtitration verfügbar bleiben, während welcher der Nachlauf gar nicht oder nicht merkbar zur Geltung kommt. Der Forderung nach Feststellung einer bestimmten, nicht zu kurz bemessenen Ablaufzeit und der Betonung der Ablaufzeit vor der Wartezeit ist damit eine neue und greifbare Grundlage gegeben. Die Aufstellung einer befriedigenden und allgemein zutreffenden Arbeitsvorschrift scheint uns aber, wenigstens für den wissenschaftlichen Chemiker, sofern er das Hauptgewicht auf Exaktheit legt, überhaupt nicht möglich, denn Ablaufzeiten von 5 Minuten, die bei rasch verlaufenden Analysen immerhin als unerwünschte Belastung empfunden würden, lassen bei langdauernden Analysen noch Fehler bis zu 0,1% durch den Nachlauf zu. Der Ausweg kann daher nur in der Einhaltung zweckmäßig festgelegter Ablaufzeiten und in der Anwendung von Korrekturen für weitgehende Zeitüberschreitungen (durch die Analyse bedingte Wartezeiten) gesucht werden.

Der Aufstellung von Korrekturtabellen für die Nachlaufwirkungen stehen namhafte Schwierigkeiten auch deshalb entgegen, weil neben den Ab- und Nachlaufzeiten nicht nur der Fassungsraum der Büretten, sondern auch noch die Skalenlänge und die Änderung der Wirkung bei Teilabschnitten zu berücksichtigen wäre. Stets aber und oft in einfachster Weise ist die Möglichkeit für eine empirische Berichtigung gegeben. So wäre im obigen Beispiel der Titration von Lauge mit Oxalsäure nur die ergänzende Angabe erforderlich, daß die Lauge gleich wie die Säure aus einer Bürette zu entnehmen und die maßgebende Ablesung beider Büretten gleichzeitig zum Schluß der Titration vorzunehmen ist. Als Forderung von allgemeiner Bedeutung glauben wir aus unseren Feststellungen ableiten zu müssen, daß in Lehr- und Handbüchern für Maßanalyse unter die einleitenden Angaben über Büretten und ihre Handhabung notwendig auch Hinweise auf die Bedeutung und Größenordnung der langdauernden Nachwirkungen des Nachlaufes aufgenommen werden sollten. [A. 74.]

Bemerkung zu der Arbeit von Dr. K. Werner und Dr. H. Engelmann „Über einige Eigenschaften von acetonlöslicher Acetylcellulose“.

H. E. Fierz-David.

V. E. Yarsley hat in seiner Arbeit über die Herstellung und physikalischen Eigenschaften der Celluloseacetate (Springer 1927) eine ganze Anzahl der von Werner und Engelmann veröffentlichten Tatsachen mitgeteilt. Ohne auf Einzelheiten einzugehen, möchte ich darauf hinweisen, daß die von Yarsley angegebene Acetylbestimmungsmethode sowie die von ihm beschriebene Viscositätsbestimmung sicherer und auch genauer ist.

Da die Yarsleysche Arbeit auch als Dissertation in jeder Universitätsbibliothek zu finden ist und zudem im Buchhandel erschienen ist, genüge der heutige Hinweis. Die Autoren haben offenbar diese Arbeit übersehen. Auf den Zusammenhang zwischen der Konstitution des Lösungsmittels und dessen Lösungsvermögen für Acetylcellulose hat Yarsley in seiner Arbeit ebenfalls hingewiesen.

Erwiderung.

Zu der vorstehenden Bemerkung des Herrn Fierz-David teilen wir mit, daß uns die Arbeit von Herrn Yarsley, als sie damals erschien, sofort bekannt wurde. Die Vermutung von Herrn Fierz-David, nach der wir dieser Arbeit deshalb nicht Erwähnung getan hätten, weil wir sie nicht gekannt hätten, entspricht deshalb nicht den Tatsachen.

Wir können aber nicht finden, daß eine ganze Anzahl der von uns veröffentlichten Tatsachen, sofern sie nicht an sich längst bekannt waren, in der Arbeit von Yarsley vorweggenommen worden seien. Ohne in eine Kritik der Yarsleyschen Arbeit, die dazu immerhin Veranlassung genug böte, einzutreten, möchten wir feststellen, daß nach unserer Auffassung keine Veranlassung bestand, auf diese Erstlingsarbeit hinzuweisen, da deren Ergebnisse in keiner Weise den damaligen Stand der Wissenschaft verändert haben. Sagt doch Yarsley auf S. 15 seiner Arbeit in dem Abschnitt I: Diskussion der im experimentellen Teil besprochenen Ergebnisse, selbst, daß alles, was mit Bestimmtheit gesagt werden kann, ist, daß wahrscheinlich ein Triacetat gebildet wird, und daß

die ursprüngliche Angabe von Cross und Bevan, welche ein Tetraacetat annahmen, kaum richtig ist.

Auch die weiteren Feststellungen von Yarsley, daß zur Charakterisierung der Acetyl-derivate der Cellulose einzig und allein der Essigsäuregehalt, die Löslichkeit und die Viscosität in den verschiedenen Lösungsmitteln vorliegen, kann nicht als wesentlich bezeichnet werden, zumal er offenbar die tieferen Zusammenhänge zwischen Essigsäuregehalt und Viscosität, auf die wir gerade in unserer Veröffentlichung im Zusammenhang mit Reißfestigkeit und Wasser- bzw. Alkohol-Beständigkeit der verschiedenen Produkte aufmerksam machten, gar nicht erkannt zu haben scheint.

Der Hinweis, daß sich Cellulose-Acetat nur in Lösungsmitteln auflöse, die eine Hydroxyl- oder Carbonylgruppe haben, kann ebenfalls nicht als eine über die hervorragenden Arbeitsergebnisse von Highfield hinausgehende Erkenntnis aufgefaßt werden, deren besonders hätte Erwähnung getan werden sollen; ganz abgesehen davon, daß damit das eigentliche Problem, das der Abhängigkeit der Löslichkeit der Acetylcellulose von ihrem Essigsäuregehalt gar nicht richtig erfaßt wurde, da doch die Acetylcellulose z. B. in verschiedenen Chlorkohlenwasserstoffen oder auch in Pyridin vorzüglich löslich ist, je nach dem Vorhandensein freier OH-Gruppen in der Acetylcellulose.

Es ist post festum immer leicht, zu sagen, daß dies oder jenes da oder dort bereits gesagt oder geschrieben worden ist, wenn nach dem Hinzufügen neuer Erkenntnisse von anderer Seite her dies früher Gesagte gegebenenfalls eine andere Bedeutung gewinnen kann.

Im übrigen sind wir gerne bereit, uns mit Herrn Yarsley persönlich über dieses außerordentlich interessante Arbeitsgebiet weiterhin zu unterhalten, und wir sind für jede Anregung auch von Seiten anderer Fachgenossen stets dankbar.
Dr. Werner.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Tagung der Südwestdeutschen Chemiedozenten

in Freiburg i. Br. vom 26. bis 28. April 1929.

Die Tagung wurde von etwa 200 Teilnehmern besucht. Bei der Begrüßung machte Prof. Staudinger darauf aufmerksam, daß in Freiburg, wie an vielen anderen Hochschulen, die Zahl der Studierenden der Naturwissenschaften in den letzten Semestern außerordentlich gestiegen ist, da vielfach zu diesem Studium zugeraten wird. Der momentane Mangel an Lehrkräften ist darauf zurückzuführen, daß nach dem Krieg sehr wenige Studierende das Studium der Naturwissenschaften ergriffen hatten; in wenigen Jahren ist aber mit einer starken Überfüllung in diesem Beruf zu rechnen, und deshalb muß geprüft werden, ob nicht das Studium der Studierenden der Naturwissenschaften, die Chemie als Hauptfach haben, so geleitet werden kann, daß sie nach Absolvieren des Staatsexamens ohne allzu großen Zeitverlust in Chemie promovieren können. Umgekehrt ist die Zahl der Chemiker in den letzten Jahren im Rückgang begriffen, so daß eine Warnung vor dem Chemiestudium heute nicht mehr in dem Maße wie früher gerechtfertigt ist.

I. Sitzung: Freitag, 26. April, 3.30 bis 7.15 Uhr.

V. Kohlschütter, Bern: „Zur Chemie kristalliner Aggregationsformen.“

Vortr. schilderte unter Vorführung eines größeren Bildmaterials an einem Beispiele aus der Chemie der Tonerdehydrate die Natur und Entwicklungsgeschichte eigentümlicher kristalliner Körper, die als individuell abgegrenzte, innerlich und äußerlich charakteristisch gestaltete Gebilde Anspruch auf gesonderte Betrachtung haben und daher als „Somatoide“ bezeichnet werden. — Diese z. T. an der Grenze mikroskopischer Sichtbarkeit auftretenden Körper entwickeln sich vollständig gesetzmäßig durch das Zusammenwirken von Faktoren, die mit der Substanz und ihren chemischen und morphologischen Umwandlungsmöglichkeiten sowie sekundären Bedingungen gegeben sind; ihre Ausbildungsart ist daher vielfach ein Erkennungsmerkmal für einen bestimmten Stoff, spiegelt aber zugleich

Über die Bestimmung kleinster Quecksilbermengen.

Bemerkungen zu den Mitteilungen von Dr. R. Thilenius und Dr. R. Winzer, A. Stock und W. Zimmermann.

Von Prof. J. Bodnár.

Medizinisch-chemisches Institut der Universität in Debrecen (Ungarn).

Bezugnehmend auf die Veröffentlichungen von Thilenius und Winzer¹⁾, Stock und Zimmermann²⁾ sei mir gestattet, darauf hinzuweisen, daß ich gemeinsam mit Edmund Szép in dem am 24. Januar 1929 erschienenen Hefte der Biochemischen Zeitschrift³⁾ eine „Ultramikromethode zur Bestimmung des Quecksilbers“ publizierte. Danach geschieht die Ausscheidung des Quecksilbers aus der Untersuchungslösung (HgCl_2 in 10%iger KCl-Lösung) sehr leicht und quantitativ durch Nascenkupfer derartig, daß in die sehr wenig Kupfersulfat enthaltende Quecksilberlösung ein reines Eisendrahtstückchen eingestellt wird und auf dem Eisendraht sich mit dem Kupfer auch das Quecksilber abscheidet. Das Quecksilber wird im weiteren von dem Eisendraht abdestilliert, die Quecksilbertropfchen durch Zentrifugieren mit Alkohol zu einem Tropfen vereinigt, unter dem Mikroskop der Durchmesser des Quecksilbertropfchens gemessen und daraus das Gewicht desselben berechnet. Unsere Methode gestattet eine genaue Bestimmung von Quecksilbermengen zwischen 0,04 bis 10 γ . Diesbezüglich, ob unsere Methode auch zur Bestimmung von größeren Quecksilbermengen als 10 γ geeignet ist, sind die Untersuchungen im Gange.

¹⁾ Vgl. Ztschr. angew. Chem. 42, 287 [1929].

²⁾ Ebenda 42, 430 [1929].

³⁾ Biochem. Ztschr. 205, 219 [1929].

dessen Bildungsbedingungen wider. — Die weitverbreiteten und mannigfaltig variierenden Bildungsformen dieser Art werden gewöhnlich nur als Produkte gestörter Kristallisation beurteilt; besser gerecht wird ihnen die Auffassung, daß man es jedesmal mit dem Ergebnis einer organisierten Stoffbildung zu tun hat. Die Somatoide erscheinen als „organisierte“ Körper nicht nur nach ihrer Entstehungsweise und in dem Sinne, daß in ihnen eine Gliederung vorhanden ist und Teile zu einer Einheit verbunden sind, sondern auch, weil sie „Organe“, d. h. Angriffs- und Ausgangspunkte für bestimmte Wirkungen, die auf verschiedene Stellen des Gesamtkörpers verteilt sind, besitzen. — Auf der Betätigung solcher Organe beruht es u. a., daß Somatoide als Einheiten für die Bildung von Aggregationsformen höherer Ordnung dienen können. — Wie sie als körperliche Gebilde etwas von dem einheitlich Geordneten organischer Körper aufweisen, so veranschaulichen ihre Entstehung, Fortentwicklung und Aggregation Prinzipien einer Art der Stoffherzeugung und -formung, wie sie auch bei der Bildung strukturierter organischer Verbindungen in Funktion treten müssen. —

St. Goldschmidt, Karlsruhe: „Über Benzoylproteine.“

Bei der Benzoylierung des Ovalbumins in KHCO_3 -Lösung entsteht Benzoyl-ovalbumin mit 17% Benzoyl. Die Verfolgung der Abspaltungsgeschwindigkeit des Benzoyls durch Laugen und Säuren läßt erkennen, daß es in mindestens drei verschiedenen Bindungsarten im Albuminmolekül gebunden ist. Die am leichtesten abspaltbaren Benzoylgruppen dürften an Sauerstoff gebunden sein. Über den mittelschwer verseifbaren Teil ist noch nichts bekannt. Das am schwersten abspaltbare Benzoyl ist offenbar an Diaminosäuren gebunden. Wenigstens teilweise ist die Bindungsart dieses Benzoyls festgestellt. Es ist an die ϵ -Aminogruppe des Lysins gebunden, die also im Albuminmolekül frei ist. —

R. Lemberg, Heidelberg: „Chromoproteide der Rotalgen.“ — J. v. Braun, Frankfurt a. M.: „Mechanismus des Zerfalls quartärer Ammoniumhydroxyde.“ — K. Fischbeck, Tübingen: „Über eine neue Methode, Reaktionen im festen Zustand zu verfolgen, und über die Bildung des Kupfersulfids bei tiefen Temperaturen.“ —