

In therapeutischer Hinsicht ist es nötig, daß man eine geringe Mortalität erzielt. Eine Mortalität von 1:1000 ist bedeutungslos im Laboratorium, in der Klinik hingegen

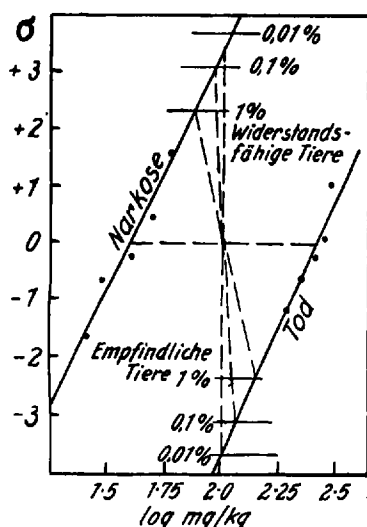


Abb. 5. Wirkung von Evipan-Natrium auf Mäuse.

macht dies eine therapeutische Methode unbrauchbar. Abb. 5 zeigt, daß eine Dosis von Evipan, die 99% der Mäuse narkotisiert, gleichzeitig etwa 1% der Tiere tötet. Diese Berechnung unterstützt in hohem Maß die Forderung nach Verwendung von Narkosemethoden, die dem Arzt erlauben, die Dosis des Narkotikums der Empfindlichkeit des Kranken anzupassen. Es ist klar, daß es keine Methode für die Berechnung einer Dosis gibt, die ohne Rücksicht auf die individuelle Variation für alle Kranken paßt. Wahrscheinlich sind Messungen an Mäusen günstiger als beim Menschen, weil alle Mäuse gesunde Tiere von ähnlichem Stamm und von ähnlichem Gewicht und Alter waren, während Menschen, etwa an einer Klinik, in dieser Beziehung stärker voneinander verschieden und außerdem krank sind, daher eine viel größere Variation zeigen müssen.

Zusammenfassung.

Eine Betrachtung der Verteilung der Variation bezüglich der Reaktion auf Pharmaka zeigt, daß es heute Methoden gibt, die diese Variation darzustellen und die mittlere Dosis zu bestimmen ermöglichen. Das Studium der statischen Variation, das durch das erhöhte Bedürfnis nach genauer biologischer Standardisierung von Arzneimitteln nötig geworden war, hat ein Ausmaß der Variation offenbart, das man nicht vermutet hatte. Es scheint auch, daß die Kurve der Variation in den meisten Fällen von asymmetrischem Typ ist und daß die Variation sich mehr nach dem Logarithmus der Dosis als nach der Dosis verteilt. Dies bedeutet das Vorkommen eines „Schwanzes“ von hoch resistenten Individuen, die störend wirken, wenn sie sich unter den Versuchstieren finden, und noch unangenehmer

sind, wenn sie in der klinischen Praxis erscheinen. So ergibt sich die theoretische Grundlage für das Verfahren der schrittweise verabreichten, kleineren Einzeldosen. Hierdurch wird eine a priori nicht genau bestimmbare therapeutische Gesamtdosis ermöglicht, die dem jeweiligen Einzelfall individuell angepaßt ist.

Die dynamische Variation ist bisher weniger eingehend studiert worden als die statische Variation. Glücklicherweise ist erstere kleiner als letztere. Aber der Nachweis ihres Vorkommens zeigt, daß ihre Größe ausreicht, um von praktischer Bedeutung zu sein. Dieses Problem der dynamischen Variation ist etwas heikel, weil Variationen so leicht durch Versuchsfehler auftreten können und bei gewissenhaften Experimentatoren ein Prinzip der Ungewißheit wenig Anklang findet. Dennoch ist es von praktischer Bedeutung, weil es anzeigt, daß es eine Grenze für die Genauigkeit pharmakologischer Angaben gibt.

Bemerkung zu dem von Prof. Clark benutzten Begriff der „Standard Deviation“.

Nimmt man an, daß die Empfindlichkeit der einzelnen Tiere gegenüber einem Pharmakon gemäß der normalen Häufigkeitskurve variiert, so bedeutet das, daß diejenige Kurve, die die Zahl der auf eine bestimmte Dosis eben gerade reagierenden Tiere in Abhängigkeit von der Dosis darstellt, die bekannte Gaußsche Fehlerkurve ist. Bei der üblichen pharmakologischen Austestung bestimmt man aber im Gegensatz hierzu den Prozentsatz von Tieren, der auf eine Reihe von verschiedenen Dosen jeweils positiv reagiert. D. h. hierbei wird die Zahl der Tiere bestimmt, die auf alle Dosen bis zu einer bestimmten Dosis reagieren. Die dabei erhaltene Kurve ist demnach keine „Glockenkurve“, sondern eine S-Kurve. Entspricht die untersuchte Variation der normalen Häufigkeitskurve, so stellt die erhaltene S-Kurve das Integral der normalen Häufigkeitskurve dar. Das Integral der normalen Häufigkeitskurve stellt die Beziehung zwischen dem Abscissenmaßstab der Fehlerkurve und dem bis zu dem jeweiligen Abscissenwert abgeschnittenen Flächenstück der Fehlerkurve dar — letzteren Wert in unserem Falle in Prozenten der Gesamtfläche der Häufigkeitskurve (Gesamtfläche — Gesamtzahl der untersuchten Tiere). Als Maßeinheit der Abszisse der Fehlerkurve wird i. allg. die sog. mittlere Abweichung benutzt, die „Standard Deviation“. Ersetzt man nun die beobachteten Prozentwerte auf der Ordinate durch die ihnen zugeordneten Werte der mittleren Abweichung, so erhält man eine lineare Funktion. Hierdurch kann man also leicht erkennen, ob die untersuchte Variation der normalen Häufigkeitskurve gehorcht. Wesentlich einfacher als die Benutzung der Tabelle ist für den praktischen Gebrauch das von Schleicher & Schüll für diesen Zweck hergestellte „Wahrscheinlichkeitspapier“ mit linearer oder logarithmischer Abscisseneinteilung. Bei diesem Papier ist die Ordinate direkt in Prozente geteilt im Maßstab der mittleren Abweichung.

[A. 42.]

R. Havemann.

Analytisch-technische Untersuchungen

Die Bestimmung von Kohlendioxyd in ammoniakhaltigen Lösungen und die Analyse von Carbonat-Carbamat-Gemischen

Von Dr. phil. habil. G. PATSCHEKE, Kali-Forschungs-Anstalt G. m. b. H., Berlin

Eingeg. 21. April 1939

I. CO₂-Bestimmung in ammoniakhaltigen Lösungen.

Für die Bestimmung der Kohlensäure in Gaswässern wird ein Verfahren empfohlen^{1, 2, 3, 4, 5, 6}, das auf der Fällung der Kohlensäure mittels CaCl₂ und der Titration des CaCO₃-Niederschlags mit n-HCl beruht. Das Verfahren ist einer eingehenden Prüfung unterworfen worden, da bei seiner

¹ Dyson, J. Gasbeleuchtung 27, 688 [1884].

² Pfeiffer, ebenda 41, 69 [1898].

³ Linder, Fourteenth Annual Report on Alkali Works by the Chief Inspector for 1903. London, July 1904, S. 31.

⁴ Mayer u. Hempel, J. Gasbeleuchtung 51, 381 [1908].

⁵ Kropf, ebenda 59, 158 [1916].

⁶ Berl-Lunge: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, Bd. IV, 177—178, 1933. Springer, Berlin.

Benutzung mit ammoniakalischen Carbonatlösungen Fehler auftreten. Diese konnten beseitigt werden.

Die erste Schwierigkeit lag darin, daß die Fällung des CaCO₃ in ammoniakalischer Lösung basische Bestandteile mitreißt, die zum größten Teil fest eingeschlossen werden und bei der Titration des Niederschlags Mehrbeträge ergeben. Nach dem Vorschlag von Pfeiffer^{2, 6} soll man daher vor Auflösung und Titration des Niederschlags die basischen Bestandteile bis zur Entfärbung von Phenolphthalein mit $\frac{n}{10}$ HCl neutralisieren. Bei der Analyse von reinen ammoniakalischen Sodalösungen wurde aber festgestellt, daß die vollständige Entfernung der basischen Bestandteile durch eine Vortitration nicht

gelingt. Bei 7—30 Milliäquivalenten Soda ergibt sich ein Mehrbefund bis zu 1,3 Milliäquivalenten. Wie gefunden wurde, wird durch Zusatz genügender Ammonsalmengen die OH⁻-Ionenkonzentration so weit herabgesetzt, daß die basischen Einschlüsse so stark zurückgehen, daß sie von einer Vortitration mit $\frac{1}{10}$ HCl genügend erfaßt werden. Es wurden verschiedene Ammonsalzzusätze geprüft; in 2,5%iger Ammoniaklösung müssen mehr als 0,6% Ammonchlorid, in 5%iger Ammoniaklösung mehr als 3,5% Ammonchlorid oder äquivalente Mengen Ammonnitrat zugegen sein, um befriedigende Ergebnisse zu erzielen. Ein Sulfatgehalt ist nicht günstig wegen der Mitfällung von Gips, der den Einschluß basischer Bestandteile begünstigt. Mehr als 1% Ammonsulfatgehalt bewirkt dabei starke Streuung der Analysenwerte, Gehalte unter 1% sind erträglich, vorausgesetzt, daß ausreichend Ammonchlorid vorhanden ist, doch bleibt die Tendenz, daß etwas zu hohe Carbonatwerte gefunden werden. Ein längeres Erhitzen oder kaltes Stehenlassen setzt den Fehler herab. Am vorteilhaftesten arbeitet man mit einem Gehalt von 5% Ammonchlorid in den Fällungsgemischen.

Die Dauer der Analysen wird vorwiegend durch die Zeit bestimmt, die erforderlich ist, um die Fällung des CaCO₃ filtrierbar zu machen. Nach der von Pfeiffer^{2, 6)} angegebenen kalten Arbeitsweise läßt man die Fällung über Nacht bei 20—25° stehen, nach der von Mayer u. Hempel⁴⁾ empfohlenen Methode erhitzt man 2 h auf dem Wasserbade. Die Prüfung beider Arbeitsweisen ergab untereinander übereinstimmende Resultate; bei heißer Arbeitsweise genügt $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ stündiges Erhitzen der Fällung auf dem Wasserbade. Wie Tab. 1 zeigt, wurden nach dieser abgekürzten heißen Methode genaue CO₂-Bestimmungen bei verschiedenen Lösungen von Carbonaten (1—11, 16—20), Bicarbonaten (12, 13, 21) und Carbamaten (14, 15), denen auch Ammonsalze und Ammoniak zugesetzt sein konnten, erhalten. Die Fehler betrugen i. allg. weniger als 0,1 cm³, nur in vereinzelten Fällen mehr als 0,2 cm³ n-Säure. Das sind weniger als etwa 0,34% bzw. 0,8%. Hervorzuheben ist, daß das in Form von Carbamaten gebundene Kohlendioxyd nach dieser Methode quantitativ mitbestimmt wird, da sich das Carbamat in der Hitze schnell in Carbonat umwandelt.

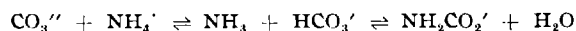
Tabelle 1.

CO₂-Bestimmung durch $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ stündiges Erhitzen auf dem Wasserbade mit CaCl₂ bei 2,8 bis 5% NH₃, 5% NH₄Cl, 200 cm³ Gesamtvolumen.

Nr.	Probefällung	NH ₃ %	Vor- titrat. cm ³ n/1	CO ₂ - theor. 10 ⁻³ Mol 2	Gehalt ge- funden cm ³ n/1	Fehler cm ³ n/1
1	Na ₂ CO ₃ + H ₂ O	2,5	0,18	14,92	14,96	+0,04
2	Na ₂ CO ₃ + H ₂ O	2,5	0,15	29,19	29,15	-0,04
3	Na ₂ CO ₃ + H ₂ O	2,5	0,13	29,19	29,27	+0,08
4	Na ₂ CO ₃ + H ₂ O	2,5	0,21	29,22	29,24	+0,02
5	Na ₂ CO ₃ + H ₂ O	2,5	0,21	29,22	29,22	±0,00
6	Na ₂ CO ₃ + 0,8% NH ₄ Cl + 2,4% NH ₃	2,3	0,21	23,28	23,11	-0,17
7	Na ₂ CO ₃ + 0,8% NH ₄ Cl + 2,4% NH ₃	2,3	0,20	23,28	23,16	-0,12
8	Na ₂ CO ₃ + 0,8% NH ₄ Cl + 2,4% NH ₃	2,3	0,17	23,28	23,21	-0,07
9	Na ₂ CO ₃ + 0,8% NH ₄ Cl + 2,4% NH ₃	2,3	0,17	23,28	23,08	-0,20
10	Na ₂ CO ₃ + 5,2% NH ₄ Cl + 2,8% NH ₃	2,3	0,18	23,19	23,27	+0,08
11	Na ₂ CO ₃ + 5,2% NH ₄ Cl + 2,8% NH ₃	2,3	0,16	23,19	23,26	+0,07
12	NaHCO ₃ + 2,3% NH ₃	2,3	0,14	30,06	30,14	+0,08
13	NaHCO ₃ + 2,3% NH ₃	2,3	0,16	30,06	30,23	+0,17
14	NH ₄ CO ₂ NH ₂ + 3% NH ₃	2,5	0,16	(12,01)	11,99	-0,02
15	Na ₂ CO ₃ + (NH ₄ CO ₂ NH ₂ + 3% NH ₃)	2,5	0,21	26,97	26,96	+0,01
16	Na ₂ CO ₃ + H ₂ O	5	0,27	29,22	29,30	+0,08
17	Na ₂ CO ₃ + H ₂ O	5	0,30	29,22	29,28	+0,06
18	Na ₂ CO ₃ + 5,2% NH ₄ Cl + 2,2% NH ₃	5	0,19	23,11	23,05	-0,06
19	Na ₂ CO ₃ + 5,2% NH ₄ Cl + 2,2% NH ₃	5	0,17	23,19	23,23	+0,04
20	Na ₂ CO ₃ + 5,2% NH ₄ Cl + 2,2% NH ₃	5	0,12	23,11	23,12	+0,01
21	NaHCO ₃ + 2,8% NH ₃	5	0,15	30,06	30,27	+0,21

Die kalte Arbeitsweise läßt sich nur bei der Bestimmung von ammoniakfreien und von frisch bereiteten ammoniakalischen Alkalicarbonatlösungen, die frei von Ammonsalzen sein müssen, dadurch abkürzen, daß man während der Fällung und nachher $\frac{1}{4}$ h bei 20—25° lebhaft rührt. Bei allen anderen ammoniakalischen oder ammonsalzhaltigen

Carbonatlösungen, insbes. aber bei carbamathaltigen Lösungen, kann das abgekürzte kalte Verfahren nicht angewandt werden. Erhebliche Fehlbeträge bis zu 27% CO₂ wurden gefunden. Die Fehlbeträge sind auf die Anwesenheit von Carbamat zurückzuführen; das Calciumcarbamate ist wasserlöslich. Es zeigte sich also, daß die genannten Lösungen ein Gleichgewicht zwischen Carbonat-, Bicarbonat- und Carbamationen entsprechend den Gleichungen



ausbilden. Als Beispiele sind in Tab. 2 sechs Versuche wiedergegeben. Bemerkenswert ist der schnelle Eintritt der Carbamat-Bildung, da selbst frisch bereitete Lösungen von Na₂CO₃ + NH₄Cl Fehlbeträge entsprechend einer Carbamat-Bildung bis zu 5,2% ergaben. Die z. T. erheblichen Prozentsätze (10—27%) des bei 20—25° gebildeten Carbamates waren unerwartet, ebenso überraschte es, daß bei 20—25° das Carbamat-Carbonat-Gleichgewicht bei Ausfällung des Carbonat-Anteils nur so langsam nachrückte, daß innerhalb $\frac{1}{4}$ h noch bedeutende Carbamat-Mengen gelöst blieben. Die Fehlbeträge sind bei gleicher Arbeitsweise um so größer, je länger die ammoniumsalzhaltige Carbonat-Lösung vor der Analyse stehenbleibt, solange nicht das Gleichgewicht erreicht ist⁷⁾.

Tabelle 2.

Fehlbeträge bei der Bestimmung von ammoniumsalzhaltigen Carbonatlösungen durch $\frac{1}{4}$ -ständiges Ausrühren mit CaCl₂ bei gew. Temperatur, 2,3% NH₃ und 5% NH₄Cl-Gehalt in 200 cm³ Gesamtvolumen.

Nr.	10 ⁻³ Mol 2	Probefällung		Alter	Analyse		Fehl- betrag cm ³ n/1	CO ₂ % als Carba- mat in Lsg. gebil.
		NH ₃ %	NH ₄ Cl %		Vor- titrat. cm ³ n/1	CO ₂ ge- funden cm ³ n/1		
22	Na ₂ CO ₃ 29,01	—	1,6	frisch bereitet	0,24	28,43	-0,58	2,0
23	29,01	3,1	6,67	frisch bereitet	0,24	28,27	-0,62	2,1
24	29,01	—	10,0	frisch bereitet	0,23	27,50	-1,51	5,2
25	23,28	2,4	0,8	einige Stunden	0,17	20,77	-2,51	10,8
26	23,28	2,4	0,8	1 Tag	0,18	18,67	-4,61	19,8
27	NaHCO ₃ 29,55	2,8	—	mehrere Tage	0,21	21,40	-8,06	27,3

Für die Bestimmung der gesamten Kohlensäure von Carbonaten, Bicarbonaten und Carbamaten in ammoniakalischer oder ammoniakfreier Lösung wird folgende Vorschrift (abgekürztes heißes Verfahren) empfohlen:

In einen Erlenmeyerkolben von 250 cm³ Inhalt füllt man

50 cm³ 20%ige NH₄Cl-Lösung
20 cm³ 2 n-CaCl₂-Lösung
25 cm³ 20%iges Ammoniak
55 cm³ Wasser

und gibt 50 cm³ der Probefällung hinzu, die bis 30 Milliäquivalente CO₂ enthalten kann. Enthält die Probefällung bereits Ammonsalt oder Ammoniak, so kann man entsprechend weniger NH₄Cl-Lösung oder Ammoniakwasser zusetzen. Bei einem Sulfatgehalt der Lösung legt man mehr CaCl₂-Lösung vor. Das Gesamtvolumen des Fällungsgemisches wird auf etwa 200 cm³ aufgefüllt. Zu allen Ansätzen muß ausgekochtes, CO₂-freies Wasser verwendet werden. Der Kolben wird sofort mit einem Bunsenventil verschlossen und $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ h auf dem Wasserbade erhitzt. Durch einen Porzellanfiltriertiegel A2 wird rasch heiß filtriert und mit heißem Wasser ausgewaschen. Der Niederschlag wird in einem Becherglas mit Wasser übergossen und zur Vortitration nach Zusatz von Phenolphthalein bis zur Entfärbung mit n/10 HCl versetzt. In Abständen von 3 mal je 5 min etwa auftretende Nachrötungen werden ebenfalls jeweils entfärbt. Der an den Glaswandungen des Erlenmeyerkolbens festhaftende sowie der im Becherglas befindliche Niederschlag werden dann mit überschüssiger n-HCl gelöst. Der Säureüberschuß wird mit n-NaOH nach Zusatz von Dimethylgelb als Indicator zurücktitriert. Einen schärferen Endpunkt der Titration erhält man, wenn man vor der Titration mit NaOH die Kohlensäure durch Aufkochen der Lösung entfernt.

7) Es sei noch einmal besonders hervorgehoben, daß bei der Fällung mit CaCl₂ neben Ammoniak ausnahmslos genügend NH₄Cl (etwa 5 %) zugegen sein muß, um eine brauchbare CaCO₃-Fällung zu erhalten. Dies gilt auch für jene Fälle, bei denen die zu analysierende Probe kein Ammoniak oder Ammonsalze enthalten darf, falls eine Carbamatbildung im Analysengang unerwünscht ist. In diesen Fällen wird Ammoniak und Ammonchlorid der Calciumchlorid-Lösung zugesetzt.

Die Gesamtdauer der Analyse beträgt 1—1 $\frac{1}{4}$ h, bzw. mit dem Aufkochen zur Entfernung des CO₂ 1 $\frac{1}{2}$ —1 $\frac{3}{4}$ h.

Den CO₂-Gehalt der Reagentien ermittelt man in einem Blindversuch. Man zieht die Korrektur (z. B. 0,2 cm³ $\frac{1}{1}$) von dem Säureverbrauch ab.

II. Analyse von Carbonat-Carbamat-Gemischen.

Zur Bestimmung von Carbamaten neben Carbonaten wird in der Literatur^{8),9)} ein Verfahren angegeben, welches darauf beruht, daß die Carbonat-Ionen mit CaCl₂ oder BaCl₂ bei solchen tiefen Temperaturen (0°) gefällt werden, bei denen die Umwandlung der Carbamat- in die Carbonat-Ionen so langsam verläuft, daß das Carbamat unverändert bleibt. Nach dem raschen Abfiltrieren der Carbonat-Fällung in der Kälte erhitzt man das Filtrat und erhält aus dem Carbamat eine zweite Fällung von CaCO₃.

Tabelle 3.

Analyse von Na₂CO₃-Lösungen durch Ausröhren mit CaCl₂ bei 0° in 2,5—5%igem Ammoniak bei 5% NH₄Cl, 200 cm³ Gesamtvolumen.

Nr.	Probe- lösung Na ₂ CO ₃ - Gehalt direkt titriert 10 ⁻³ Mol 2	Fällung bei 0°			Vor- titration cm ³ $\frac{1}{1}$	CO ₂ Analyse cm ³ $\frac{1}{1}$	Fehler cm ³ $\frac{1}{1}$
		NH ₃ %	gerührt min	absetzen min			
28	14,92	2,5	35	15	0,17	14,89	-0,03
29	14,92	2,5	34	15	0,14	14,86	-0,06
30	15,00	2,5	15	15	0,20	14,78	-0,22
31	29,19	2,5	38	15	0,15	29,16	-0,03
32	29,19	2,5	30	15	0,13	29,16	-0,03
33	29,19	2,5	20	15	0,10	29,08	-0,11
34	14,98	5	35	15	0,10	14,67	-0,31
35	14,98	5	35	15	0,21	14,62	-0,36

Bei dieser Arbeitsweise wird vom Filtrat wegen des verhältnismäßig langsam verlaufenden Filtrierens Kohlendioxyd aus der Luft aufgenommen, so daß der Carbamat-Gehalt und die gesamte CO₂-Summe von Carbonat + Carbamat in unregelmäßiger Weise bis um 1,28 Milliäquivalente CO₂ zu hoch ausfällt. Das CO₂ wird von ammoniakalischen Lösungen zunächst als Carbamat gebunden, das beim Erhitzen des Filtrats durch Hydrolyse in Carbonat übergeht. Es muß daher folgendermaßen vorgegangen werden. In aliquoten Teilen der Lösung ermittelt man einerseits die CO₂-Summe von Carbonat und Carbamat nach dem heißen abgekürzten Verfahren und andererseits den Carbonatgehalt durch Fällung bei 0° und bestimmt somit das Carbamat als Differenz.

Tabelle 4.

Bestimmung des Carbonatanteiles von Carbonat-Carbamat-Lösungen durch $\frac{1}{2}$ -ständiges Ausröhren mit CaCl₂ bei 0° in 2,5—5%igem Ammoniak bei 5% NH₄Cl, 200 cm³ Gesamtvolumen.

Nr.	Probefällung Na ₂ CO ₃ +NH ₄ CO ₂ NH ₂		NH ₃ %	Vor- titration cm ³ $\frac{1}{1}$	CO ₂ -Gehalt		Mehr- betrag
	GesamtCO ₂ 10 ⁻³ Mol 2	CO ₂ '' CO ₂ %			theo- retisch*) cm ³ $\frac{1}{1}$	gefunden cm ³ $\frac{1}{1}$	
36	13,0	10	2,5	0,10	1,20	1,18	-0,02
37	15,0	21	2,5	0,18	2,98	3,38	+0,40
38	27,0	56	2,5	0,10	15,07	15,52	+0,45
39	27,0	56	2,5	0,20	15,07	15,92	+0,25
40	27,0	56	2,5	0,31	15,00	15,61	+0,61
41	30,0	21	2,5	0,22	6,42	7,24	+0,82
42	30,0	51	2,5	0,21	15,30	16,06	+0,76
43	30,0	51	5	0,20	15,25	15,99	+0,74
44	30,0	51	5	0,22	15,25	15,96	+0,71
45	30,0	81	2,5	0,22	24,03	24,22	+0,19
46	33,0	10	2,5	0,19	3,54	4,04	+0,50

*) Aus Einmaß ermittelt.

Voraussetzung für eine vollständige Trennung des Carbonats vom Carbamat bei 0° ist, daß eine Verschiebung der Carbamat- und Carbonat-Konzentrationen während der Fällung nicht stattfindet. Es wurde gefunden, daß Lösungen von Na₂CO₃ durch $\frac{1}{4}$ ständiges Ausröhren mit

CaCl₂ in 2,5—5%igem Ammoniakwasser und bei 5% NH₄Cl-Gehalt bei 0° quantitativ gefällt und bestimmt werden können (Tab. 3). Andererseits geben bei 0° Lösungen von etwa 10—30 Milliäquivalenten reinem Ammoncarbamat in 3—4%igem Ammoniakwasser, die frisch bereitet sind oder bis 5 h alt sein können, wenn sie mit CaCl₂ versetzt und sodann $\frac{3}{4}$ —3 h gerührt oder stehen gelassen werden, überhaupt keine oder nur in Spuren (bis 0,40 cm³ n-Säure) eine Fällung von CaCO₃. Für die Fällung erwies sich BaCl₂ weniger geeignet, da Carbamat gegenüber BaCl₂ empfindlicher ist und da die BaCO₃-Fällungen sich zu langsam in gut filtrierbare Niederschläge umwandeln.

Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Carbonaten und Carbamaten in der Lösung wurde jedoch, wie Tab. 4 zeigt, gefunden, daß die Carbonat-Niederschläge bei 0° bis zu 0,82 cm³ n-Säure zu viel verbrauchen und daß eine entsprechende Menge Carbamat vom Niederschlag eingeschlossen und mitgerissen wird. Es zeigte sich ganz allgemein eine Neigung des CaCO₃-Niederschlags, andere Lösungsbestandteile einzuschließen. Hierauf ist auch die eingangs besprochene Mitfällung von basischen Bestandteilen zurückzuführen. Fehlen Carbamate in der Lösung und werden die basischen Einschlüsse durch Ammonsalz-zusätze stark vermindert, so werden jedenfalls Ammonsalze (z. B. NH₄Cl) eingeschlossen, was qualitativ nachgewiesen werden konnte. Um die bei Carbamat-Carbonat-Lösungen auftretenden geringen Carbamat-Einschlüsse auszugleichen, kann man i. allg. eine mittlere Korrektur von 0,5 cm³ n-Säure abziehen. Bei Carbamat-Gehalten der Lösungen unter 6 Milliäquivalenten, desgl. bei Carbonat-Fällungen von weniger als 3 Milliäquivalenten, kann man eine Korrektur weglassen, da hier die Mitfällung von Carbamat zu vernachlässigen ist. Bei größeren Genauigkeitsansprüchen muß die Korrektur in einem besonderen Parallelversuch mit entsprechenden und bekannten Carbonat- und Carbamat-Ansätzen ermittelt werden.

Tabelle 5.

Fehlerräte bei der Analyse von ammoniakalischen Na₂CO₃-Lösungen durch Fällung mit CaCl₂ bei 0°, bei 2,5% NH₃, 5% NH₄Cl in 200 cm³ Gesamtvolumen (Carbamatbildung).

Nr.	Probefällung Gehalt an Na ₂ CO ₃ 10 ⁻³ Mol 2	NH ₃ %	Alter		Vor- titration cm ³ $\frac{1}{1}$	CO ₂ ge- funden cm ³ $\frac{1}{1}$	Fehl- betrag cm ³ $\frac{1}{1}$
			im ganzen bei 0° u. 20° h	davon zuletzt bei 0° h			
47	30,30	2,5	50	3	0,13	29,74	-0,56
48	30,30	2,5	74	27	0,21	29,57	-0,73
49	30,19	5	96	49	0,12	29,37	-0,82
50	30,19	5	97	50	0,16	29,31	-0,88

Naturngemäß können durch das vorliegende Verfahren nur die im Augenblick der Fällung wirklich vorhandenen Carbonat- und Carbamat-Anteile voneinander getrennt werden. Es ist daher zu beachten, daß in den Probefällungen nicht vor der Fällung bereits eine Verschiebung der Carbonat-Carbamat-Konzentrationen in Richtung auf das jeweils geltende Gleichgewicht eintritt. Dies ist vielfach der Fall bei gewöhnlicher Temperatur (20—25°), bei der in verhältnismäßig kurzer Zeit selbst reine Alkalicarbonate mit Ammonsalzen, ferner Ammoncarbonate und Alkalibicarbonat mit Ammoniak beachtliche Mengen Carbamat-Ionen bilden, und bei der umgekehrt reine Carbamate zum großen Teil sich in Carbonate umwandeln. Überraschend war es, daß sogar Lösungen von Na₂CO₃ in ammoniakalischer Lösung (2,5—5% NH₃), wie Tab. 5 zeigt, nach mehrtägigem Stehen bei 20°, zuletzt bei 0°, bis 0,88 Milliäquivalente oder 3 Mol-% Carbamat entsprechend den Gleichungen

$$\text{CO}_3'' + \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3 = \text{HCO}_3' + \text{OH}' + \text{NH}_3 = \text{NH}_2\text{CO}_2' + \text{OH}' + \text{H}_2\text{O}$$

bildeten.

Für die Bestimmung des Carbonat-Anteils von Carbonat-Carbamat-Gemischen wird folgende Vorschrift gegeben:

8) G. H. Burrows u. G. N. Lewis, J. Amer. chem. Soc. **34**, 993 [1912].

9) Gmelins Handbuch d. anorgan. Chemie, 8. Aufl., Teil 23, S. 354.

Die Probe, entsprechend etwa 150 Milliäquivalenten Gesamt- CO_2 , wird bei 0° in 3%igem Ammoniak auf 250 cm³ gelöst. Die Ausgangskonzentrationen an Carbonat und Carbamat halten sich hierbei bei 0° bis etwa 5 h unverändert. 50 cm³ dieser Lösung werden in eine eiskalte Mischung (im Becherglas) von

50 cm ³ 20%iger NH_4Cl -Lösung	20 cm ³ 2 n- CaCl_2 -Lösung
25 cm ³ 20%igem Ammoniak	55 cm ³ Wasser

unter lebhaftem Umrühren einpipettiert. $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ h wird bei 0° weitergerührt; man läßt dann $\frac{1}{4}$ h bei 0° absitzen und saugt durch

einen zuvor gekühlten Porzellantiegel A2, wäscht fünfmal mit eiskaltem Wasser und fünfmal heiß nach und unterwirft den Niederschlag der Vortitration und titrimetrischen Bestimmung in der bereits oben beschriebenen Weise. Gegebenenfalls wird eine mittlere oder in einem Parallelversuch bestimmte Korrektur für mitgefälltes Carbamat von der Carbonat-Bestimmung abgezogen.

Ich danke Herrn Dr. D'Ans für die fördernde Anteilnahme an diesen Untersuchungen. [A. 40.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Universität Berlin.

Gastvorlesung am 26. April 1939.

V B. Strömberg, Kopenhagen: „Die Materie im interstellaren Raum“¹⁾.

Wenn im folgenden vom „interstellaren Raum“ gesprochen wird, so ist damit der Raum gemeint, den unser Milchstraßensystem einnimmt, also ein annähernd linsenförmiges Gebilde mit einer kleinen Achse von etwa 4000 parsec und einem 10mal so großen Durchmesser. Dieser Raum ist im wesentlichen leer, man denke nur an den Abstand unserer Sonne von den nächsten der uns benachbarten Fixsterne. Außer den Sternen befindet sich aber in ihm auch noch Materie in anderer Form (Gas oder „Staub“), und darüber soll hier berichtet werden.

Über Art und Menge dieser Materie erhalten wir auf verschiedene Weise Nachricht: durch die Absorption des Lichtes der Sterne, durch eigene Lichtemission dieser Materie und durch ihre Gravitationswirkungen. Die Schwierigkeiten der Untersuchung liegen in der außerordentlich geringen Dichte dieser Materie und in der Trennung ihrer Gravitationswirkungen von der der Sterne sowie darin, daß unsere Fernrohre uns ja kein räumliches Bild, sondern immer nur eine Projektion der räumlichen Vorgänge auf die Himmelskugel liefern.

Zunächst geht Vortr. genauer auf die erste Erscheinung ein, deren Entdeckung im Verlauf ihrer weiteren Untersuchung einen einwandfreien Schluß auf das Vorhandensein von interstellarer Materie zuließ: Die Spektren der Doppelsterne. Solche „Doppelsterne“ erkennen wir daran, daß die Linien ihres Spektrums zeitlich in einem bestimmten Rhythmus im Spektrum hin- und herpendeln (Dopplereffekt bei der schnellen Umdrehung zweier benachbarter Sterne umeinander). Bei der Untersuchung der Spektren solcher Doppelsterne wurde nämlich eine Linie gefunden, die an dieser Pendelbewegung nicht teilnahm. Eine endgültige Sicherstellung der schon früher gegebenen Deutung, daß diese „stationäre“ Linie ihre Ursache in wolkenförmiger, absorbierender Materie zwischen diesen Sternen und der Erde hat, wurde jedoch erst 1920 und in den darauffolgenden Jahren erreicht. Es schien nämlich dieser Deutung zu widersprechen, daß diese stationäre Nebellinie dem einfach ionisierten und nicht dem neutralen Calcium zugehört. Nun ist aber die Temperatur eines kleinen Teilchens im interstellaren Raum zwar nicht 0° abs., weil es sich infolge der Sternstrahlung etwas erwärmt, sie beträgt aber, auf dieser Grundlage berechnet, nur wenige Grade, so daß eine Ionisierung von Calcium thermisch nicht zu verstehen ist. Erst Eddington wies 1926 darauf hin, daß wegen der stark ionisierenden Wirkung der Sternstrahlung, besonders aber wegen der geringen Dichte dieser Wolkenmaterie, die die Ionisation fördert, gerade nur Materie im ionisierten Zustand zu erwarten ist. Unter Zugrundelegung der durch Abschätzung aus den Ionisierungsprozessen gewonnenen Geschwindigkeiten von Elektronen und Ionen läßt sich eine „Temperatur“ (kein thermodynamisches Gleichgewicht!) definieren, die etwa 10000° beträgt, also zur Erklärung der gefundenen Erscheinungen vollkommen ausreicht. Später wurde diese Linie dann auch noch am Spektrum sehr heißer Sterne beobachtet, auf denen ihrer Temperatur nach sicher kein einfach, sondern nur zweifach ionisiertes Calcium vorhanden sein kann, ebenfalls ein Beweis

dafür, daß diese Linie einer außerhalb dieser Sterne befindlichen Materie zuzuschreiben ist. Schließlich wurde auch die Frage geklärt, warum wir gerade die Linien des Calciums sehen: Linien einfach ionisierter Stoffe können von uns nur an solchen Stellen wahrgenommen werden, wo die Lufthülle der Erde nicht absorbiert; entsprechende Linien des Natriums und einiger anderer Elemente, die danach auftreten müßten, wurden schließlich ebenfalls aufgefunden (vgl. den Schluß dieses Vortrages).

Während bisher von der Absorptionswirkung sog. dunkler Materiewolken die Rede war, werden nun an Hand verschiedener Aufnahmen auch die „leuchtenden“ Materiewolken genauer besprochen, deren Studium gleichfalls wichtige Aufschlüsse über ihre Natur ergeben hat. Diese Materie ist nicht selbstleuchtend im üblichen Sinne, sondern reflektiert nur das Sternlicht (kontinuierliches Spektrum mit Absorptionslinien). Der kontinuierliche Übergang einer leuchtenden Wolke in eine dunkle mit zunehmender Entfernung von einem Stern beweist, daß es sich in beiden Fällen um Materieanhäufungen gleicher Art handelt, nur zeigt eine leuchtende Wolke stets einen höheren Grad der Materieverdichtung, der um mehrere Zehnerpotenzen über den i. allg. an dunklen Wolken beobachtet liegt. Aus der Art der Lichtreflexion kann man die Größe der Partikel in solchen Wolken zu etwa 10^{-4} mm bestimmen, gasförmig können diese Nebel jedenfalls nicht sein.

Außerordentlich wichtig, aber ebenso schwierig und auch heute noch nicht restlos geklärt ist die Frage, ob sich außerhalb der besprochenen wolkenförmigen Materieverdichtungen im interstellaren Raum sonst noch Materie befindet oder nicht. Neben anderem legt der Vergleich der außergalaktischen Nebel (Spiralnebel)²⁾ mit unserem eigenen Milchstraßensystem sowie die Notwendigkeit starker zentraler Gravitationswirkungen es nahe, auch für unser eigenes Milchstraßensystem ein starkes leuchtendes Zentrum anzunehmen. Daß wir es nicht sehen, kann seinen Grund nur im Vorhandensein einer stark absorbierenden Materiewolke haben. Die ungefähren Größenverhältnisse des mutmaßlich vorhandenen leuchtenden Zentrums unseres Milchstraßensystems im Vergleich zur Größe des gesamten Milchstraßensystems und zur Lage der Sonne werden in einem schematischen Bild erläutert.

Zum Schluß geht Vortr. nochmals genauer auf die Frage nach der Art der Materie in den interstellaren Wolken ein. In den letzten Jahren wurden außer Ca auch Na, Ti und andere Elemente, schließlich auch H und O nachgewiesen. Aus den spektralen Intensitäten können wir auf die rel. Dichten schließen und mit Hilfe der Größe der erfüllten Räume auch die Gesamtmassen der wolkenförmigen Materie bestimmen: Die Masse der wolkenförmigen Materie ist wahrscheinlich größer als die Masse der Sterne zusammengenommen (auch der Schluß auf die Massen aus der Gravitationswirkung stimmt damit überein), wir stehen also offenbar noch im Anfang der Entwicklung bezüglich der Zusammenballung der Materie zu Sternen. Schon jetzt kann man ferner aussagen, daß die Häufigkeit der verschiedenen Elemente in der wolkenförmigen Materie und in den Sternen größenordnungsgemäß gleich ist. Hieraus muß man schließen, daß schon die „Urmaterie“, aus der sich ein Stern verdichtet, schwere Elemente enthält. Der Aufbau der schweren Elemente muß also in einem viel früheren Stadium der Materie stattgefunden haben, z. B. nach dem Vorschlag von v. Weizsäcker in einem Riesenstern³⁾.

¹⁾ Vgl. Schoenberg, diese Ztschr. 49, 848 [1936].

²⁾ Vgl. P. ten Bruggencate, diese Ztschr. 51, 926 [1938].

³⁾ Vgl. Weizsäcker, ebenda 52, 43 [1939].