

Schüler: Anregung organischer Moleküle durch Elektronenstoß in der Glimmentladung.

Die für die früheren Untersuchungen⁴⁾ benutzte Methode wurde von Schüler u. Woeldike⁵⁾ weiter entwickelt, so daß auch die Beobachtung der organischen Substanzen bei höheren Dampfdrücken möglich wurde, ohne daß Störungen in der Entladung auftraten. Dies wurde dadurch erreicht, daß in den Entladungsweg zwei Kühlfallen gelegt wurden, zwischen denen die organische Substanz verdampft wird. Die Glimmentladung wird mit einem Trägergas von geringem Druck durch die mit flüssiger Luft gekühlten Fallen hindurch aufrechterhalten. Die Elektroden sind wassergekühlt. Da sie mit der organischen Substanz nicht in Berührung kommen, können sie nicht verschmutzen, wodurch ein ruhiges Brennen der Entladung gewährleistet ist. Die neue Methode ermöglicht die Verwendung von H_2 als Trägergas. In dem Raum zwischen den Kühlfallen tritt nur das reine Spektrum der verdampften Substanz auf, erst von den Kühlfallen an übernimmt das Trägergas die Entladung. Während bei der Verwendung von Kr als Trägergas die Moleküle in der Glimmentladung teilweise zerstört werden, so daß die Spektren der Molekülströmmen („Sekundärprozesse“) sich dem reinen Spektrum überlagern, hat man bei H_2 nur die reinen Emissionsspektren der organischen Substanzen („Primärprozesse“). Um einen Zerfall der Moleküle durch zu hohe Temperatur im Entladungsraum zu verhindern, ist es zweckmäßig, mit möglichst geringer Stromstärke zu arbeiten⁶⁾.

⁴⁾ H. Schüler, H. Gollnow u. A. Woeldike, Physik. Z. **41**, 381 [1940]; s. a. diese Ztschr. **54**, 91 [1941]. ⁵⁾ Physik. Z. **42**, 390 [1941].

⁶⁾ Die Apparatur wird demnächst in „Chem. Techn.“ ausführlich beschrieben.

RUNDSCHAU

Eine photographische Methode zur Aufnahme quantitativer vergleichbarer Fluoreszenzspektren haben Kortüm u. Finckh, Tübingen, entwickelt. Dabei wird die Intensitätsverteilung des Fluoreszenzlichtes aus den photometrisch gemessenen Schwärzungen der Platte berechnet. Zu diesem Zweck wird außer dem Fluoreszenzspektrum auf jeder Platte auch noch eine Reihe von Vergleichsspektren zur Ermittlung der Schwärzungskurven bei den verschiedenen Wellenlängen mit aufgenommen. Dies geschieht, indem man das Spektrum einer geeigneten kontinuierlichen Lichtquelle mitphotographiert und zur Abstufung der Intensität vor dem Spektrographenspalte einen stufenförmigen Graukeil oder besser einen Stufensektor anbringt. Man erhält so die Intensität der Fluoreszenz gewissermaßen in Einheiten der Intensität der Vergleichslichtquelle. Mit Hilfe ihrer relativen spektralen Energieverteilung kann man nun die gefundene Intensitätsverteilung der Fluoreszenz auf ein energiegleiches Spektrum umrechnen. Damit ferner ein Vergleich der Fluoreszenz verschiedener Stoffe oder der Angaben verschiedener Beobachter bezüglich der Intensität der Spektren möglich ist, wird außerdem auf jeder Platte ein Standardspektrum unter gleichen Aufnahmebedingungen hergestellt, auf das die Intensität aller übrigen Spektren bezogen wird. Als Standardlösung dient Chininsulfat in m.-Schwefelsäure. — (Spectrochim. Acta **2**, 137 [1942].) (61)

Eine schnell orientierende Bestimmung des Schmelzpunktes ist nach den Erfahrungen von Glenn W. Stahl auf folgende Weise möglich: Etwa 2 mg der zu untersuchenden Substanz legt man auf die Quecksilberkugel eines gewöhnlichen Thermometers, das etwa 20 cm über eine 5–7 cm lange, nicht leuchtende Bunsenflamme waagrecht gehalten wird. Man senkt alle 10 s das Thermometer um ungefähr 2,5 cm und liest im Augenblick des Schmelzens die Temperatur ab. Das Verfahren ist ebenso zur Bestimmung von Mischschmelzpunkten geeignet. Die zur Bestimmung eines Schmelzpunktes notwendige Zeit beträgt weniger als 1 min. — (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **13**, 545 [1941].) (56)

Die Darstellung von 4-Alkyl-pyridinen gelingt nach J. P. Wibaut u. J. F. Arens durch Behandlung von Pyridin mit Carbonsäureanhydrid, Carbonsäure und Zinkstaub. Die Ausbeute fällt mit der Länge und dem Grade der Verzweigkeit der Alkylreste. Durch Verwendung von Caprylsäurechlorid an Stelle des Anhydrids wurde die Ausbeute an 4-Oktyl-pyridin etwas verbessert. Als Zwischenprodukte sollen bei der Reaktion N,N'-Diacyl-tetrahydrodipyridyle auftreten. — (Recueil Trav. chim. Pays-Bas. **60**, 119 [1941]; **61**, 59 [1942].) (54)

Der Nachweis der cis-Formen von Azoverbindungen mittels Diphenylketen wurde von A. H. Cook u. D. G. Jones beschrieben. Während die trans-Verbindungen erst bei erhöhter Temperatur sich mit diesem umsetzen, reagieren die cis-Formen schon bei Zimmertemperatur lebhaft. Cis- und trans-Azobenzol geben die gleiche Verbindung (F. 175°). Sie hat wahrscheinlich die Struktur eines Dimethylen-dimins, m- und p-Azo- Ph-N-N-Ph toluol reagieren entsprechend. Auch einige Azoverbindungen, deren cis-Isomere bislang nicht gefaßt worden sind (o-Azotoluol, Azonaphthaline), geben beim Bestrahlen ihrer Lösungen, wobei Umlagerung eintritt, in Gegenwart des Ketens leicht die Addukte. Die Reaktion versagt bei Substanzen, die noch andere mit Diphenylketen sich umsetzende Gruppen enthalten. — (J. chem. Soc. [London] **1941**, 184.) (30)

Die vergleichenden Versuche mit den Trägergasen Kr und H_2 wurden mit Benzol, Benzonitril und Aceton durchgeführt. Ein Vergleich der Photometerkurven mit einer von Austin und Black aus dem Spektrum der Tesla-Entladung gewonnenen Kurve zeigt, daß die Glimmentladung wesentlich mehr Einzelheiten liefert. Die Gegenüberstellung der Emissions- und Absorptionsspektren führt zu dem Ergebnis, daß bei der Absorption vornehmlich die Schwingungszustände des Elektronengrundzustandes, bei der Emission vor allem die Schwingungen des angeregten Zustandes auftreten. Die Bereiche der Emission und Absorption überdecken sich nur in einem kleinen Gebiet, von dem aus sich das Emissionsspektrum nach Rot bis zu einem Grenzkontinuum, das Absorptionsspektrum nach Violett ebenfalls bis zu einem Kontinuum erstreckt. Die Spektren von Aceton und Acetophenon lassen auf eine Bindungsverfestigung in angeregtem Zustande schließen.

Weiterhin wurden folgende Mono- und Diderivate des Benzols untersucht: Toluol, Äthylbenzol, normal-Propylbenzol, iso-Propylbenzol und para-, ortho-, meta-Xylol⁷⁾. Hier treten außer dem der Absorption entsprechenden Emissionsspektrum im Ultravioletten Emissionsspektren im Sichtbaren (blau und grün) auf. Aus den Spektren wird geschlossen, daß die Benzolderivate im Primärprozeß in den Substituenten und den angeregten Molekülkomplex C_6H_5 zerfallen. Dabei wird das System C_6H_5 in zwei verschiedenen Zuständen hinterlassen, die für das blaue und grüne Spektrum Anlaß geben. Für Toluol wird aus den spektroskopischen Messungen die Abtrennungsarbeit des CH_3 vom C_6H_5 im angeregten Elektronenzustand errechnet, die mit 57000 cal/mol größenordnungsmäßig mit den chemischen Ergebnissen übereinstimmt.

⁷⁾ H. Schüler u. A. Woeldike, Physik. Z. **43**, 17 [1942].

Die absoluten Mengen des beim Rauchen aufgenommenen Nicotins hängen nach Wenisch weniger von dem Nicotingehalt des Tabaks ab als von der Sorte (saure oder alkalische Gruppe, geschnitten oder ungeschnitten), beim Zigarettenrauchen (saure Tabake) hauptsächlich von der Art des Rauchens: Nimmt man von einer 65 mm langen, 1 g schweren Zigarette, die 1% Nicotin enthält, alle 20 s einen Zug, so nimmt man beim Mundrauchen insges. ~ 0,0002 g Nicotin auf, das aus der Mundhöhle nur langsam ins Blut tritt, beim Ausatmen des Rauches durch die Nase etwa doppelt soviel, bei mäßigen Inhalieren 0,0015 g, bei excessivem Inhalieren bis zu 0,003 g; davon werden $\frac{1}{3}$ in der Lunge abgeschieden und gehen direkt ins Blut, dessen Nicotin-Konzentration schon einige Sekunden nach dem 1. Zug 1:1 Mio. bis 1:2 Mio. beträgt und physiologisch wirken kann. Bei Zigarren (alkalische Tabake) schlägt sich das Nicotin zunächst im unverrauchten Teil nieder, und die Hauptmenge gelangt erst am Schluß in die Mundhöhle. Von einer mittelschweren 121 mm langen Zigarre wurden von den ersten 37 mm 0,0002 g Nicotin in der Mundhöhle abgelagert, von den zweiten 37 mm 0,0031 g; die aufgenommene Menge hängt von der Alkalität des Rauches und von der Stummellänge ab. — (Forsch. u. Fortschr. **18**, 77 [1942].) (57)

„Neocotonfarbstoffe“, eine neue Klasse von Farbstoffderivaten, gewinnen Gränacher, Brünnger u. Ackermann: o-Oxyazo- (auch Dis- und Polyazo-) Derivate von Naphthalin oder Benzol, die keine weitere reaktionsfähige Gruppe enthalten, werden in Pyridin mit Acylierungsmitteln, die eine löslich machende Gruppe enthalten (z. B. den Chloriden der 3-Mono- oder der 3,5-Disulfobenzoesäure) acyliert. Aus den entstehenden wasserlöslichen Derivaten der Farbstoffe, den sog. Neocotonfarbstoffen, kann man, nachdem man sie auf die verschiedensten Materialien gebracht hat, die wasserlöslich machende Gruppe mittels verd. Alkalien leicht abspalten, wobei die ursprünglichen Farbstoffpigmente auf der Faser regeneriert und fixiert werden. Im Gegensatz zu allen bisherigen Färbeverfahren wird hier also der Farbstoff nicht erst auf der Faser, sondern vorher synthetisiert, und die angewandten Farbstoffe sind unter sich unbegrenzt mischbar; sie sind besonders gut verwendbar in Kombination mit Küpenfarbstoffen. — (Helv. chim. Acta **24**, 140 [1941].) (59)

Aluminium auf nichtelektrolytischem Wege gewinnt O. Kruh, Wien, durch Erhitzen von Aluminiumoxyd mit Kohle oder Kohlenwasserstoffen, z. B. Acetylen, in einem Wasserstoffstrom als Schutzgas. Die abziehenden Gase, die den Aluminium-Dampf enthalten, werden an einer sich drehenden gekühlten Trommel vorbeigeführt, auf welcher sich das Aluminium zum großen Teil abscheidet. Der Rest wird zur Kondensation einer Schmelze von Kryolith o. ä. zugeleitet, deren Temperatur über dem Schmelzpunkt des Aluminiums liegt. — (Vereinigte Aluminium-Werke A.-G. in Lautawerk, D. R. P. **696392**, Kl. 40a, Gr. 50₀₁, vom 23. 8. 1934 ausg. 20. 9. 1940, bzw. **709830** vom 28. 6. 1938, ausg. 28. 8. 1941.) (49)

Staatliche Photofachschule ist der neue Name der Deutschen Photohändlerschule in Dresden, die auch fernerhin von Prof. Dr. Klughardt geleitet wird. Während bisher aber nur Photohändler ausgebildet wurden, sieht das neue Lehrprogramm auch die Ausbildung von Photofachleuten für Handel und Industrie vor. Studiendauer 1 oder 2 Semester. Die Prüfung am Ende des 1. Semesters berechtigt

zur Leitung einer Photohandlung, eine zusätzliche Handelskammer-Prüfung ist dann überflüssig. Erfolgreiche Absolventen des 2. Semesters sind berechtigt, die Berufsbezeichnung „Staatlich geprüfter Photofachmann“ zu führen. Die Semester beginnen im April und Oktober, die Dauer ist von 13 auf 20 Wochen mit je 48 Unterrichtsstunden erhöht. Die Schulräume befinden sich im *Taschenberg-Palais*. — (Photographische Ind. 40, 27 [1942].) (44)

Ein Amt zur Förderung der Wissenschaft in der Technik in Japan, das direkt dem Kabinett untersteht, wurde durch kaiserliche Verordnung in Tokio geschaffen. Es soll — unter besonderer Berücksichtigung der Luftfahrtwissenschaften — nationalpolitisch wichtige Arbeiten kennzeichnen, die technischen Wissenschaften mobilisieren und ihr Niveau heben, private Studienorgane

führen und unterstützen, Normung und Studium der in- und ausländischen Wissenschaft fördern. Präsident ist Baron *Inoue*, Autorität auf dem Gebiet der Metallkunde, früher Prof. a. d. Kaiserl. Universität Tokio, später Vizemarine- und Eisenbahnminister; Vizepräsident ist Dr. *Wada*, Direktor des Aeronaut. Inst. der Kaiserl. Universität Tokio. (42)

Den Emil v. Behring-Preis stiftete mit Unterstützung der Behring-Werke die Universität Marburg zum Gedächtnis des Begründers der Serum-Therapie, der dort 22 Jahre als Prof. der Hygiene tätig war. Der Preis soll alle 2 Jahre für besondere Leistungen auf den Gebieten der Medizin, Veterinär-Medizin oder Naturwissenschaften, insbesondere der Immunbiologie und Seuchenbekämpfung, verliehen werden und besteht in einer Medaille mit dem Bilde *Behrings* und 5000 RM. (38)

NEUE BÜCHER

Handbuch der Metallphysik. Herausgeg. v. G. Masing. Bd. 1. Der metallische Zustand der Materie, II. Teil. Von Wagner-Kuntze. 352 S., 135 Abb. Akadem. Verlagsges. Leipzig 1940. Pr. geh. RM. 37,-, geb. RM. 39,-.

Im 1. Teil (120 S.) gibt *C. Wagner* eingehend theoretische Grundlagen der Thermodynamik metallischer Mehrstoffsysteme. Die Darstellung ist sehr streng und allgemein, stellt besonders die Begriffe der Aktivität und Aktivitätskoeffizienten heraus sowie deren Ermittlung durch Dampfdruck- und EMK-Messungen. Eine eingehende Behandlung in der Literatur vorliegender Versuchsergebnisse bespricht und deutet die Zusammenhänge zwischen Aktivität, Bildungswärmen usw. sowie die Gleichgewichte zwischen flüssigen Legierungen und Schmelzen der Oxyde, Sulfide, Halogenide und Silicate. Besonderer Wert ist auch auf die Besprechung fehlgeordneter Mischphasen gelegt worden sowie deren unterschiedlichen Verhaltens gegenüber dem Verhalten von Mischphasen mit geordneter Atomverteilung.

Im 2. Teil (80 S.) bespricht *C. Wagner* sehr anschaulich chemische Reaktionen der Metalle (und Legierungen), vorwiegend den Mechanismus der Oxydation und Reaktion mit wässrigen Lösungen. Von den zahllosen diesbezüglichen Beobachtungen wertet er vorwiegend diejenigen, welche wissenschaftliche Fragestellungen im Sinne einer Grundlagenforschung fördern, ohne darauf zu verzichten, auf wichtige Nutzanwendungen für die technische Korrosionsforschung hinzuweisen. Die besonders für die Geschwindigkeit des Reaktionsablaufs maßgeblichen Diffusionsvorgänge werden eingehend behandelt. Reichliche Literaturhinweise zu beiden Artikeln ermöglichen ein leichtes Eindringen in die Originalliteratur.

Der 3. Teil des Buches (120 S.) von *W. Kuntze* über mechanische Eigenschaften metallischer Systeme vermittelt einen sehr schönen Eindruck vom Wesen und der Meßmethodik technologisch interessierender mechanischer Werkstoffeigenschaften. Es werden allgemeine Gesichtspunkte behandelt, auf Spezielles wird durch Literaturzitate verwiesen. Raum mangels halber kann auf die interessante, dem Chemiker jedoch etwas ferner liegende Darstellung nicht weiter eingegangen werden. *F. Laves*. [BB. 5.]

Die Methoden der organischen Chemie, IV. Bd. Spezieller Teil: Stickstoffhaltige Gruppen. Unter Mitwirkung von Fachgenossen herausgeg. von J. Houben, 3. Aufl., 1034 S., 12 Abb. G. Thieme, Leipzig 1941. Pr. geh. RM. 111,-, geb. RM. 114,-.

Zu den Handbüchern, die der Organiker neben dem „Beilstein“ am häufigsten benutzt, gehört zweifellos der „Houben“. Es ist daher sehr zu begrüßen, daß nach einer Pause von 17 Jahren endlich der vierte Band der 3. Auflage erscheint. Leider war es Prof. *Houben* nicht mehr vergönnt, die Neugestaltung seines Lebenswerkes noch selber zu vollenden: Kurz vor Beendigung des Abschnittes über die „Amino- und Iminogruppe“ mußte er die Arbeit daran für immer niederlegen.

Die Einteilung des neuen Bandes entspricht im wesentlichen der der vorhergehenden Auflage; nur die metallorganischen Verbindungen sind fortgelassen, um in einem eigenen 5. Bande zu erscheinen. Die Bearbeiter der einzelnen Abschnitte sind teilweise andere. So übernahm die „Cyangruppe“ (früher *K. Rosenmund*) und die „Nitrosogruppe“ (früher *J. Schmidt*) *F. Hitzler*, München, die „Tert. Amine und Ringbasen“ (früher *K. Rosenmund* u. *H. Harms*) *W. Fischer*, Berlin, und die „Diazverbindungen“ (früher *O. Gerngross*) *E. Pfankuch*. Die „Nitrogruppe“ und die „Amino- und Iminogruppe“ stammen wie vorher aus der Feder von *J. Houben* selbst, die „Aminosäuren“ bearbeitete wieder sein alter Mitarbeiter *E. Pfankuch*. An dem Charakter der Abschnitte hat sich wenig geändert, die Vermehrung der Seitenzahl um ein Drittel diente zur (recht vollständigen) Berücksichtigung der inzwischen hinzugekommenen neuen Methoden und Arbeitsvorschriften. Nach wie vor wird man sich daher vor Ausführung irgendeiner Reaktion im „Houben“ erschöpfenden Rat holen können.

Demgegenüber darf aber wohl der Wunsch geäußert werden, daß in Zukunft auch den theoretischen Fortschritten der Wissenschaft mehr Rechnung getragen wird und eindeutig überholte Formeln vermieden werden. Wenn es — um nur ein Beispiel herauszugreifen — auf S. 772 im Anschluß an die alte Ringformel der Betaine heißt: „Dieser geläufigen Auffassung der Konstitution der

Betaine steht die Annahme von *Pfeiffer* entgegen, der für diese Körper Dipolstruktur annimmt“, so ist der Standpunkt für 1922, nicht aber für 1941 gerechtfertigt¹⁾.

Für eine dringend notwendig erscheinende Neuauflage der ersten drei Bände wird es ferner sehr sorgfältiger Überlegung bedürfen, wie man ein weiteres Anschwellen des Umfanges (und damit des Preises) vermeiden können. Eine noch straffere Disposition, die Verringerung der Einzelbeispiele (der Ersatz von H durch NO₂ wird in 102 (!) mehr oder weniger ausführlichen Darstellungsvorschriften erläutert) sowie das Fortlassen sicher überholter Methoden wird sich dabei nicht vermeiden lassen. *R. Criegee*. [BB. 4.]

Grundaufgaben des Physikalischen Praktikums. Herausgeg. von C. Schaefer u. L. Bergmann, bearbeitet von W. Kliefoth. 218 S., 182 Abb. B. G. Teubner, Leipzig und Berlin 1942. Pr. geb. RM. 5,60.

Die Verfasser bringen in ihren „Grundaufgaben des Physikalischen Praktikums“ zu rd. 70 Versuchen aus allen Gebieten der Physik die theoretischen Grundlagen und praktischen Anleitungen zu deren Ausführung. Das Buch ist mit viel Verständnis für die Bedürfnisse der Anfänger und aller anderen Studierenden, die Physik als Beifach brauchen, geschrieben. Es ist erfreulich, daß trotz der Einfachheit der Darstellung auch Grundlegendes über Maßsysteme, Meßgenauigkeit und Fehlergrenzen gebracht wird.

Leider bringt diese Art von Hilfsbüchern den vollen Nutzen nur in Verbindung mit dem beschriebenen Praktikum, da die Auswahl der Versuche und die Art ihrer Bearbeitung örtlich sehr verschieden ist. So fehlen z. B. Versuche über Radioaktivität oder über Röntgenstrahlen, die wohl häufig in einem Anfängerpraktikum ausgeführt werden. *L. Eisenmann*. [BB. 19.]

Chemische Übungen für Mediziner. Von R. Klement. 2. verb. Aufl. 123 S. S. Hirzel, Leipzig 1941. Pr. geh. RM. 4,-.

Das Buch bringt die üblichen Versuche, die im Medizinerpraktikum durchgeführt werden. Die Anordnung des Lehrstoffes erfolgt nach den Gruppen des Periodischen Systems, wobei die Reihenfolge der einzelnen Gruppen aus „didaktischen Gründen“ geändert ist. So werden z. B. im 5. Abschnitt die Alkalien, die Erdalkalien aber erst im 14. Abschnitt behandelt. Die sonst bewährte Einteilung in Reaktionen der Säuren und Metalle ist ganz verlassen. Das hat zur Folge, daß dem Mediziner ein Zurechtfinden erschwert wird, ohne daß man einen Vorteil erkennen kann. Immerhin könnte man über die Stoffanordnung verschiedener Ansicht sein.

Weniger glücklich scheinen mir aber einige der im Text eingefügten, kleingedruckten theoretischen Erörterungen. Erfahrungsgemäß beschäftigt sich der Mediziner zum erstenmal im Chemischen Praktikum eingehender mit der Chemie. Eine Anleitung zu diesen Übungen sollte also die wichtigsten Probleme klar und einfach darstellen und vor allem einen Anreiz zum Studium von geeigneten Lehrbüchern geben. Vgl. aber z. B. das Kapitel über das Massenwirkungsgesetz (S. 25) oder die Besprechung von Pufferlösungen (S. 26) ohne eine Erklärung ihrer Wirkungsweise. Derartige Darstellungen sind geeignet, den denkenden Anteil der Mediziner zu verwirren und den nicht denkenden Anteil abzuschrecken. Auch vermißt man bei mehreren wichtigen Umsetzungen einen — wenn auch nur kurzen — Hinweis auf den Reaktionsmechanismus.

Dagegen entspricht der organische Teil den Anforderungen, die man an ein Praktikumsbuch stellen muß. *E. Dane*. [BB. 9.]

Justus von Liebig. Von R. Schenck. (Deutsches Museum, Abhandlungen und Berichte. 13. Jahrg. Heft 2.) 32 S., 9 Abb. VDI-Verlag G. m. b. H. Berlin 1941. Pr. geh. RM. 0,90.

Eine Vorlesung, die *Schenck* vor Nichtfachleuten in Marburg hielt, ist in dem schönen und billigen Heft des Deutschen Museums recht geeignet, auf weite Kreise günstig zu wirken. Sie führt in die Gedankenwelt *Liebigs* ein, in der er lebte und die in ihm lebte; sie zeichnet mit treffenden, scharfen Strichen allgemeinverständlich den zielstrebigsten Mann, der mit Wort und Tat als Forscher, Lehrer und Schriftsteller die Chemie als Wissenschaft zur höchsten Blüte brachte und der mit hinreißender Beredsamkeit ihren unermeßlichen Wert im wirtschaftlichen und kulturellen Leben der Menschen aufzeigte. *R. Winderlich*. [BB. 124.]

¹⁾ Weitere veraltete Formeln z. B. auf den Seiten 131 (SO₂), 152 (Anthracen), 314 (Azoxybenzol), 386 (p-Nitroso-anilin), 483 (Arabinose und Xylose), 666ff. (quart. Ammoniumverbindungen) usw.