

Der Begriff „Äquivalent“ ist also in der Wasserchemie zur Zeit nicht einheitlich und eindeutig. Daher ist auch die Abkürzung Millival zur Darstellung der Analysenergebnisse bei der Untersuchung des Kesselwassers abzulehnen.

Anders dagegen steht es mit dem Begriff „Millinorm“. Wie auch Leick erklärt, ist man immer mehr bestrebt, bei der Analyse des Wassers ausschließlich maßanalytische Methoden anzuwenden. Deshalb erscheint es eindeutig und rationell, wenn man die Definitionen der Maßanalyse beachtet. Eine Lösung eines chemischen Stoffes wird nämlich als Normal-lösung bezeichnet, wenn sie ein chemisches Äquivalent im Liter Lösung enthält. Ein Brauchwasser enthält ein Millinorm irgendeines chemischen Stoffes in Lösung, wenn im Liter dieses Wassers ein chemisches Milliäquivalent vorhanden ist.

Auf Grund dieser Verhältnisse ergibt sich auch die Beziehung: Ein Brauchwasser enthält im Liter 1 mnorm, wenn 100 cm<sup>3</sup> desselben von einer  $n/10$ -Lösung 1,0 cm<sup>3</sup> ( $= 1/1000$  l) verbrauchen.

Diese Ausführungen dürften den Nachweis für die Berechtigung des Begriffes Millinorm (mnorm) in der Speisewasserpflge erbringen. Das Blatt DIN 1310 des Ausschusses für Einheiten und Formelzeichen (A.E.F.) ist daher entsprechend zu berichtigen bzw. zu ergänzen.

### Zur Frage der Darstellung von Analysenergebnissen bei der Untersuchung des Kesselspeisewassers.

Von Prof. Dr. A. Thiel, Marburg.

Die Erörterungen von J. Leick<sup>1)</sup> sind insofern zu begrüßen, als sie der allgemeinen Einführung einer rationelleren Darstellung von Analysenergebnissen dienen sollen. Es ist in der Tat an der Zeit, daß die Darstellung in chemischen Wert-einheiten, die sich auf anderen Gebieten bereits durchgesetzt hat, auch auf dem hier in Rede stehenden Gebiete der angewandten Chemie heimisch wird. Indessen seien einige kleine Berichtigungen gestattet, die zur Erzielung völliger Korrektheit nötig erscheinen.

Es ist allerdings richtig, daß ich mich früher für die Bezeichnung „Norm“ (nebst abgeleiteten Bezeichnungen) eingesetzt habe. Der Herr Verfasser hat aber übersehen, daß ich diese Vorschläge bereits 1929 wieder fallen gelassen habe, nachdem durch die Entscheidung des A.E.F. (Ausschusses für Einheiten und Formelgrößen) für den Ausdruck „Val“ jede abweichende Stellungnahme nicht nur zwecklos, sondern auch zweckwidrig geworden ist. Denn es sollte doch durch Aufzeigung der Vorteile einer solchen Bezeichnung gerade ein Beitrag zur „Normung“ unserer Nomenklatur geliefert werden. So habe ich denn in der neuesten, 1929 erschienenen Auflage der „Logarithmischen Rechentafeln für Chemiker usw.“ einerseits im Vorworte die veränderte Stellungnahme begründet und andererseits in den „Vorbemerkungen“ eine den Vorschriften des A.E.F. entsprechende Zusammenstellung der allein als korrekt zu betrachtenden Arten der Gehaltsangaben gebracht.

In dieser ist auch zu lesen, daß das offizielle Einheitszeichen für das Val (Grammäquivalent) ist: val, und für den

<sup>1)</sup> Ztschr. angew. Chem. 44, 100 [1931].

tausendsten Teil davon, das Millival, dementsprechend: mval. Die Vorschläge von J. Leick, wonach für Val das Zeichen V und für Millival das Zeichen Mv benutzt werden sollten, müssen also im Interesse der Vereinheitlichung und Rationalisierung unserer Angaben abgelehnt werden, und wenn sie in manchen industriellen Laboratorien bereits eingeführt sind, so ist nur zu wünschen, daß sie auch dort sobald als möglich wieder verschwinden, damit die endlich erzielte Einigung über diesen Gegenstand nicht erneut in Frage gestellt wird.

Insbesondere ist zu betonen, daß, auch wenn nicht der A.E.F. bereits offiziell die Schreibweise mval eingeführt hätte, sie gar nicht anders lauten könnte. Denn bekanntlich wird das Tausendstel einer Einheit in der ganzen Welt schon längst durch den Vorsatz Milli- gekennzeichnet, und dessen Abkürzung ist ebenso allgemein m, nicht aber M.<sup>2)</sup> Man denke nur an Gramm und g, Milligramm und mg. Wollte man also (entgegen den Festsetzungen des A.E.F.) für Val die Abkürzung V wählen, so könnte die für Millival nur mV lauten, niemals aber Mv. Eine solche Wahl wäre aber schon deswegen unzumutbar, weil das Zeichen V bereits als Abkürzung für Volt festgelegt ist und dementsprechend mV für Millivolt.

Um endlich Einheitlichkeit in den Angaben der chemischen Literatur zu erzielen, sollte grundsätzlich überall nach den Festsetzungen des A.E.F. verfahren werden.

### Zusammenfassende Erwiderung.

Von J. Leick, Mannheim.

Wie Herr Prof. Thiel in seiner Entgegnung zu meinen obigen Ausführungen mitteilte, ist der Ausdruck für Äquivalent und Milliäquivalent: Val = val und Millival = mval. bereits vom A. E. F. normiert. Eine neue Abkürzung zu empfehlen, lag mir fern, und wäre, wie Herr Prof. Thiel mit Recht zum Ausdruck bringt, unzumutbar. Ich trete daher voll und ganz für die Einführung obiger offizieller Einheitszeichen ein.

Herr Dr. Sulfrian wirft die Frage auf, was zweckmäßiger sei, Millinorm oder Millival. Ich möchte nicht nur dem Millival wegen seiner Ableitung von dem Worte Äquivalent den Vorzug geben, sondern in erster Linie aus dem Grunde, um den Ausdruck beizubehalten, der sich im Laufe der Zeit eingeführt hat und normiert ist. Die Gründe für und wider die beiden Ausdrücke sind m. E. von dafür bestimmten Ausschüssen zu bearbeiten. Zweck meiner Ausführungen war: Kampf gegen den Härtegradbegriff.

Ich würde es sehr begrüßen, wenn nun von maßgebender Stelle (Arbeitsausschuß für Deutsche Einheitsverfahren bei der Wasseruntersuchung) durch Wegfallenlassen des „Härtegrades“ zur Vereinheitlichung in diesem Sinne beigetragen würde.

<sup>2)</sup> M ist die offizielle Abkürzung für den Vorsatz Mega = 10<sup>6</sup>.

### Berichtigung.

Schwalbe: „Ergebnisse der Prüfung der Bestimmung der Kupferzahl und der Harz-Fell-Bestimmungsmethoden.“ (44, 87 [1931].) Auf Seite 87, rechte Spalte, 12. Zeile von unten, und auf Seite 88, linke Spalte, Zeile 34 von oben, muß es nicht heißen „Dichloräthan“, sondern „Dichlormethan“.

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Colloquium im Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie.

Berlin, 16. Februar 1931.

Vorsitzender: Prof. Dr. Polanyi.

Prof. Dr. O. Hahn, Berlin: „Elementarvorgänge bei Fällungs- und Adsorptionsreaktionen.“

Vortr. erweitert seine früheren Untersuchungen über das „Mitreißen“ kleiner Substanzmengen beim Ausfällen kristalliner Niederschläge<sup>1)</sup>, die zur Aufstellung des Fällungssatzes und des Adsorptionssatzes geführt hatten. Der Fällungssatz lautet: „Ein Element wird aus beliebig großer Verdünnung mit einem kristallinen Niederschlag dann ausgefällt, wenn es in das Kristallgitter des Niederschlags eingebaut wird, also Misch-

kristalle mit den Ionen des kristallisierenden Niederschlags bildet.“ Der Adsorptionssatz lautet: „Ein Element wird aus beliebig großer Verdünnung an einem Niederschlag dann adsorbiert, wenn dem Niederschlag eine der Ladung des zu adsorbierenden Elementes entgegengesetzte Oberflächenladung erteilt worden und die adsorbierte Verbindung in dem vorliegenden Lösungsmittel schwer löslich ist.“ Daß die Unterscheidung zwischen Fällung und Adsorption oder zwischen Einbau und Anbau einen Fortschritt in der Aufklärung dieser Vorgänge bedeutet, bestätigen Versuche von Krüyt und van der Willigen über die Koagulation von negativ aufgeladenem AgJ-Sol. Die Versuche haben nämlich ergeben, daß diejenigen Anionen (Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, J<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup> und SCN<sup>-</sup>), deren Silber-salze mit AgJ Mischkristalle zu bilden vermögen, das Sol peptisieren, während die übrigen Anionen (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>) das Sol infolge Adsorption koagulieren. Daß indessen der oben aufgestellte Adsorptionssatz nicht in voller Strenge gilt, darauf hat zuerst Fajans hingewiesen, und neue Versuche von

<sup>1)</sup> Vgl. Ztschr. angew. Chem. 43, 871 [1930].

Imre bestätigen es. So z. B. wird  $\text{ThC}''(\text{TI})$  an  $\text{AgBr}$  in Gegenwart von überschüssigem  $\text{Ag}^+$ -Ion oder  $\text{ThB}$  an polaren  $\text{HgBr}$  bei Abwesenheit von  $\text{HNO}_3$  — wenn auch in geringem Maße — adsorbiert. Es findet also auch dann Adsorption statt, wenn wegen der polaren Natur oder des Vorzeichens der Aufladung nach dem Adsorptionssatz keine Adsorption stattfinden sollte. Neue Versuche von Imre über den zeitlichen Verlauf der Adsorption an Silberhalogeniden<sup>2)</sup> als auch kinetische Untersuchungen über die Adsorption an ungeladenen, präformierten  $\text{BaSO}_4$ -Niederschlägen lassen sich folgendermaßen erklären: Der Adsorptionsvorgang verläuft in drei Stufen; die erste Stufe ist eine sehr schnell verlaufende, durch Oberflächenkräfte des Gitters bedingte Ionenadsorption in der diffusen Doppelschicht, die von der Wertigkeit des zu adsorbierenden Ions abhängig ist. In der zweiten Stufe rückt die schwer lösliche Adsorptionsverbindung aus der diffusen Doppelschicht in die Nähe der Gitteroberfläche heran; dieser Vorgang ist abhängig von der Löslichkeit der Adsorptionsverbindung und erklärt die Zunahme der Adsorption mit der Zeit, da durch das Entfernen der Ionen aus der diffusen Doppelschicht diese wieder zur Adsorption bereit wird. In der dritten Stufe soll ein Einbau dieser in der Nähe des Gitters befindlichen Adsorptivsubstanz in die Gitteroberfläche stattfinden.

### Colloquium im Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.

Am 26. Januar 1931.

Priv.-Doz. Dr. R. Weidenhagen, Berlin: „Zusammenhänge zwischen chemischer Konstitution und enzymatischer Spaltung in der Kohlehydratgruppe.“

Die zur Spaltung der Glykoside und Oligosaccharide befähigten Enzyme sind hinsichtlich ihrer Spezifität auf die sterische und konstitutive Anordnung des glykosidisch verknüpften Zuckers beschränkt. Dieser ist charakterisiert durch die Konfiguration an den nicht glykosidischen C-Atomen, durch die Stellung des glykosidischen Paarlings und durch die Spannweite der Sauerstoffbrücke. Auch die enzymatische Spezifität bezieht sich auf die gleichen Merkmale, darüber hinaus besteht keine Spezifität. Die Natur des glykosidischen Paarlings ist auf die enzymatische Spaltung ohne Einfluß. Demnach werden  $\alpha$ -Methylglucosid, Mallose, Saccharose und Melezitose durch dieselbe  $\alpha$ -Glucosidase hydrolysiert. Saccharose ist infolge der doppelten glykosidischen Verknüpfung durch eine weitere Glykosidase,  $\beta$ -h-Fructosidase, spaltbar. Diese doppelte Spaltung hat Vortr. nach Ausarbeitung eines neuen Trennungsvorgangs von  $\alpha$ -Glucosidase und  $\beta$ -h-Fructosidase experimentell zeigen können. Die sich vom Rohrzucker ableitenden Trisaccharide Raffinose und Melezitose sind nur durch  $\beta$ -h-Fructosidase bzw.  $\alpha$ -Glucosidase spaltbar, da die Wirkung des zweiten Enzyms jeweils durch Substitution eines weiteren Zuckerrestes ausgeschaltet ist. Melezitose zerfällt dabei sofort in ihre drei Komponenten, da die  $\alpha$ -Glucosidase an beiden Seiten endständig angreift. Auch beim Amygdalin hat sich zeigen lassen, daß die Lösung der beiden  $\beta$ -glucosidischen Bindungen nacheinander durch dieselbe  $\beta$ -Glucosidase erfolgt. Die bei der enzymatischen Spaltung der Oligosaccharide gewonnenen Erfahrungen haben sich noch nicht direkt auf die Amylasen übertragen lassen, doch kann eine kettenförmige Anordnung von  $\alpha$ -Glucoseresten in der Stärke nicht als bewiesen gelten.

### Berliner Bezirksgruppe des Vereins der Zellstoff- und Papier-Chemiker und -Ingenieure.

Berlin, den 25. Februar 1931.

Vorsitzender: Dr. Klein.

Dr. A. Klein: „Zusammenfassender Bericht über Untersuchungen der Sulfitzkochen.“

Nach Hägglund geht der Aufschluß des Lignins mit sauren Sulfiten in zwei Phasen vor sich, nämlich Bildung einer festen Lignosulfonsäure und Herauslösung derselben unter der hydrolytischen Wirkung der schwefligen Säure bei höheren Temperaturen, wobei die Geschwindigkeit der letzteren Reaktion in hohem Grade von der Wasserstoffionenkonzentration abhängig ist. Vortr. bespricht sodann an Hand der Arbeiten von Schwalbe, Hägglund u. a. sowie aus dem

amerikanischen Institut in Madison die Ergebnisse technologischer Versuche, die unter den Betriebsverhältnissen angenäherten Bedingungen ausgeführt wurden, über die Durchtränkung des Holzes, die Änderung in der Zusammensetzung der Kochflüssigkeit im Verlauf der Kochung, den Einfluß von Säurezusammensetzung, Wasserstoffionenkonzentration, Temperatur, Kochdruck usw. auf den Verlauf der Kochung und die Eigenschaften des Endproduktes. Beim Sulfitzprozeß ist der Einfluß der Temperatur von ausschlaggebender Bedeutung. Im Gegensatz zu den Arbeiten von Escourrou und Carpentier hat sich herausgestellt, daß es nicht möglich ist, die Kochung durch pH-Bestimmungen zu kontrollieren. Vortr. berichtet schließlich über eigene Erfahrungen über das Kochen nach der Farbe der Ablauge, wobei als Standardfarben eine Reihe von Gemischen von hellem und dunklem Mineralöl diente<sup>1)</sup>, um so die individuelle Beurteilung der Färbung auszuschalten und gleichmäßig aufgeschlossenen Zellstoff zu erzielen.

Diskussion. Dr. Klein: Das Foliencolorimeter versagt bei den Sulfitlaugen, und Versuche mit der elektrometrischen Kontrolle waren ebenfalls ergebnislos. Ein Patent von Serlachius wird erwähnt, wo durch Zusatz von Natriumsulfat zur Kochflüssigkeit, vielleicht wegen besserer Durchtränkung des Holzes infolge der Gegenwart der Natriumionen, angeblich aus Kiefer ein guter Stoff erhalten wird. --

Dr. K. Berndt: „Die Bestimmung des Aufschlußgrades von Zellstoffen.“

Die Bestimmung des Aufschlußgrades von Zellstoffen ist nicht nur für den Hersteller zur Erzielung gleichmäßiger Produkte, sondern auch für die Beurteilung der fertigen Stoffe als Anhaltspunkt für Reinheit und Bleichbarkeit unerlässlich. Über die fünf in der Literatur vorgeschlagenen Methoden zur Bestimmung des Aufschlußgrades ist folgendes zu sagen: 1. Die Färbemethoden, bei denen die Malachitgrünmethode von Klemm, die Doppelfärbung mit Malachitgrün und Kongorot nach Behrens und die (bei Natronzellstoff versagende) Methode von Korn, der die Unterschiede in der Rotfärbung des ursprünglichen und des  $\frac{1}{4}$  Stunde in 1%igem NaOH eingelegten Zellstoffes bei Behandlung mit Phloroglucin-Salzsäure vergleicht, erwähnt werden, versagen bei weit aufgeschlossenen Zellstoffen. 2. Die Ligninbestimmungsmethoden, bei denen die Cellulose mittels starker Säuren herausgelöst und der Rückstand gewogen wird, sind, von anderen Nachteilen, z. B. Filtrationsschwierigkeiten, abgesehen, auch bei Verkürzung der Auflösungsdauer der Cellulose als gravimetrische Methoden zu langwierig und haben sich in die Praxis nicht eingeführt; bei weit aufgeschlossenem Stoff sind sie ebenfalls unbrauchbar. 3. Unter den Halogenverbrauchsmethoden werden die Chlorverbrauchszahl nach Sieber, die Methode von Bergman, die Enso-Chlorzahl, die Bromzahl nach Tingle und die mit gasförmigem Chlor nach Roe ermittelte Chlorzahl besprochen. Das Verfahren von Roe hat den Vorteil, daß es in kürzerer Zeit ausgeführt werden kann; doch ist die Methode kompliziert und das Umgehen mit Chlorgas auch bei großer Vorsicht ziemlich unangenehm. 4. Die bekanntesten Oxydationsmethoden sind die Bestimmung der Permanganatzahl nach Roschier oder Björkman. Bei der Roschier-Zahl wird die zur Entfärbung einer bestimmten Menge  $\text{KMnO}_4$ -Lösung durch den zu untersuchenden Zellstoff erforderliche Zeit, bei der Björkman-Zahl die in einer bestimmten Zeit entfärbte Menge  $\text{KMnO}_4$ -Lösung titrimetrisch bestimmt; aus der Permanganatzahl kann nach einer empirischen, für einen bestimmten Bleichereibetrieb ermittelten Kurve der Chlorverbrauch gefunden werden. Die Permanganatmethoden haben vor den Halogenverbrauchsmethoden den Vorteil der Schnelligkeit der Ausführung, so daß sie während der Kochung selbst vorgenommen werden können; zur Kontrolle des Bleichprozesses sind jedoch unter Umständen die Chlorverbrauchsmethoden vorzuziehen, weil sie mit demselben Agens arbeiten wie bei der Bleiche selbst. 5. Die Fluoreszenzmethode, die auf der Fluoreszenz der festen Lignosulfonsäure im Sulfitzellstoff beruht, gibt Vergleichswerte

<sup>2)</sup> Vgl. ebenda 43, 875 [1930].

<sup>1)</sup> Vgl. Svensk Kem. Tidskr. 36, 193 [1924].