

In der Ablauge ab und die Wasserdampfspannung zu. Da auch die CO_2 -reiche Luft sich ausdehnt, ist im Gärgesäß ständig ein Überdruck, durch den ein sehr großer Teil des CO_2 ins Gärrohr gedrängt wird. Die Gasblasen dürfen nicht zu schnell durch die Natronlauge perlen. Man erhitzt langsam zum Sieden und beläßt das Gärgesäß so lange im siedenden Wasserbad, bis keine Gasblasen mehr durch die Natronlauge perlen.

Darauf nimmt man das Saccharimeter aus dem Wasserbad und dreht den Glashahn auf. Das Gärgesäß kühlt ab, es entsteht in ihm ein Unterdruck und durch den geöffneten Glashahn perlen Luftblasen durch die Ablauge und vertreiben die letzten CO_2 -Reste aus der Ablauge. Das Abkühlen kann man durch kaltes Wasser stark beschleunigen⁵⁾.

In das abgekühlte Gärgesäß drückt man durch den Glashahn mit einem Druck- und Zugball bzw. bläst⁶⁾ durch einen Gummischlauch so viel Luft hinein, daß die Natronlauge vollständig in den Schenkel II des Gärrohrs hinübergedrängt wird. Man schließt nun den Glashahn und wiederholt den gesamten Vorgang.

c) Die Titration

Man öffnet das Gärgesäß und setzt den Gummistopfen mit Gärrohr und offenem Glashahn auf ein leeres, freies Gärgesäß bzw. auf ein anderes Gefäß, auf das der Gummistopfen paßt. Man bläst oder drückt durch den Glashahn die Lauge aus Schenkel I in Schenkel II und gießt sie von dort in einen 300 cm³ Erlenmeyer. Nunmehr gibt man aus einer Spritzflasche dest. Wasser in einen Schenkel und saugt es mit einem Gummischlauch in den anderen hinüber, so daß auch dieser Teil ausgewaschen wird. Die Waschflüssigkeit wird in den Erlenmeyer übergespült und das Auswaschen wiederholt. (Das Gärgesäß wird unter der Wasserleitung ausgespült. Die Apparatur ist dann für die nächste Bestimmung gebrauchsfertig).

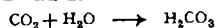
Man gibt nun in den Erlenmeyer noch so viel dest. Wasser, daß man ca. 100 cm³, etwas weniger Flüssigkeit als im Erlenmeyer der Vergleichslösung, hat, 6 Tropfen Phenolphthalein und gibt langsam tropfend Salzsäure aus der Bürette zu. Wenn die rote Farbe des Phenolphthaleins abbläßt, fängt man an mit der Vergleichslösung zu vergleichen. Man wartet nach jedem Zusatz, da die Umsetzungen nicht momentan verlaufen. Ist Farbgleichheit erreicht, so liest man den Stand der Bürette ab — jetzt beginnt die eigentliche Titration —, und überzeugt sich davon, daß nach Zusatz eines weiteren Tropfens Salzsäure die Farbe der Lösung etwas heller als die der Vergleichslösung ist. Nunmehr kann nach Zusatz von 2 Tropfen Methylorange auch schnell auf ein deutliches Orange titriert werden.

Berechnung

Die nach der Neutralisation der Natronlauge und des halben Carbonats (Farbgleichheit der beiden Lösungen) verbrauchten cm³ 1 n Salzsäure minus dem Leerwert mal 0.09 ergeben die % Zucker. (1 cm³ 1 n Salzsäure setzt aus Bicarbonat 0.044 g CO_2 frei, die durch Gärung aus 0.09 g Zucker entstanden sind. Siehe Gärungsgleichung).

Bemerkungen zur Titration

Titriert man kohlensäurehaltiges Wasser mit $\frac{n}{10}$ Natronlauge auf Phenolphthalein, so beobachtet man, daß anfangs nach jedem Zusatz von Natronlauge die rote Farbe des Indikators kurz bestehen bleibt und dann verschwindet. Das rührt davon her, daß über 99% nicht als H_2CO_3 , sondern als CO_2 vorliegen und die Reaktion



langsam verläuft⁷⁾.

⁵⁾ Jenaer Erlenmeyer können sofort in kaltes Wasser gestellt werden, Pulverflaschen aus gewöhnlichem Flaschenglas müssen zuvor in warmes Wasser gebracht werden, da sie sonst springen.

⁶⁾ Da ausgeatmete Luft etwa 4 Vol% CO_2 enthält, gerät hierbei durch die ca. 25 cm³, die man hineinbläst, rund 1 cm³ CO_2 ins Gärgesäß, eine Menge, die gegenüber der Gärungs- CO_2 — 100 cm³ einer 1 Proz. Zuckerlösung entwickeln rund 265 cm³ CO_2 — so gering ist, daß sie als Fehler nicht ins Gewicht fällt.

⁷⁾ Vorländer u. Strube, Ber. dtsh. chem. Ges. 46, 172 [1913]; A. Thiel, ebenda 47, 945, 1061 [1914].

Titriert man eine Carbonat-Lösung mit Salzsäure, so entsteht lokal durch den Salzsäure-Überschuß Kohlensäure-Lösung, die sich dann mit weiterem Carbonat zu Bicarbonat umsetzt. Man muß daher bei der Titration auf Bicarbonat nach jedem Salzsäure-Zusatz etwas warten, da man sonst übertitriert.

Wenn man nicht gerade stark übertitriert hat, macht das nichts aus, da die Kohlensäure im Wasser gelöst bleibt. Man gibt dann ein paar Tropfen 1 n oder ein paar cm³ n/10 Natronlauge in die Lösung, so daß sie wieder etwas intensiver rosa als die Vergleichslösung gefärbt ist und dann vorsichtig tropfenweise Salzsäure bis zur Farbgleichheit beider Lösungen.

Vergärbarer Zucker anderer Flüssigkeiten

Wie hier für Sulfitablaugen beschrieben, kann natürlich auch der vergärbare Zucker anderer Flüssigkeiten bestimmt werden. Bei Zuckergehalten über 2% gebe man aber nicht 100 cm³ der betr. Flüssigkeit, sondern weniger ins Gärgesäß. Bei sehr niedrigen Zuckergehalten ist es zweckmäßig, weniger Natronlauge vorzulegen und dann den Schenkel II mit soviel CO_2 -freiem dest. Wasser aufzufüllen, daß er nicht ganz voll ist. So genügen z. B. bei Schlempe 5 cm³ der ca. 1,5 n Natronlauge. Eine Vergleichslösung ist bei Schlempe (Restzucker ca. 0.1%) nicht erforderlich, da die rote Farbe des Phenolphthaleins nicht langsam abbläßt, sondern auf Zusatz von 1–2 Tropfen der 1 n Salzsäure in farblos umschlägt. (Sprunghafte Änderung des p_H , da die Bicarbonat-Konzentration sehr gering ist). Man titriert leicht über. Wenn eine deutliche Aufhellung der roten Farbe eingetreten ist, bringt der nächste Tropfen den Umschlag in farblos.

Prüfung der Apparatur

Da eine Prüfung der Apparatur auf ihre Brauchbarkeit mit reinen Glucose-Lösungen nicht möglich ist — Hefe verbraucht etwas Zucker für ihren Aufbau — wurde im Gärgesäß aus Soda-Lösungen bekannten Gehalts durch Salzsäure⁸⁾ CO_2 in Freiheit gesetzt, die in der gleichen Weise ins Absorptionsgefäß übergetrieben und mit 1 n Salzsäure bestimmt wurde, wie das in der Vorschrift unter b) und c) beschrieben worden ist. Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse (auch auf Glucose umgerechnet).

| a | b | c | d | e |
|--|-----------------------------|---|---|--|
| Vorgelegte g CO_2 (in Form von Na_2CO_3) | a umgerechnet auf g Glucose | Verbr. cm ³ 1 n HCl — Leerwert | Erhaltene g CO_2 ($c \cdot 0,044$) | d umgerechnet auf g Glucose ($d \cdot 22$ bzw. $c \cdot 0,09$) |
| 0.67 | 1.37 | 15.35 | 0.68 | 1.38 |
| 0.67 | 1.37 | 15.35 | 0.68 | 1.38 |
| 0.56 | 1.14 | 12.40 | 0.55 | 1.12 |
| 0.56 | 1.14 | 12.70 | 0.56 | 1.14 |
| 0.28 | 0.58 | 6.35 | 0.28 | 0.57 |
| 0.28 | 0.58 | 6.50 | 0.29 | 0.57 |
| 0.11 | 0.23 | 2.52 | 0.11 | 0.23 |
| 0.11 | 0.23 | 2.62 | 0.12 | 0.24 |

Tabelle 1

Eingeg. am 3. Juni 1949.

[A 212]

⁸⁾ Die Salzsäure wurde aus einem Tropftrichter durch den Glashahn tropfenweise ins Gärgesäß gegeben.

Zuschrift

Die persönlichen Beziehungen Carl Duisbergs zu Richard Willstätter nach dessen freiwilligem Rücktritt von der Münchener Professur

Von Prof. Dr. H. HÖRLEIN, Wuppertal-Elberfeld

Die nachstehende Notiz, zu der ich mich nur schwer entschlossen habe, dient der Korrektur einiger Bemerkungen von Geh. Rat Willstätter über Carl Duisberg, die sich auf den Seiten 347 und 348 seines im Verlag Chemie erschienenen, nachgelassenen Werkes „Aus meinem Leben“ wiedergegeben finden. Im Andenken an Duisberg fühle ich mich zu einer offenen Stellungnahme verpflichtet. Auch habe ich das Empfinden damit letzten Endes im Sinne von Willstätter zu handeln gemäß seiner Devise: „Nur eines ist mir wichtig, die Wahrhaftigkeit und nicht die Erfreulichkeit (S. 411 letzte Zeile). Da Willstätter nicht mehr lebt, liegt mir daran, die Zuverlässigkeit meiner Darlegungen unter die Kontrolle seiner Schüler zu stellen, denen er seine Lebenserinnerungen gewidmet hat. Ich habe deshalb Herrn Prof. Dr. R. Kuhn zwei Photokopien der wesentlichsten Briefe, auf die ich Bezug nehme, mit der Bitte übersandt, je ein Exemplar Herrn Prof. Stoll, Basel, dem Herausgeber des Buches, zugäng-

lich zu machen und auch den Herausgebern der Angewandten Chemie Einblick zu geben.

Schon zu Lebzeiten von Duisberg und Willstätter habe ich empfunden, daß bei der temperamentvollen Natur von Duisberg und der zurückhaltenden Art von Willstätter eine wirkliche Freundschaft in dem Sinne, wie sie zwischen Emil Fischer und Duisberg bestanden hatte, nicht möglich sein konnte. Immerhin nennt aber Willstätter in einem Brief vom 21. 7. 1931 Duisberg seinen früheren Freund, so daß ich Willstätters Bemerkung auf S. 347 nicht verstehen kann, daß Duisberg ihn nach Baeyers und Fischers Tod zu seinem Freund „ernannt“ hätte.

Am meisten betroffen war ich aber von dem angeblichen Zitat auf S. 348, zweitletzter Absatz, das Duisberg als einen ausgesprochenen Antisemiten hinstellt und folgendermaßen lautet:

Enttäuschend war Carl Duisbergs Verhalten. „Ich muß Ihnen mitteilen, daß das Ausscheiden eines Juden aus einer so wichtigen Stellung in weiten Kreisen Deutschlands, mit denen ich in Berührung komme, die größte Freude und Befriedigung ausgelöst hat“.

Diese Worte sind für jeden, der Duisberg wirklich gekannt hat, so abwegig, daß ich die gesamte Korrespondenz zwischen Willstätter und

Duisberg vom Jahre 1924 ab – in dem Willstätter von seiner Professur zurücktrat – Wort für Wort durchgesehen habe, um herauszufinden, in welchem Zusammenhang dieser Satz eventuell geschrieben sein könnte, der für sich allein diesen üblen Eindruck macht. Ich fand ihn nirgends. Da Willstätter im Anschluß an dieses Zitat ein Gespräch zwischen Duisberg und Sauerbruch erwähnt, für das er allerdings letzterem die Verantwortung überläßt, habe ich auch die Korrespondenz zwischen Sauerbruch und Duisberg herangezogen und einen Briefwechsel vom 16. 7./11. 8. 1924 gefunden, der vielleicht in ungenauer Erinnerung von Willstätter Anlaß zu dem unglücklichen Zitat gegeben hat. Für alle Fälle beweist aber diese Stellungnahme von Duisberg, wie fremd ihm jeder Antisemitismus war.

Sauerbruchs Brief an Duisberg vom 16. Juli enthielt u. a. den Satz: „Was sagen Sie zu Willstätter? Als anständiger Mensch konnte Willstätter nicht anders handeln“. Darauf antwortete Duisberg, der schon vorher Willstätter gegenüber seine Enttäuschung über dessen Rücktritt zum Ausdruck gebracht hatte, am 11. August das Folgende:

„Wie ich fürchte, ist Willstätter über meinen Brief wenig erfreut gewesen. Das tut mir leid, denn ich wollte ihm helfen und nur sein und unser aller Bestes. Aber seine intuitive Handlung der Niederlegung des Amtes habe ich nicht begriffen. Das mag gefühlsmäßig zutreffend gewesen sein, verstandesmäßig aber war es nicht richtig, sondern falsch. Das Denken mit dem Herzen müssen wir Männer den Frauen überlassen, für uns kommt in aller erster Linie der Verstand in Betracht. Was hat Willstätter denn jetzt erreicht? Die antisemitischen Kreise der Hochschule und darüber hinaus alle Antisemiten freuen sich, daß sie diesen Vertreter der von ihnen gehaßten Rasse los sind. Was hat Willstätter selbst, das Judentum und das von ihm verfochtene Prinzip der Berufungsvorschläge von seinem Rückzug ins Privatleben? Nichts oder besser das Gegenteil, großen Schaden. Das, was ich am meisten bedauere und was bei Willstätters Liebe zu seinem Beruf und seiner Wissenschaft unbedingt vermieden werden mußte: Wir sind einen tüchtigen Lehrer, einen hervorragenden Forscher los! Er hätte besser getan in der Kampffront zu bleiben und seinen Mann zu stehen“.

Die gute Absicht Duisbergs, Willstätter von einem, wie es ihm aus ehrlichster Überzeugung schien, verfehlten Schritt zurückzuhalten, wurde von Willstätter offenbar als Eingriff in seine persönliche Sphäre betrachtet und abgelehnt. Zur Entfremdung zwischen den beiden Männern ist es auf folgende Weise gekommen: Duisberg hatte nach Willstätters Rücktritt von seiner Professur den dringenden Wunsch, den „ersten Lehrer und Forscher Deutschlands auf dem Gebiet der organischen Chemie“ der deutschen Wissenschaft zu erhalten. Als Vorsitzender des Verwaltungsrates des Kaiser-Wilhelm-Institutes für Chemie in Dahlem hat er Willstätter den Vorschlag gemacht, an seine frühere Arbeitsstätte in diesem Institut zurückzukehren: „Ich zweifle nicht, daß der gesamte Ver-

waltungsrat freudig alles tun wird, was menschenmöglich ist, um Sie für das Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie zu gewinnen“, heißt es am Schluß von Duisbergs Brief vom 10. Juli 1924. Willstätter lehnte diesen Vorschlag wie alle anderen ihm zu jener Zeit zugegangenen Berufungen rundweg ab, wobei einer seiner Gründe der Hinweis auf seinen gesundheitlichen Zustand war. „Übrigens habe ich an Freiheit für meinen Entschluß dadurch wesentlich gewonnen, daß ich mich für mein Amt nicht mehr gesund genug und leistungsfähig genug fühle“, lautet dieser Passus seines Antwortbriefes vom 11. Juli 1924. Zwei Jahre später, im Herbst 1926, war nun die Möglichkeit gegeben, Willstätter zum Direktor des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Chemie zu berufen, welche Mitteilung Duisberg persönlich Willstätter überbrachte. Willstätters Reaktion war eine brüske Ablehnung mit der Motivierung, daß er keine Lust hätte, sich in eine Abhängigkeit zur I. G. und zu Duisberg zu begeben. Diese verletzende Form der Absage und nicht die Ablehnung an sich war der Grund, daß in der Folge praktisch jede Beziehung zwischen den beiden Männern aufhörte.

Schon eingangs habe ich betont, daß es mir schwer gefallen ist, zu den Lebenserinnerungen von Willstätter kritisch Stellung zu nehmen. Aber mein Gewissen zwingt mich dazu, weil ich die Persönlichkeit von Duisberg nicht entstellend der Nachwelt überliefern sehen möchte, wie es in diesem Buch der Fall ist, das von Willstätter in einem Zustand starker Verbitterung geschrieben wurde, wie aus seinem Brief vom 22. August 1940 an Prof. Arthur Stoll hervorgeht (vgl. S. 428). Auf Willstätters Darstellung der Geschichte des Volontärs und Avertins auf den Seiten 328–330 seines Buches werde ich in einer pharmazeutischen Zeitschrift gesondert zurückkommen.

Daß meine persönlichen Beziehungen zu Willstätter nicht der Anlaß zu den vorstehenden Ausführungen gewesen sind, ergibt sich wohl am besten aus seinem Brief vom 23. November 1938 an mich, den ich deshalb im Wortlaut anfüge:

„Hochgeehrter Herr Direktor Hörlein! Es ist unvermeidlich geworden, daß ich auswandere, alles zurücklassend, wobei das Materielle nicht das Wesentliche ist. Mein Bevollmächtigter, ein hervorragender arischer Anwalt, bezeichnet meine Lage als sehr gefährdet, dadurch, daß ich eine schöne Villa und anderen Besitz habe; die Aberkennung der Reichsangehörigkeit werde in solchem Fall kaum zu vermeiden sein.

Ich möchte nicht fortgehen, ohne mich von Ihnen mit meinem aufrichtigen Danke für die alte, fruchtbare Beziehung zu Ihrer Abteilung der I. G.-Farbenindustrie zu verabschieden.

Mit meinen verbindlichsten Empfehlungen

Ihr sehr ergebener

gez. Richard Willstätter“. [A 282]

Versammlungsberichte

Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft

Basel, am 5. März 1950

R. SIGNER, Bern: *Fraktionierung von Aminosäuremischungen mit Dialyserkolonnen.*

Der kleine Trenneffekt, der bei der Dialyse molekulardispers gelöster Stoffe infolge verschiedener Dialysiergeschwindigkeit durch eine Cellophanmembran auftritt, läßt sich durch oftmalige Wiederholung des Einzelprozesses vergrößern und kann als Grundlage einer praktischen Trennmethode für größere Substanzmengen dienen. Bild 1 zeigt eine einzelne Dialysierzelle, wie sie in einer mehrstufigen Apparatur verwendet wird. Für den Trennungserfolg ist die Strömungsgeschwindigkeit der Lösung (linke Zelhälfte) und des Lösungsmittels (rechte Zelhälfte) ausschlaggebend.

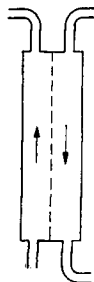


Bild 1

Am Beispiel der Trennung eines Eiweißhydrolysates wird die Leistungsfähigkeit einer 30-stufigen Dialysierapparatur gezeigt. Sehr leicht lassen sich die großen Mengen Ammoniumchlorid abtrennen, welche durch Neutralisation der zur Hydrolyse dienenden Salzsäure mit Ammoniak in das Hydrolysat gelangen. Dagegen wird keine eindeutig scharfe Trennung der Aminosäuren in neutrale, saure und basische Komponenten erreicht.

J. C. WARF und W. FEITKNECHT, Bern: *Über Kupferhydrid, insbes. die Kinetik der Zersetzung.* (Vorgetr. von W. Feitknecht).

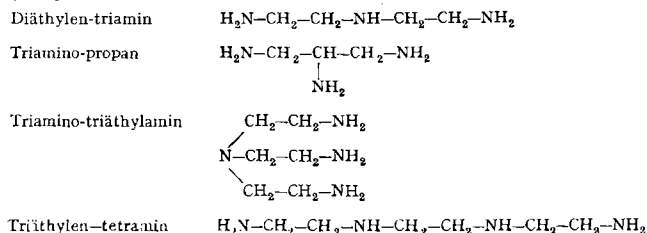
Das schon mehr als 100 Jahre bekannte Kupferhydrid läßt sich nur durch Reduktion von Kupfersalzlösungen herstellen. Es adsorbiert sehr stark Wasser und ist nicht ganz wasserfrei erhältlich. Die Präparate enthalten stets etwas Kupfer. – Die Kupferatome im Kupferhydrid bilden ein Gitter mit hexagonal dichtester Kugelpackung, hingegen läßt sich die Lage der Wasserstoffatome röntgenographisch nicht lokalisieren.

An der Luft wird Kupferhydrid durch Oxydation zersetzt. Zersetzung unter Wasser bei 50° liefert große Kupferkristalle, die röntgenographisch untersucht wurden. Der kinetische Verlauf des Zerfalls in Wasser läßt sich durch Messen des entwickelten Wasserstoffs einfach verfolgen. Es zeigt sich dabei, daß die Zersetzung im Temperaturbereich von 30 bis 80° nach einem Mechanismus für eine Reaktion 1. Ordnung

erfolgt. Die Versuche sind sehr gut reproduzierbar. Aus der Arrhenius-Gleichung läßt sich die Aktivierungsenergie zu $E = 21$ kcal berechnen. Verschiedene Zusätze zum Wasser verändern die Zersetzungsgeschwindigkeit in charakteristischer Weise. So beträgt die Halbwertszeit (bei 70°) z. B. in 1-m. NaCl 110 min., in 1-m. H_2SO_4 26,2 min., in Acetatspuffer vom $pH = 5$ 15,8 min. gegenüber 29,9 min. in reinem Wasser. Bei der Zersetzung in schwerem Wasser bildet sich reiner Wasserstoff. Ein Austausch findet somit nicht statt. Die heterogene Reaktion der Zersetzung von Kupferhydrid in Wasser scheint eine Kettenreaktion zu sein, womit auch das Zeitgesetz 1. Ordnung im Einklang steht.

G. SCHWARZENBACH, Zürich: *Metallkomplexbildung mit Polyaminen¹⁾.*

Die Untersuchung von Gleichgewichtskomplexen erlaubt gewisse energetische Aussagen. Ammoniak bildet mit den meisten Metallen typische Gleichgewichtskomplexe. Die Stabilität solcher Amminkomplexe ist für verschiedene Metalle sehr unterschiedlich. Ammoniak läßt sich in Komplexverbindungen durch organische Amine vertreten. Außer Äthylendiamin $H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$ wurden zu den Gleichgewichtsstudien herangezogen:



Für die scheinbare Bildungskonstante K, die ein Maß für die freie Bindungsenergie darstellt, ergeben sich für verschiedene Metalle (M) mit Triamino-triäthylamin (tren) die Werte:

$$K = \lg \frac{[M_{\text{tren}}]}{[M][\text{tren}]}$$

| | | | | | | | | |
|-----|-----|------|------|------|------|------|------|-----|
| Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Cd | Hg | Ag |
| 5,8 | 8,6 | 12,8 | 14,6 | 18,8 | 14,6 | 12,3 | 27,3 | 7,8 |

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 62, 218 [1950].