

mengen (Bromidnitrat) unter Voraussetzung „inhomogener Mischkristallbildung“ durch die Formel

$$F = 100 \frac{b}{a} \left[1 - \left(L \frac{b}{a} \right)^{\frac{1}{L}} - \frac{1}{L} \right]$$

berechenbar ist, wobei F die prozentische Verschiebung ist, L angenähert das Verhältnis der Löslichkeitsprodukte der beiden Silberhalogenide (~ 400), und b/a das molare Chlorid-Bromid-Verhältnis der zu titrierenden Lösung. Aus der Formel berechnen sich die in der Tabelle angeführten Korrektions-

Molbruch von Bromid der zu titrierenden Lösung	Korrektionen für			
	Bromid	Chlorid	Fehler in %	Faktor
0,05	+9,5	0,913	$\div 0,5$	1,006
0,1	+6,4	0,940	$\div 0,7$	1,007
0,2	+3,6	0,965	$\div 0,9$	1,009
0,3	+2,4	0,977	$\div 1,0$	1,010
0,4	+1,7	0,983	$\div 1,1$	1,011
0,5	+1,2	0,988	$\div 1,2$	1,012
0,6	+0,9	0,990	$\div 1,3$	1,013
0,7	+0,6	0,994	$\div 1,4$	1,014
0,8	+0,4	0,996	$\div 1,6$	1,016
0,9	+0,2	0,998	$\div 1,8$	1,018
0,95	+0,1	0,999	$\div 2,0$	1,020

faktoren in Abhängigkeit des Bromid-Molbruches. Die Anwendbarkeit dieser Korrektion ist aus den eigenen Daten von H. Schütza ersichtlich, obwohl die Genauigkeit der Festlegung des Wendepunkts bei Reagenszusätzen gleicher Größe noch besser wird.

n/10 AgNO ₃	Ausschlag	ΔE/Δt	Wendepunkt
I	27,14	81,2	33,3
	27,26	27,2	88
	27,37	23	33,3
	27,49	19	$27,32 \div + 0,03$
II	85,40	24,3	55,6
	85,49	19,8	67,5
	85,57	18,9	70
	85,64	9,0	35,00 $\pm 0,03$
	85,73	5,9	
		I	II
Total Halogen	40,87	39,45	
Bromid	27,32	35,60	
Chlorid	18,55	3,85	
Molbruch von Bromid	0,67	0,90	
Wahre Werte	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Br: } 27,32 \cdot 0,993 = 27,15 \\ \text{Cl: } 18,55 \cdot 1,014 = 18,72 \end{array} \right.$	$35,80 \cdot 0,998 = 35,53$	
		$(27,14)$	$(35,53)$
		$3,85 \cdot 1,018 = 3,92$	$(3,89)$

Die eingeklammerten Zahlen sind die nach H. Schütza empirisch korrigierten Werte, die Unterschiede liegen innerhalb der Genauigkeitsgrenzen der Bestimmung. Die Festlegung des Titrierendpunktes mittels einer „Knickpunktextrapolation“ scheint mir gegenüber der Benutzung des Wendepunktes keinen Vorteil zu besitzen, um so mehr, als ein fehlerhaft bestimmter Verlauf der Kurve in der Gegend des Wendepunktes wohl auch eine Unsicherheit in der Extrapolation herbeiführt. Die Fehlergrenze der Titration scheint mir auch bei der Benutzung des Wendepunktes übersichtlicher zu werden, wobei eine Überschätzung der Genauigkeit der Bestimmung vermieden wird.

Erwiderung

von Dr.-Ing. H. Schütza.

Die beiden in Zusammenhang mit der Chlorid-Bromid-Trennung stehenden Arbeiten von H. Flood sind mir erst jetzt bekanntgeworden. Wie in diesen wurde auch hier zuerst daran gedacht, den Wendepunkt zu ermitteln. Zahlreiche Analysen, bei denen sowohl die rechnerische Ermittlung des Wendepunktes als auch die graphische Methode benutzt wurden, zeigten, daß letztere Werte eine ganz erheblich größere Konstanz aufwiesen. Die Bemerkung von H. Flood, daß „die Genauigkeit der Festlegung des Wendepunktes bei Reagenszusätzen gleicher Größe noch besser wird“, wenn seine Wendepunktauswertung benutzt wird, erscheint nicht richtig, da er offenbar übersehen hat, daß in den fraglichen Gebieten nach je 2 bzw. 3 Tropfen Bürette und Instrument abgelesen wurden. Dadurch sind die Reagenszusätze gleicher Größe genügend genau verwirklicht, die scheinbaren ungleichen Differenzen dürften auf Bürettenabsehfehler und nicht auf ungleiche Tropfengröße zurückzuführen sein. Der Endpunkt wurde auf diese Weise mit der Auswertung nach Hahn stets

sehr genau reproduzierbar gefunden, ein Beweis für die genügende Äquivalenz der einzelnen Reagenszusätze. Die Genauigkeit der Auswertung des Bromwendepunktes zeigt das bei Flood mit II bezeichnete Beispiel. Die dortigen $\Delta E/\Delta t$ -Werte wurden durch Division der Ausschlagsdifferenzen durch die an der Bürette abgelesenen Differenzen erhalten. Dividiert man dagegen die Ausschlagsdifferenzen gleichmäßig durch 0,08, was wesentlich berechtigter erscheint, so erhält man für die Werte 62,6, 67,5, 61,3, 38,8. Somit hat sich das Maximum nach 35,53 verschoben, und man erhält nach Flood 35,53 $- 0,998 = 35,46$ und $3,92 \cdot 1,018 = 3,99$ und damit als Verhältnis Br' zu Cl' 8,89, während der wahre Wert 9,13 ist. Graphisch wurde 9,14 gefunden, als äußersten untersten Wert könnte man hier etwa 9,05 bestimmen. Das Maximum ist eben leider sehr flach und daher offenbar schlechter zu bestimmen. Ein fehlerhaft bestimmter Verlauf der Kurve wirkt sich, wie oben gezeigt, auf die Bestimmung des Wendepunktes stark aus, eine Beeinflussung der Extrapolation ist sicher ebenfalls vorhanden, hat aber hierauf nicht den gleichen Einfluß, wie das Beispiel und die eingangs erwähnten Analysenauswertungen zeigen, so daß bei dem nach der Ausschlagsmethode bestimmten Potentialverlauf die Knickpunktextrapolation vorzuziehen ist.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Münchener Chemische Gesellschaft.

465. Sitzung am 24. Mai 1938

im chemischen Staatslaboratorium.

Vorsitzender: W. Hieber.

G.-M. Schwab u. Elly Agallidis: „Para-Wasserstoff und freie organische Radikale.“

Die Forderung der Theorie, daß paramagnetische Moleküle und Metallionen Para-Wasserstoff in das Gleichgewichtsgemisch umwandeln sollen, ist nach Messungen von Farkas und Sachsse (1933) erfüllt. Dagegen ist die weitere Folgerung, daß auch freie Atome und Radikale, die wegen des unpaaren Elektrons ebenfalls paramagnetisch sein müssen und auch sind, ebenfalls Para-Wasserstoff umwandeln sollten, noch nicht geprüft. Nachdem gezeigt worden war, daß freie Gasatome und Radikale aus Kettenreaktionen weder optisch noch thermisch in ausreichender Konzentration zugänglich sind, wurden freie organische Radikale in Lösung untersucht. In einer besonderen Versuchsanordnung wurde Parawasserstoff mit den Radikallösungen geschüttelt, dann davon getrennt und auf seine Wärmeleitfähigkeit untersucht.

Beim Triphenylmethyl zeigte sich die Umwandlungsgeschwindigkeit proportional dem Parawasserstoffgehalt des Gases und der Radikalkonzentration der Lösung, wie sie aus Zieglers optischen Messungen folgt. Die spezifische Umlagerungsfähigkeit des Radikals entspricht genau derjenigen des Cu⁺-Ions, das das gleiche magnetische Moment besitzt. Somit ist die Umlagerungsgeschwindigkeit auch für das Radikal dem absoluten Wert nach im Einklang mit der Theorie für den rein magnetischen Effekt. Die Gleichheit der Geschwindigkeit trotz des größeren Durchmessers (Stoßzahl) des Radikals bedeutet natürlich einen von eins verschiedenen sterischen Faktor. Somit werden hier sterische Faktoren unabhängig von dem Umweg über Aktivierungsenergien meßbar. Beim Phenyl-bisbiphenyl-methyl ergibt die Messung mit Para-Wasserstoff eine kleinere Radikalkonzentration, als osmotisch von Schlenk gemessen wurde, vermutlich eben infolge sterischer Abschirmung des Moments.

Die Para-Wasserstoff-Methode unterscheidet sich von der einfachen magnetischen Messung durch die Billigkeit der Apparatur, die höhere Konzentrationsempfindlichkeit und die Unabhängigkeit von dem Ballast des Diamagnetismus wegen des direkten Ansprechens auf das Moment.

F. Klages u. R. Maurenbrecher: „Die Konfiguration der Mannane“¹⁾.

Die in einer früheren Mitteilung²⁾ offen gelassene Frage der Konfiguration der Mannane wurde auf Grund eines breiteren Tatsachenmaterials erneut diskutiert. — 1. Bei

¹⁾ Siehe auch diese Ztschr. 49, 557 [1936].

²⁾ Liebigs Ann. Chem. 509, 159 [1934].