

Auf der Suche nach einer möglichst natürlichen Erklärung solcher explosionsartigen Charakter tragenden Zersetzung wurden Versuche ausgeführt, deren Ergebnis darauf hindeutet, daß in der Gasphase über dem erhitzten Nitrat sich eine weitere, exotherm verlaufende Reaktion abspielen kann.

Das Gasgemisch nämlich aus dem abgespaltenen Ammoniak und den Stickoxyden, die sich aus der freiwerdenden Salpetersäure gebildet haben, ist sehr reaktionsfähig; unter Wärmeabgabe entstehen N_2 und H_2O . Da dieser Vorgang exotherm ist, so ist erklärlich, daß er auch bei Aufrechterhaltung einer bestimmten Temperatur zur spontanen Auslösung führen kann.

Leitet man in ein waagerecht gestelltes Reagensrohr Stickoxyde und Ammoniak ein, so tritt bei Annäherung einer Flamme Verpuffung dann ein, sobald ein Überschüß von Stickoxyden vorhanden ist. Es gelingt sogar, am Austrittsende der Zuleitungsröhrchen eine hellgelbe ruhig weiter brennende Flamme zu erzeugen. Ammoniak ist also in einer Atmosphäre von Stickoxyden brennbar.

Der folgende Versuch beweist, daß die Produkte der langsamen Zersetzung von Ammonnitrat ein explosives Gemisch bilden können.

In ein aus einem Kugelkühlerstück hergestelltes Zweikugelrohr wird in die eine Kugel ein Kristall Ammonnitrat gebracht und das Kugelende zugeschmolzen; das andere offene Ende der zweiten Kugel wird zu einer Spitze ausgezogen. Erhitzt man nunmehr den Kristall zum Schmelzen, so treten mit Lackuspapier deutlich nachweisbare Mengen NH_3 aus der Spitze aus, allmählich füllt sich die zweite Kugel mit grauem Nebel, der einen feinen Beschlag an der Innenwandung bildet. Bei Erhitzen der zweiten Kugel zerstellt er sich unter Bildung brauner Stickoxyde. Wiederholt man nunmehr die Erhitzung der ersten und zweiten Kugel kurz hintereinander, so entweichen aus der Spitze des ausgezogenen Röhrchens graue Nebel mit braunen Stickoxyden untermischt. Wird dieses Gemisch mit einer Flamme berührt, so tritt Explosion ein, wobei meistens die zweite Glaskugel zerspringt, die erste mitsamt dem geschmolzenen Kristallrest erhalten bleibt.

Ähnliche Zersetzungerscheinungen von solch stürmischer Wirkung weist auch bei sehr hohen Temperaturen

Ammonnitrat nicht auf. Nur dann, wenn ein Kontaktstoff, wie Pt, die thermische Zersetzung unterstützt, gelingt es, Ammonnitrat zum Abbrennen unter Flammenscheinung zu bringen.

Zur Untersuchung der Selbstzersetzung der aus thermischer Dissoziation entstandenen Gase wurde eine kleine Menge Ammonnitrat in einem evakuierten Kolben sehr allmählich bis auf 269° erhitzt. Das gebildete Gas wurde durch Abpumpen in einer Quecksilber-Gasbürette gemessen. Es ergab sich, daß bis 200° die Zersetzung noch sehr ruhig verläuft, und selbst nach stundenlangem Erhitzen erst einige Prozent der Substanz in Gasform gebracht werden. Unter den Gasbestandteilen ist Ammoniak mit Hilfe von Lackmus nachweisbar, Sublimatbildung deutet darauf hin, daß auch saure Gasbestandteile auftreten. Über 200° verläuft die Reaktion schon rascher und wird bei mehr als 260° recht stürmisch. Nach Auftreten von Nebel erfolgt bei längerem Verweilen zwischen 260 und 269° Explosion. Ihr Eintritt erfolgte, nachdem in über 10 Stunden Erhitzungszeit bei Temperaturen über 150° 93,4% der Substanz zersetzt worden waren.

(Zur Berechnung der jeweils zersetzen Substanzmenge aus dem gebildeten Gasquantum diente die Zersetzungsgleichung:



da sowohl Ammoniak als auch Stickoxyd festgestellt worden waren. Hiernach entwickelt 1 Mol NH_4NO_3 3 Molvolumina Gas.)

Ein Katalysator war in der vorher mehrmals umkristallisierten Salzprobe nicht vorhanden, und gegen örtliche Überhitzung war das Zersetzungsgefäß durch ein Heizbad von Paraffin geschützt. Die Explosion konnte also nur durch plötzlich stark gestiegerte Selbstzersetzung des ursprünglichen Gasgemisches erfolgt sein.

Für die Praxis folgt daraus, daß das Einschmelzen von Ammonnitrat in geschlossenen Verdampfern durchaus ungefährlich ist, wenn diese mit genügend weiten Abzugsrohren für die Brüden zur raschen Abführung der entstehenden Gase und mit einem Vorratsgefäß zum schnellen und vollständigen Ablassen der Schmelze versehen sind.

[A. 3.]

Analytisch-technische Untersuchungen

Bestimmung der Oxydierbarkeit von natürlichem Wasser und von Abwasser.

Von Dr. HELLMUTH STAMM,

Chemisches Institut der Universität Halle.

(Eingeg. 4. Dezember 1934.)

Für die Beurteilung von Trink- und Brauchwasser sowie auch von städtischen und zahlreichen gewerblichen Abwässern ist die Feststellung ihrer Oxydierbarkeit*) von großer Bedeutung. Das betreffende Wasser wird zu diesem Zwecke (gewöhnlich bei Siedehitze) mit überschüssigem Permanganat in schwefelsaurem Medium (*Kubel-Tiemann*) oder in alkalischem Medium (*Schulze-Trommsdorff*) behandelt, und der Permanganatüberschuß wird dann mit Oxalsäure oder auch jodometrisch zurückgemessen. Die Fachleute sind geteilter Ansicht darüber, welche der beiden Oxydationsmethoden den Vorzug verdient¹⁾?).

Die erstere dürfte in Deutschland bei weitem die gebräuchlichste sein. Nun sind bekanntlich vergleichbare Ergebnisse hierbei „nur zu erhalten, wenn stets die nämlichen Ver-

suchsbedingungen (Temperatur, Einwirkungsdauer, Menge der Flüssigkeit, Konzentration der Lösungen) peinlich genau eingehalten werden“³⁾). So schreibt *H. Bach*, dem wir eine sehr zweckmäßige Modifikation der *Kubelschen* Methode verdanken⁴⁾, die Benutzung einer Stoppuhr zur genauen Regelung der Einwirkungsdauer vor, ferner die Verwendung eines Eihängekühlers, um die Flüssigkeitsmenge konstant halten und nach der Tropfgeschwindigkeit des Kondenswassers die Temperatur regulieren zu können. Daß die Ergebnisse sowohl der *Kubelschen* wie auch der *Schulzeschen* Bestimmung so stark von den Versuchsbedingungen abhängen, liegt zu einem kleinen Teile daran, daß siedende Permanganatlösungen, besonders bei Gegenwart von MnO_2 , eine Selbstzersetzung erleiden⁵⁾, hauptsächlich aber daran, daß die Oxydation schwer oxydierbarer organischer Substanzen innerhalb der vorgeschriebenen

*) Abgekürzte Ausdrucksweise, gemeint ist selbstverständlich die Oxydierbarkeit organischer Substanzen im Wasser.

¹⁾ L. W. Winkler, Z. analyt. Chem. 41, 419 [1902]; 53, 561 [1914]. Vgl. auch *Lunge-Berl.*, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, Bd. I, 498 (IV. Aufl.).

²⁾ H. Bach, Gesundheitsing. 53, 512 [1930].

³⁾ Ohlmüller-Spitta, Untersuchung u. Beurteilung d. Wass. u. d. Abwass., 4. Aufl., 109. Vgl. auch A. Kaeß, Arch. Hyg. Bakteriol. 107, 42 [1931].

⁴⁾ I. c.; vgl. auch Tillmans, Chem. Unters. v. Wass. u. Abwass., 2. Aufl., 163.

⁵⁾ I. M. Kolthoff, Die Maßanalyse, 2. Aufl., II, 294.

Kochzeit (meist 10 min) nicht vollständig ist. Es ist insofern sicher von Vorteil, wenn man, wie gelegentlich vorgeschlagen worden ist⁸⁾, die Untersuchungsproben, statt sie zu erhitzen, lieber 24 h bei Zimmertemperatur stehen läßt, damit die Oxydation zu Ende verläuft. Dieser Vorteil steht aber die außerordentlich lange Versuchsdauer als Nachteil gegenüber, wodurch das Verfahren etwa für die laufende Betriebskontrolle einer Abwasserreinigungsanlage ungeeignet wird. Erwähnt sei noch, daß bei der Kubelschen Methode die Gegenwart von Nitrit⁹⁾ und bis zu einem gewissen Grade auch von Chlorid⁹⁾ stört.

Die Methode zur Bestimmung der Oxydierbarkeit von Wässern mit Permanganat, die hier beschrieben werden soll, arbeitet bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Oxydationszeit von wenigen Minuten, ist oberhalb eines Minimums weitgehend unabhängig von der Einwirkungsdauer, ist ferner unabhängig von der Menge der Flüssigkeit und der Konzentration der Lösungen und wird nicht gestört durch beliebige Mengen von Nitrit und Chlorid; sie eignet sich im Gegensatz zu den älteren Methoden dazu, die Oxydierbarkeitsbestimmung am Orte der Probenahme rasch und einfach durchzuführen, was nach H. Bach¹⁰⁾ gelegentlich wünschenswert ist. Es handelt sich um eine Anwendung eines neuen Verfahrens für Titrationen mit alkalischer Permanganatlösung, über das ich vor kurzem ausführlich berichtet habe¹⁰⁾, und das darauf beruht, daß man zur Oxydation nur den ersten, sehr rasch verlaufenden Teil des Permanganatabbaues, nämlich den Übergang in Manganat, ausnutzt, und daß man das Manganation vor weiterer Reduktion durch Fällung als schwerlösliches Bariummanganat schützen kann.

Folgende Reagenzien sind notwendig:

1a. 0,1-molare Permanganatlösung (15,803 g KMnO_4 im Liter). Sie wird auf $\frac{1}{2}$ Oxalsäure in schwefelsaurer Lösung eingestellt; eine gegenüber Oxalsäure $\frac{1}{2}$ Permanganatlösung ist für unsern Gebrauch $\frac{1}{10}$ ¹¹⁾.

1b. 0,01-molare Permanganatlösung. Einstellung mit $\frac{1}{20}$ Oxalsäure.

2. Natriumhydroxyd (reinst, e Natrio) in Plätzchenform oder in etwa 20%iger Lösung.

3. Bariumchlorid (reinst), kristallisiert und fein zerrieben, oder in konzentrierter wässriger Lösung (30 g $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{aq}$ in 100 cm³ Lösung).

4. Nickelnitratlösung (1 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{aq}$ in 100 cm³ Wasser).

5a. $\frac{1}{10}$ Natriumformiatlösung (3,400 g HCOONa im Liter). Diese wird auf die Permanganatlösung 1a eingestellt. Zu diesem Zwecke löst man in einer Vorlage (Erlenmeyer- oder Kant-Kolben von etwa 300 cm³ Inhalt) 5 g Bariumchlorid und 20–25 Plätzchen (= 3–3,5 g) NaOH nacheinander in etwa 100 cm³ destilliertem Wasser¹²⁾ und pipettiert zu dieser Lösung, nachdem sie wieder erkaltet ist, 20 cm³ Permanganatlösung 1a. Mit der Natriumformiatlösung, die sich in der Bürette befindet, titriert man dann¹³⁾ die rote Lösung bei Zimmertemperatur auf farblos, wobei das entstehende MnO_4^- als dunkelgrünes Bariummanganat ausfällt. Es ist wichtig, daß man, wenn etwa die Hälfte des Permanganates verbraucht ist, weitere Formiatlösung nur langsam (2–3 Tropfen pro s) zugibt; außerdem muß während des Formiatzusatzes ständig gut umgeschwenkt

⁸⁾ Winkler, Z. analyt. Chem. 58, 561 [1914]. Kolthoff, Pharmac. Weekbl. 54, 547; Chem. Ztrbl. 1917, II, 425.

⁹⁾ H. Noll, diese Ztschr. 24, 1509 [1911]; ferner die zit. Handbücher.

¹⁰⁾ H. Bach, Z. analyt. Chem. 89, 439 [1932].

¹¹⁾ Gesundheitsring. 58, 513 [1930].

¹²⁾ Diese Ztschr. 47, 791 [1934].

¹³⁾ Ebenda 793 links.

¹⁴⁾ Oder man mischt die entsprechenden Mengen BaCl_2 -Lösung und Natronlauge mit so viel Wasser, daß das Gesamtvolume etwa 100 cm³ beträgt.

¹⁵⁾ Wegen der Einzelheiten vgl. auch Stamm, I. c. 793 links.

werden. Wenn etwa $\frac{9}{10}$ des ursprünglich in der Vorlage vorhandenen MnO_4^- reduziert sind, wird die Farbe der Lösung sichtlich heller. Jetzt gibt man 15–20 Tropfen Nickelnitratlösung (4) dazu, um die Reaktion zu beschleunigen. Sodann wird vorsichtig mit Formiat weiter titriert, bis die Permanganatfarbe verschwindet. Sollte die Entfärbung nicht durch 2 cm³ Formiat (vom Nickelzusatz ab gerechnet) erreicht sein, so gibt man erneut 5–10 Tropfen Nickelnitratlösung zu, da das zuerst zugesetzte Ni dann seine katalytische Wirksamkeit verloren hat.

5b. $\frac{1}{100}$ Formiatlösung. Sie wird auf $\frac{1}{100}$ Permanganat (1b) eingestellt, wobei genau so zu verfahren ist, wie unter 5a angegeben ist; insbesondere ist ebensoviel Wasser, BaCl_2 , NaOH und Nickellösung zu verwenden wie bei 5a. Der Titer beider Formiatlösungen wird langsam kleiner; er ist deshalb am besten täglich zu kontrollieren¹⁴⁾.

Zur Bestimmung der Oxydierbarkeit eines Wassers ermittelt man zunächst die zur Titration geeignete Menge davon. Man bringt 100 cm³ des Wassers in die Vorlage und löst darin etwa 5 g Bariumchlorid und 20–25 Plätzchen NaOH (oder gibt die entsprechenden Mengen BaCl_2 -Lösung und Natronlauge hinzu). Beim Auflösen von NaOH-Plätzchen ist durch Umschwenken dafür zu sorgen, daß sich die Flüssigkeit nicht lokal erhitzt, damit keine flüchtigen Stoffe verlorengehen. Zu der Lösung pipettiert man nun 20 cm³ $\frac{1}{10}$ Permanganat (1a). Das Gemisch bleibt jetzt etwa 10 min lang stehen, wobei man gelegentlich umschwenkt. Nun titriert man mit Formiat den Permanganatüberschuß zurück wie bei 5a. Die durch die oxydierbaren Stoffe des Wassers verbrauchte MnO_4^- -Menge soll 7–8 cm³ nicht übersteigen, da bis zum Schluß der Oxydation ein großer MnO_4^- -Überschuß vorhanden sein muß; gegebenenfalls ist für die eigentliche Titration eine entsprechend kleinere Menge von dem Wasser anzuwenden und durch Zusatz von reinem dest. Wasser auf ungefähr 100 cm³ Gesamtvolume zu verdünnen. Wenn andererseits die verbrauchte Permanganatmenge weniger als 2 cm³ beträgt, so wird der Einfluß des möglichen Ablesefehlers zu groß; man arbeitet dann bei der Titration mit 0,01-molarer Permanganatlösung und $\frac{1}{100}$ Formiatlösung. Die Oxydation wird übrigens meist in weniger als 10 min beendet sein. Als Beweis dafür, daß alle oxydierbaren Stoffe erfaßt sind, kann man es ansehen, wenn man bei Titrationen mit verschiedener Oxydationszeit (z. B. 5, 10, 15 min) den gleichen Wert findet. Als Endprodukt der Oxydation organischer Substanzen erhält man bei meinem Verfahren neben CO_2 und H_2O vor allem Oxalsäure. Sollte es notwendig erscheinen, auch diese noch (in saurem Medium) zu oxydieren, so kann man arbeiten, wie ich es früher bei Aceton beschrieben habe¹⁵⁾. Ob mein Titrationsverfahren sich für alle Arten von Wasser und Abwasser eignet, wird die Praxis zeigen. Über die Oxydierbarkeit von reinen organischen Substanzen nach meiner Methode sind Untersuchungen im Gange¹⁶⁾, die auch zu dieser Frage einen Beitrag liefern sollen.

Versuche.

Das Titrationsverfahren wurde an Saalewasser erprobt, das an einer Stelle entnommen war, wo mit einer Verunreinigung durch häusliche und verschiedene gewerbliche Abwässer gerechnet werden kann. Der Vergleich verschiedener Verfahren zur Oxydierbarkeitsbestimmung ergab folgendes: Für ein Liter einer und derselben Saalewasserprobe wurde ein Sauerstoffverbrauch gefunden von 1. 25,9 mg nach Kubel, 2. 31,3 mg nach Schulze, 3. 33,8 mg nach Bach¹⁷⁾ und 4. 37,4 mg nach Stamm. Eine an einem anderen Tage entnommene Saalewasserprobe verbrauchte nach Bach 23,4, nach Stamm 25,8 mg Sauerstoff. Jedes der angewandten Verfahren für sich gab in einer Reihe von Parallelbestimmungen gut übereinstimmende Resultate; daß die Ergebnisse der verschiedenen Methoden aber voneinander abweichen, ist eine ganz bekannte Erscheinung.

¹⁴⁾ Versuche darüber, ob sich die Formiatlösung stabilisieren oder durch ein anderes Reagens ersetzen läßt, sind im Gange.

¹⁵⁾ Stamm, I. c. 795.

¹⁶⁾ Diese Versuche haben gleichzeitig präparative Ziele.

¹⁷⁾ Ausführung der Bestimmungen 1–3 nach Tillmans, I. c. 25 ff. u. 163.

nung. Die nach meiner Vorschrift erhaltenen Werte waren in den erwähnten Fällen die höchsten. Bei einer dritten Saalewasserprobe wurde die Oxydierbarkeit nach *Bach* größer gefunden als nach meiner Methode; dies kann immer der Fall sein, wenn das Wasser beispielsweise einen besonders hohen Chloridgehalt hat, oder wenn Nitrit vorhanden ist.

Eine Reihe von Versuchen über die etwaige Abhängigkeit der Titrationsergebnisse von der Oxydationszeit ergab (für eine und dieselbe Probe natürlich) praktisch gleiche Formiatverbrauchsmengen zwischen 17,68 und 17,71 cm³, wenn die Zeit zwischen dem Permanganatzusatz und dem Beginn der Rücktitration zwischen 1 min und 25 min wechselte¹⁸⁾. Das bedeutet, daß im vorliegenden Falle die Oxydation bereits in 1 min beendet war. So kurze Oxydationszeiten wurden aber

¹⁸⁾ Längere Oxydationszeiten wurden nicht ausprobiert.

nur erreicht, wenn die ursprünglich vorhandene Gesamtmenge an Permanganat mindestens etwa das Dreifache der dann für die Oxydation verbrauchten Menge betrug.

Daß die Reduktionswerte von dem für die Titration angewandten Abwasservolumen unabhängig sind, erwies sich, als von einer Saalewasserprobe 50, 100 und 150 cm³ titriert wurden: die für 50 und 150 cm³ gefundenen Resultate stimmten mit denen, die nach dem Ergebnis für die Titration mit 100 cm³ berechnet waren, bestens überein. Auch die Konzentration der verwendeten Lösungen spielt, soweit ich feststellen konnte, keine Rolle. Ein Saalewasser, das bei der Titration mit $\frac{1}{10}$ Lösungen 20,2 mg O₂ pro Liter verbrauchte, wurde mit reinem (reduktionsmittelfreiem) dest. Wasser auf das Fünffache verdünnt und nun mit 0,01-molarer Permanganat- und $\frac{1}{100}$ Formiatlösung titriert; hierbei betrug der Sauerstoffverbrauch (für das unverdünnte Saalewasser) 20,3 mg/l. [A. 12.]

ZUSCHRIFTEN

Die Bestimmung der Verdaulichkeit des Proteins in Blutmehl und fettreichen Fischmehlen¹⁾.

Richtigstellung einer Mitteilung von H. Wewers:

Der Verfasser ändert in seiner neuen Vorschrift die Einwaage von 2 g Substanz auf 1 g ab, weil er in Blutmehl und fettreichen Fischmehlen eine zu geringe Verdaulichkeit des Proteins und eine ungenügende Übereinstimmung der Paralleluntersuchung festgestellt hat. Die jetzt gültige Vorschrift von *K. Wedemeyer* (Landwirtsch. Versuchsstat. 51, 374 [1899]) hat trotz einer mehr als 30jährigen Anwendung niemals zu Schwierigkeiten geführt. Sie ist an der durch den Tierversuch festgestellten Verdaulichkeit geeicht. Der „wahre“ Wert der Verdaulichkeit ist also nur der im Tierversuch festgestellte und nicht ein möglichst hoher Wert. Daher ist die vorgeschlagene Änderung dieser Vorschrift unannehmbar, da sie eine höhere Verdaulichkeit ergeben würde als tatsächlich im Tierversuch festgestellt wird. Mit dem gleichen Recht könnte ein anderer die Einwaage auf 0,5 g herabsetzen, nur um eine möglichst 100%ige Verdaulichkeit zu erhalten. Eine Änderung des Verfahrens von *K. Wedemeyer* ist daher unstatthaft, und es verlieren die Verdaulichkeitszahlen durch willkürliche Änderungen dieser Vorschrift jeden praktischen Wert.

Dem Fachmann ist seit langem bekannt, daß Blutmehl beim Trocknen meist stark in der Verdaulichkeit leidet. Daher ist auch das Problem, Blut ohne weiteres in ein trockenes, hochverdauliches und dabei wirklich billiges Kraftfutter zu verwandeln, bisher nicht befriedigend gelöst.

Im übrigen muß an dieser Stelle auf die einschlägige Literatur verwiesen werden.

Dr. G. Hager, Direktor der Versuchsstation Bonn, Vorsitzender der Fachgruppe für Futtermitteluntersuchungen beim Verband landw. Untersuchungsanstalten.

Erwiderung.

Nur für Blutmehl wollte ich die Einwaage von 2 g auf 1 g ernäßigt haben, nicht etwa für fettreiche Fischmehle oder gar andere Futtermittel.

Bei fettreichen Fischmehlen wird die Verdaulichkeit des Proteins durch einen sehr hohen Gehalt an Fett nachteilig beeinflußt. Dieses wird deshalb zweckmäßig vorher teilweise entfernt.

¹⁾ Diese Ztschr. 47, 822 [1934].

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Chemische Gesellschaft zu Göttingen.

208. Sitzung am 26. Januar 1935.

Lettré: „Photochemie und Schmidtsche Doppelbindungsregel“

Die von *O. Schmidt* aufgestellte Doppelbindungsregel besagt, daß in einer Substanz die einer Doppelbindung oder einem Phenylrest benachbarte C—C Bindung gestärkt, die nächste geschwächt ist. In der Photochemie finden sich einige

Beim Blutmehl (bei anderen Futtermitteln haben wir diese Beobachtung nicht gemacht) hindert, wie schon früher gesagt, die zu reichliche Peptonbildung den Verdauungsprozeß. Es ist bekannt, daß chemische Untersuchungsmethoden nicht die gleichen Resultate liefern wie der Tierversuch. Es ist einleuchtend, daß nur eine Untersuchungsmethode Sinn hat, die übereinstimmende, d. h. eben „richtige“, Resultate ergibt.

Irrig ist die Ansicht von Dr. *Hager*, man könnte durch eine noch geringere Einwaage als 1 g (er sagt 0,5 g), eine noch höhere, ja 100%ige Verdaulichkeit erreichen; das trifft nach unseren Versuchen nicht zu. Dr. *Hager* bestreitet nicht, daß zu viel Peptone die Verdauung aufhalten, andererseits ist doch gewiß, daß die die Verdauung hindernden Peptone den Magen früher verlassen, als die noch nicht verdauten, aber verdaulichen Eiweißstoffe, welche durch die stets sich erneuernde Magensekretion so weit wie möglich verdaut werden. Hierin dürfte eine weitere Stützung für unsere Auffassung liegen, die Einwaage für Blutmehl auf 1 g herabzusetzen. *H. Wewers*.

Schlußbemerkung.

Die Bestimmung der Verdaulichkeit irgend eines Futtermittels mit Hilfe von Laboratoriumsmethoden hat nur dann einen Sinn und Zweck, wenn die Verfahren am Tierversuch geeicht sind. Das ist aber nur bei der Vorschrift von *K. Wedemeyer* der Fall. Deshalb darf diese nicht willkürlich geändert werden.

G. Hager.

Lichtabsorption und chemische Konstitution.

Die Abhandlung in dieser Zeitschrift 47, 657 [1934]¹⁾ soll die Überschrift tragen: „Lichtabsorption und chemische Konstitution von *K. W. Haussner* und *A. Smakula* (Kaiser Wilhelm-Institut für medizinische Forschung, Heidelberg, Institut für Physik), vorgetragen von *A. Smakula* (z. Z. am I. Physikalischen Institut der Universität Göttingen).“ Mit Ausnahme des Abschnittes über Polystyrole sind alle Absorptionsspektren in Heidelberg gemessen worden, wo ich als Assistent von Herrn Prof. *K. W. Haussner* mit der Ausführung der Untersuchungen beauftragt war¹⁾. Diese Untersuchungen habe ich in der Zeit von September 1930 bis März 1932 durchgeführt. Die Präparate waren Herrn Prof. *K. W. Haussner* vom Institut für Chemie zur Verfügung gestellt worden.

Jena, 14. Januar 1935.

Dr. *A. Smakula*.

¹⁾ Bei den zeitraubenden Messungen war mir der Technische Gehilfe, Herr *A. Schröder*, behilflich, der mir in dieser Zeit zur Verfügung stand.

Beispiele, die sich unter diese Regel einordnen lassen. So zerfallen z. B. gesättigte Aldehyde in CO und Kohlenwasserstoff, α , β -ungesättigte polymerisieren sich. Benzophenon und Desoxybenzoin sind in indifferenten Medien photostabil, Dibenzylketon zerfällt in CO, Toluol und eine Verbindung $C_{10}H_{18}O_2$. Zimtsäure wird teilweise decarboxyliert, während α -Phenylzimtsäure in Stilben und CO₂ zerfällt. Bei der photochemischen Bildung des Vitamin D aus Ergosterin findet Spaltung einer C—C-Bindung statt. Die C—C-Bindung zwischen C₉ und C₁₀ im Ergosterin ist nach der Schmidtschen Regel die