

A. Pongratz, S. Süß u. K. Scholtis: *Zur Thermochemie der Benzidin-Umlagerung*. (Vorgetr. von A. Pongratz.)

Es werden die Umlagerungswärmen von Hydrazobenzol und N-Monoacetylhydrazobenzol gemessen. Der auf die Neutralisation des Benzidins bzw. N-Acetylbenzidins entfallende Wärmeanteil wird gesondert bestimmt. Zusammen mit den noch unveröffentlichten neuesten Messungen der Verbrennungswärmen des Benzidins und Hydrazobenzols von W. A. Roth wird gefolgert, daß (die nicht direkt bestimmbare) Salzbildungs- und Lösungswärme des Hydrazobenzols negativ ist. Die Umwandlungswärmen sind von der Größenordnung 50 kcal/Mol.

Münchener Chemische Gesellschaft.

522. Sitzung am 25. November 1943.

Vorsitzender: F. Klages.

Prof. Dr. W. Franke, Würzburg: *Zur Kenntnis einiger Oxydationsenzyme (Oxalo- und Glucosedehydrase)*.

Für die Oxydation der Oxalsäure zu CO_2 und der Glucose zu Gluconsäure existieren je 2 Enzyme, von denen das eine direkt mit O_2 reagiert (Aerodehydrase oder Oxhydrase), das andere nicht mit O_2 , jedoch mit H-Acceptoren wie Chinon und chinoiden Farbstoffen zu reagieren vermag (Anaerodehydrase). Der erstere Typus wurde in einer Reihe von Arbeiten näher untersucht.

Die Oxalo-aerodehydrase kommt wiederum in 2 Formen vor, 1. als leicht abtrennbares Lyo-enzym in Laubmoosen, das aus 200fache angereichert werden konnte, und 2. als praktisch nicht von der Zelle lösbares Desmo-enzym in höheren Pflanzen (Sauerampfer, Sauerklee, Rhabarber usw.). Unterschiede zwischen beiden Formen bestehen auch im p_H -Optimum (3 bzw. 6–7), im Substrat-Optimum ($m/100$ bzw. m/s) und in der Thermostabilität („Tötungstemp.“ nach v. Euler 92–98° bzw. 61°). Die Oxal-oxhydrase scheint das thermostabilste Oxydationsferment mit dem niedrigsten p_H -Optimum zu sein, das wir kennen. Übereinstimmung zwischen Kryptogamen- und Phanerogamenferment herrscht andererseits in allen wesentlichen Punkten des Reaktionsmechanismus. So gilt in beiden Fällen das Reaktionsschema: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$. Trotz der ausgesprochenen Dehydrierungsfunktion ließ sich O_2 nicht durch andere Acceptoren ersetzen, was nur z. T. durch eine Hemmungswirkung der letzteren erklärt werden konnte. Möglicherweise trägt ein hohes Redoxpotential der noch unbekannten prosthetischen Gruppe die

Schuld. Oxalo-aerodehydrase verschiedener Herkunft ist unempfindlich gegen HCN , H_2S , NaN_3 , also vermutlich kein Schwermetallferment. Starke Hemmungseffekte sind dagegen festzustellen bei Zusatz typischer „Antioxygene“ oder Kettenreaktionsinhibitoren. Die vergleichbare Hemmung der Oxydation von enzymatisch und chemisch (z. B. mit KMnO_4 nach Oberhauser u. Mitarb. 1928/29) aktivierter Oxalsäure u. a. durch Jod, Diphenylamin, Polyphenole spricht für die sonst seltene Beteiligung eines Kettenmechanismus an einer Enzymreaktion.

Das von D. Müller (1928) als „Glucose-oxydase“ bezeichnete Ferment aus Schimmelpilzen (*Asp. niger* und *Pen. glaucum*) hat sich bei genauerer Untersuchung gleichfalls als echte Dehydrase erwiesen. Unter geeigneten Bedingungen — Vergiftung der unreinigenden Katalase durch H_2S oder NaN_3 , welche die Dehydrase nicht hemmen — läßt sich H_2O_2 annähernd quantitativ erfassen. Im Gegensatz zur Oxalo-dehydrase reagiert das glucosäurebildende Ferment außer mit O_2 auch mit Chinon und — sehr viel langsamer — mit chinoiden Farbstoffen hohen Redoxpotentials (E_0 bei $p_H 7 > -40$ mV). Neuere Angaben von D. Müller (1940/41), wonach in *Asp. niger* und *Pen. glaucum* außer einer mit O_2 reagierenden Oxhydrase noch eine besondere Anaerodehydrase vorkomme, ließen sich nicht bestätigen, ebensowenig der Befund Oguras (1939) über das isolierte Vorkommen einer Glucose-anaerodehydrase in *Asp. oryzae*; auch in diesen Organismen findet sich nur die bekannte Glucose-aerodehydrase von den oben beschriebenen Eigenschaften, wenn auch in sehr geringer Aktivität. Bei allen bisher untersuchten Enzympräparaten aus Schimmelpilzen gehen O_2 - und Chinon-Aktivität einander parallel. Eine bis zu 600fache Anreicherung des Ferments aus *Asp. niger* und *Pen. glaucum* ist gelungen. Da sich bei reineren Präparaten exakte Proportionalität zwischen Aktivität (Q_{O_2}) und Flavine-Gehalt zeigte, gehört die Glucose-oxhydrase offenbar zu den „gelben Fermenten“ im Sinne Warburgs. Ähnlich wie das kürzlich von Raistrick (1942) aus *Pen. notatum* isolierte Notatin zeigen auch Glucose-dehydrase-Präparate aus *Asp. niger* und *Pen. glaucum* in Gegenwart von Glucose beträchtliche bakteriostatische Wirkung gegenüber *Staph. aureus*, vermutlich auf Grund der H_2O_2 -Bildung, wobei die Größe des Effekts der enzymatischen Aktivität parallel geht. Ein Versuch, durch selektive Katalase-Hemmung mit $m/1000$ NaN_3 die bakteriostatische Wirkung zu steigern, scheiterte an der starken wachstumshemmenden Wirkung des NaN_3 . Weitere Versuche zur Reinigung der Glucose-oxydase sowohl aus den bisherigen Enzymquellen als auch aus *Pen. notatum* sind im Zusammenhang mit der Prüfung des bakteriostatischen Effekts im Gange.

RUNDSCHAU

Zur Schnellbestimmung oberflächenaktiver Stoffe durch polarographische Adsorptionsanalyse entwickeln Stackelberg u. Mitarb. ein Verfahren. Es beruht darauf, daß ein Zusatz von oberflächenaktiven Stoffen („Dämpfern“) das Maximum im Polarogramm erniedrigt und das Abbruchpotential zu positiveren Potentialen verschiebt, u. zw. in Abhängigkeit von der Dämpferkonzentration. Das Abbruchpotential läßt sich in einer entsprechend konstruierten Apparatur ohne photographische Registrierung durch einfaches Ablesen ermitteln. Aus der Abbruchspannung vor und nach dem Dämpferzusatz ist die Dämpferkonzentration auf $\sim +2\%$ bestimmbar. Liegt ein Gemisch mehrerer Dämpfer vor, so können diese natürlich nicht einzeln bestimmt werden. Die Methode ist besonders wertvoll für betriebsmäßige Bestimmungen von synthetischen Netzmitteln in Waschmitteln. — (Kolloid-Z. 105, 20 [1943].) (160)

Darstellung und Aufklärung der Zusammensetzung einer Anzahl neuer Rhodiumcarbonyl-Verbindungen gelingt Hieber u. Lagally. Sie weisen nach, daß der von Manchot u. König als $\text{Rh}_2\text{Cl}_2\text{O} \cdot 3\text{CO}$ aufgefaßte Stoff eine Verbindung mit elektrochemisch formal 4wertigem Rh ist, der die Formel $(\text{CO})_2\text{Rh}^{\text{I}}\text{Rh}(\text{CO})_2$ zuzuordnen sein dürfte. Auch die homologen Br- und J-Verbindungen werden erstmalig dargestellt, weiter die Carbonyle $\text{Rh}_2(\text{CO})_8$, $[\text{Rh}(\text{CO})_3]_x$ und $\text{Rh}_4(\text{CO})_{11}$. Ein Vergleich der Bildungstendenz, der Farbe, der thermischen Beständigkeit und anderer Eigenschaften dieser mit anderen Metallcarbonylen läßt Gesetzmäßigkeiten im System der Metallcarbonyle erkennen. Durch Hochdrucksynthese konnte auch $\text{RhH}(\text{CO})_4$ dargestellt und durch Ausfrieren isoliert werden (gelbe Kristalle; widerlicher Geruch). Damit wurde erstmalig die Kohlenoxyd-Wasserstoff-Verbindung eines Edelmetalles gefaßt und die Zusammensetzung gesichert. Strukturell liegt eine Verbindung mit abgeschlossener Edelgasschale vor, ein „Pseudo-Palladium-carbonyl“ mit Xenon-Struktur. — (Z. anorg. allg. Chem. 251, 96 [1943].) (142)

Acyl-Derivate der Hexachloroantimon(V)-säure behandelt F. Seel vom Standpunkt der Theorie wie des Experiments. Danach sind die schon bekannten Produkte $\text{CH}_3 \cdot \text{COCl} \cdot \text{SbCl}_6$ und $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COCl} \cdot \text{SbCl}_6$ Acyl-Salze der Formulierung $[\text{CH}_3 \cdot \text{CO}]^+ [\text{SbCl}_6]^-$ und $[\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO}]^+ [\text{SbCl}_6]^-$, die z. B.

in flüssigem SO_2 ebenso gut leiten wie $\text{K}[\text{SbCl}_6]$. Dagegen ist das Nitrosyl-Derivat NOSbCl_6 nicht mehr in weitgehendem Sinne als Salz anzusprechen. Die Thionyl-Verbindung $\text{SO}[\text{SbCl}_6]_2$ schließlich stellt einen sehr schwachen Elektrolyten dar. — (Z. anorg. allg. Chem. 252, 24 [1943].) (169)

Für die Herstellung, Reinigung, Verarbeitung und Analyse von Fällungen aus Lösungen unter Sauerstoff-Ausschluß werden einige neu entwickelte Apparaturen von S. Rühl und R. Fricke beschrieben. Ferner entwickelten W. Frick und R. Fricke eine Anordnung zur automatischen Verfolgung von Druckänderungen bei kinetischen Untersuchungen. Zu diesem Zweck ist in einen Schenkel eines Hg-Manometerrohres eine Anzahl von Chromnickel-Drähten verschiedener Länge eingeschmolzen. Diese sind mit einem elektrischen Stromkreis so verbunden, daß auf einem mit gleichmäßiger Geschwindigkeit vorbeilaufenden Papierband eine Marke verzeichnet wird, sobald das Quecksilber das Drahtende berührt. Gleichzeitig schaltet ein Vorwähler auf den nächsten Kontakt um. — (Z. anorg. allg. Chem. 251, 405, 422 [1943].) (166)

Über ein niederes Aluminiumfluorid berichten W. Klemm u. E. Voss. Demnach besitzt das flüchtige Subfluorid, das sich bei der Einwirkung von Al-Metall auf $(\text{AlF}_3)_x$ bildet, die Zusammensetzung $(\text{AlF})_x$, wobei über die Größe von x nichts Bestimmtes ausgesagt werden kann. Daneben tritt eine geringe Sublimation von AlF_3 selbst ein, die prozentual um so stärker in Erscheinung tritt, je niedriger die Temperatur ist. Bei der Kondensation zerfällt das Subfluorid wieder in Metall und Trifluorid. — (Z. anorg. allg. Chem. 251, 233 [1943].) (164)

Über den Einfluß der Atomabstände auf Art und Stärke von Cr—Cr-Bindungen berichten W. Rüdorff u. K. Stegemann. Die Verbindungen NaCrS_2 und KCrS_2 besitzen NaHF_2 -Struktur, der Cr—Cr-Abstand vergrößert sich in der Reihenfolge Cr_2S_3 , NaCrS_2 , KCrS_2 . Dem entspricht, daß die Cr—Cr-Atombindungen, die beim Cr_2S_3 im wesentlichen antiparallel sind, bei den Thiochromiten parallel werden und daß ihre Festigkeit von der Na- zur K-Verbindung zunimmt. Es entspricht dies der theoretischen Erwartung und der Erfahrung bei den Halogeniden¹⁾. — (Z. anorg. allg. Chem. 251, 376 [1943].) (165)

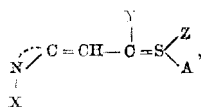
¹⁾ Vgl. z. B. W. Klemm, diese Ztschr. 58, 1 [1943].

Doppelverbindungen aus Natriumoxyd und zweiwertigen Oxyden der Manganiden-Elemente sind von G. Wollersdorf schon vor einigen Jahren in einer unter Leitung von E. Zintl durchgeführten Untersuchung dargestellt worden. Es wurden als Verbindungen höchsten Natriumoxyd-Gehaltes erhalten: Na_2CoO_3 , Na_2NiO_3 , Na_2CuO_3 und Na_2ZnO_3 . Weiterhin wurden Na_2O -ärmere Verbindungen erhalten, deren Zusammensetzung noch nicht endgültig gesichert ist. Auffällig an dem Ergebnis ist zweierlei: 1., daß sich überhaupt Verbindungen bilden, während das MgO trotz der ähnlichen Radienverhältnisse keine Doppelverbindung mit Na_2O bildet; 2., daß trotz der Ähnlichkeit der Ionenradien die Verbindungen so verschiedenartig zusammengesetzt sind. Vf. vermutet, daß an dem Aufbau der Doppelverbindungen nichtelektrostatische Kräfte wesentlich beteiligt sind. — (Z. anorg. allg. Chem. 252, 126 [1943].) (162)

Das raumchemische Verhalten der seltenen Erden in intermetallischen Verbindungen behandeln W. Klemm u. Mitarb. Demnach zeichnet sich das Cer nicht nur bei den Metallen selbst, sondern auch bei den intermetallischen Verbindungen durch ein besonders geringes Volumen aus, was mit der Bildung von Ce^{4+} -Ionen zusammenhängen dürfte. — Das Lanthan besitzt in intermetallischen Verbindungen ein Volumen, das nur unwesentlich kleiner ist als im Element selbst; ähnlich ist es bei den übrigen Lanthaniden, soweit von ihnen intermetallische Verbindungen dargestellt und raumchemisch untersucht sind. Dies ist damit zu erklären, daß die Lanthaniden als Elemente wegen der durch die d-Elektronen bewirkten Atombindungen verhältnismäßig engräumig sind. Bei der Legierung mit anderen Elementen werden diese Atombindungen weitgehend aufgehoben, so daß in Verbindung mit sehr unedlen Metallen sogar eine Dilatation auftreten kann. — Eine starke Kontraktion findet sich dagegen bei den Nickel- und Kobalt-Verbindungen der Lanthaniden. — (Z. anorg. allg. Chem. 252, 67 [1943].) (161)

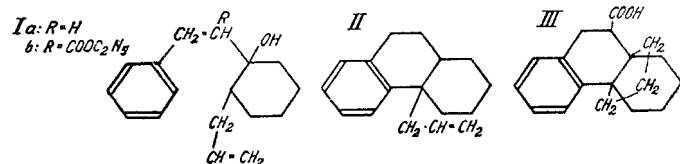
Ein Lanthanoxymolybdat mit Schichtengitter liegt nach L. G. Sillén und K. Lundborg im La_2MoO_6 vor. Das raumzentriert-tetragonale Gitter ist aus La_2O_3 - und MoO_4 -Schichten aufgebaut; die Struktur $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{MoO}_3$ ist völlig analog der $\text{Me}_2\text{O}_3 \cdot \text{X}$ -Struktur, wie sie sich etwa im CdBiO_4Br und $\text{LiBi}_2\text{O}_4\text{Cl}_2$ findet. An Stelle der Halogen-Atome (X) treten hier MoO_4 -Gruppen. — (Z. anorg. allg. Chem. 252, 2 [1943].) (168)

Neue Ausgangsstoffe zur Herstellung von Polymethin-Farbstoffen, die in der Kette substituiert sind, gewinnen P. De Smet u. W. Mees durch Einwirkung von Alkyl-, Aralkyl- oder Arylcarbonsäurehalogeniden auf Cyclammonium-Salze mit reaktionsfähigen Alkyl-Gruppen in Gegenwart einer sulfurierenden Substanz, z. B. P_2S_5 , in säurebindendem Medium, z. B. Pyridin. Die so hergestellten α -Thioketo- β -äthyliden-Verbindungen entsprechen dem allgemeinen Formelbild



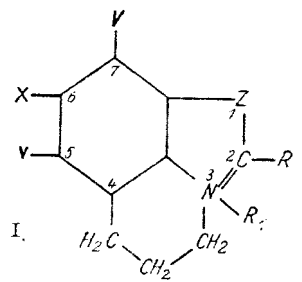
in dem N einen heterocyclischen Ring bedeutet, wie er in der Polymethin-Farbstoffchemie üblich ist; X, Y, Z bedeuten Alkyl usw., A einen Säurerest. Die Produkte sind dadurch ausgezeichnet, daß sie sich auch da umsetzen lassen, wo eine Umsetzung nach D. R. P. 670 505 nur schwer oder überhaupt nicht durchzuführen ist. — (Gevaert Photo-Products N. V., D. R. P. 740 773, Kl. 12p, Gr. 4, vom 8. 1. 1941, ausg. 5. 11. 1943.) (157)

Zur Synthese von angular substituierten Phenanthrenen, die als wahrscheinliche Abbauprodukte der Morphiumalkaloide von besonderem Interesse sind, findet R. Grewe erstmalig einen Weg. Aus 2-Allyl-cyclohexanon und $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{MgBr}$ entsteht Ia, das mit Phosphorsäure in II übergeht. II, Kp. 305° ,



liefert mit Ozon den um 1 C-Atom ärmeren Aldehyd. Es wird versucht, die II entsprechende Phenanthren-9-carbonsäure herzustellen: Aus $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{MgBr} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ und 2-Allyl-cyclohexanon wird mit Zn nach Reformatski die Verbindung Ib gewonnen, daraus mit Phosphorsäure u. a. ein Cyclisierungsprodukt, das eine ungesättigte Säure ist und ein 4-Ring-System enthält; F. 205° . Das chemische Verhalten spricht für die Konstitution III. — (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 76, 1072, 1076 [1943].) (159)

Quaternäre heterocyclische Ammonium-Salze (Formel I)



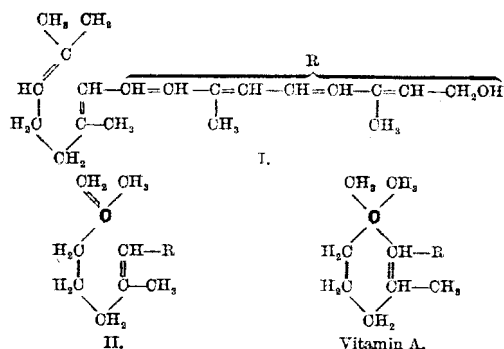
(V, X, Y = H, Aryl, Alkoxy oder Alkyl, Z = O oder S, R = Alkyl, R₁ = Halogen) bilden Ausgangsstoffe für Zwischenprodukte und Farbstoffe und sind besonders wertvoll für die Sensibilisierungstechnik. Man erhält sie nach G. Schwarz u. M. Schouwenaars in guter Ausbeute durch Einwirkung von aliphatischem oder substituiertem aliphatischen Säurehalogenid auf ein in 1-Stellung unsubstituiertes 1,2,3,4-Tetra-

hydro-8-oxy- bzw. 8-mercapto-chinolin. — (Gevaert Photo-products N. V., D. R. P. 741071, Kl. 12p, Gr. 3, vom 6. 3. 1941, ausg. 3. 11. 1943.) (156)

Umwandlung der Glucose bei alkalischer Reaktion.

Ein Überblick über die bisher vorliegenden Arbeiten ergibt für die Umwandlung der Glucose in alkalischer Lösung folgendes Bild: Die unter sehr milden Bedingungen schon einsetzende Glucose-Fructose-Umwandlung (Epimerisierung) kann zunächst, wie aus Versuchen mit D_2O von Bonhoeffer u. a. hervorgeht, nicht über eine gemeinsame Enol-Form erfolgen. Schon eine geringe Steigerung der Reaktionsintensität führt jedoch zu einer Änderung des Mechanismus, der jetzt sehr wahrscheinlich die gemeinsame Enol-Form einschließt. Bei weiterer Intensivierung der Reaktion tritt die Umwandlung der Glucose in Fructose in den Hintergrund zugunsten einer Säurebildung, die bis 2 Äquivalente Säure je Glucose erreichen kann. Die hierbei auch sehr deutlich werdende Farbstoffbildung geht zu Lasten eines nur geringen Bruchteils des eingesetzten Zuckers. Vf. finden, daß das analoge Verhalten von Glucose und Glycerinaldehyd die schon früher vermutete Rolle des letzteren als Zwischenprodukt der Säurebildung sehr wahrscheinlich werden läßt. Glucose zeigt in alkalischer Borsäure-Lösung einen für Glucose spezifischen Drehungsabfall, der mit Säuren rückgängig gemacht werden kann. — (O. Spengler u. F. Tödt, Z. Wirtschaftsgr. Zuckerind. 93, 188 [1943].) (171)

Dem Vitamin A₂, das in den Lebern von Süßwasserfischen neben dem Vitamin A (Xerophthol) vorkommt und höchstens $\frac{1}{10}$ Vitamin-A-Wirkung besitzt, kommen nach neuen Untersuchungen von Karrer u. Bretschner offene Formeln I und II zu.



Der Säugetierorganismus (Ratte) vermag augenscheinlich -- ähnlich wie bei dem bekannten Übergang des Citrals in das Cyclocitral in vitro -- eine Cyclisierung der offenen Kette I vorzunehmen und so einen Teil des Vitamins A₂ in das wahrscheinlich allein wirksame Vitamin A überzuführen. — (Helv. chim. Acta 26, 1758 [1943].) (178)

Die Vitamin-K-Wirksamkeit verschiedener Naphthochinon-Derivate kann nach Feststellungen von Dam nicht darauf zurückgeführt werden, daß Phthalsäure im Organismus aus diesen Verbindungen entsteht. Entgegen anderweitigen Befunden erwiesen sich sowohl saures Kaliumphthalat als auch Phthal-säurediäthylester im Hühnerversuch völlig unwirksam. — (Nature 152, 355 [1943].) (154)

Zur Nachahmung der Terra sigillata der Römer und der Schwarz-Rot-Malerei der Griechen beschreibt Th. Schumann ein Verfahren, bei dem das Tongefäß schon im ungebrannten Zustande eine mattglänzende Oberfläche erhält. Fe-haltiger Ton wird mit Wasser zu einem Brei angerührt, durch Zugabe von Holzaschenlauge dünnflüssig gemacht, mit einem Schutzkolloid (früher Humusstoffe, Jauche oder andere organische Stoffe) versetzt, damit der Ton nicht ausflockt, und stehen gelassen. Dabei setzen sich die größeren glanzverhindernden Teilchen (Sand, Kalkspat usw.) ab; begießt man mit der überstehenden Flüssigkeit, in der die Glanz und kräftige Farbe gebenden Partikel angereichert sind, das ungebrannte Gefäß, so entsteht darauf eine mattglänzende Schicht, die beim Brennen (900—1000°) die leuchten rote Farbe der Sigillata-Gefäße zeigt. Die Bezugsmasse für die Terra-sigillata-Gefäße und der Malschlicker der

griechischen Töpfer wurden in grundsätzlich gleicher Weise hergestellt. Die Römer brannten ihre mit Tonschlicker begossenen Gefäße meistens rot bei oxydierendem Feuer, z. T. auch schwarz (Terra nigra) bei O_2 -Mangel. Vf. beschreibt eingehend die antiken Öfen und die frühere Brenntechnik, weiter die griechische Maltechnik. — (Forsch. u. Fortschr. 19, 356 [1943].) (4)

Eine Systematik der Kunststoffe ist von R. Lepsius ausgearbeitet worden, u. zw. beschränkt sie sich auf die chemische Systematisierung makromolekularer Ketten. Die Zuordnung erfolgt gemäß den drei Gruppen: I. Nur aus C-Atomen bestehende Hauptketten, die keine Ringe enthalten; II. Ringe enthaltende Hauptketten; III. Aus C und anderen Atomen bestehende Hauptketten, die keine Ringe enthalten. Jede dieser Gruppen ist dann noch weiter unterteilt und mit rd. 70 Beispielen belegt, wobei sowohl die chemische Bezeichnung als auch die Handelsbezeichnung angegeben sind. Die Systematik wird demnächst in der Zeitschrift „Kunststoffe“ veröffentlicht. Schon die jetzige Fassung, die damit den Fachgenossen zur Stellungnahme vorgelegt wird, erleichtert ungemein die Übersicht über das so reichhaltige Gebiet der Kunststoffe und ist als Ordnungsprinzip außerordentlich zu begrüßen. Sie stellt darüber hinaus den Versuch dar, aus der chemischen Zusammensetzung der Stoffe auf ihre technologischen Eigenschaften Schlüsse zu ziehen. (153)

Das photomechanische Institut, Leipzig, das einzige dieser Art in Deutschland, ist der Staatl. Akademie f. graphische Künste und Buchgewerbe angegliedert und besitzt Hochschulcharakter. Es untersteht der Leitung von Dr. Rebner und ist mit allen Einrichtungen versehen, die die Ausübung der Reproduktionstechniken und Druckverfahren für Hoch-, Flach-, Tief- und Lichtdruck gestatten. Diese auf wissenschaftliche Grundlage zu stellen, ist neben dem Unterricht das Ziel des Instituts; es wird weniger danach gestrebt, neue Verfahren zu entwickeln, als vielmehr

Ordnung und System in das Bestehende zu bringen. Aufnahme finden Bewerber, die mindestens auf einem Gebiet des graphischen Gewerbes den Nachweis überdurchschnittlicher Befähigung erbracht haben. Bevorzugt werden solche Bewerber, die bereits den Titel eines Lehrmeisters besitzen oder im Begriff stehen, sich dieser Prüfung zu unterziehen. Das Institut steht ferner offen Abiturienten, die mindestens 1 Jahr praktische Tätigkeit an einem graphischen Betrieb nachweisen können, sowie Studierenden, welche Probleme der Reproduktionstechniken wissenschaftlich bearbeiten wollen. (152)

Die beim Zigarettenrauchen aufgenommenen Nicotin-Mengen betragen nach neuen Untersuchungen (insbes. saurer Tabake) von Pyriki, deren Ergebnisse z. T. von denen anderer Forscher erheblich abweichen: ohne Inhalieren ~ 5% (nach Wenusch¹⁾) 5—10%; nach Bodnár u. Mitarb.²⁾ 60%), bei schwachem bzw. mäßigem Inhalieren 66,3 bzw. 68—75,6% (nach Wenusch 50%), bei starkem Inhalieren und längerem Anhalten des Rauches 83,9 bis 95,4% des in den Mund gelangten Nicotins. Die Wirkung des Nicotins wird durch Vorgänge beim Rauchen und gewisse Tabakbestandteile herabgesetzt. Die Ansicht von Wenusch, daß der Organismus aus harzreichen Tabaken mehr Harz aufnimmt als aus harzarmen — wegen der Zusammenballung der Nicotinsalz-Teilchen durch die harzigen Bestandteile des Rauches — kann nicht bestätigt werden. Es wird sogar ein ausgesprochen günstiger Einfluß des Harzes auf die Nicotin-Wirkung festgestellt: Die wasserunlöslichen harzigen Stoffe des Rauches umhüllen die Nicotinsalz-Teilchen, wodurch das Eindringen des Alkaloids in die Gefäße erschwert wird, und legen sich andererseits auf die Schleimhäute und schützen diese gegen die Rauchwirkungen. — (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 277, 233 [1943].) (151)

¹⁾ Forsch. u. Fortschr. 18, 77 [1942]; ref. diese Ztschr. 55, 127 [1942].

²⁾ Biochem. Z. 276, 317 [1935].

NEUE BÜCHER

Lehrbuch der anorganischen Chemie. Von H. Remy. 2. u. 3. Aufl. 2. Band, 836 S., 97 Abb. Akadem. Verlagsges., Leipzig 1942. Pr. geb. RM. 24,50, geh. RM. 22,70.

Das Erscheinen des lange Jahre vergriffenen 2. Bandes des Remy'schen Lehrbuches bedeutet eine wesentliche Erleichterung des anorganisch-chemischen Hochschulunterrichts, für den der „große Remy“ immer mehr zu einer wesentlichen Stütze wird. Das Buch enthält zunächst wie früher eine Darstellung der Chemie der „Übergangselemente“, von Remy als „Untergruppen“ bezeichnet, zu denen leider aus keineswegs stichhaltigen Gründen auch die Elemente Ga, In und Tl gerechnet werden, während Sc, Y und La fehlen. Die im einzelnen stark umgearbeitete Darstellung bemüht sich überall, den Stand der Forschung bis zur Gegenwart in einer flüssigen Darstellung wiederzugeben; betonten möchte der Referent, daß er bei Stichproben sich verschiedentlich von der Zuverlässigkeit der gegebenen Zahlenwerte usw. überzeugen konnte. Neu hinzugekommen sind neben einem schönen, ausführlichen Abschnitt über die seltenen Erden eine große Reihe von zusammenfassenden Kapiteln, die zum Teil unter Mitarbeit von besonderen Fachkennern verfaßt und zum überwiegenden Teil ebenfalls als wohlgelungen zu bezeichnen sind: Metalle und intermetallische Phasen, Metallcarbonyle, Geochemie, Radioaktivität, Isotopie und Kernchemie, Kolloidlehre und Grenzflächenchemie, Katalyse und Reaktionskinetik, Reaktionen in nichtwäßrigen Lösungen und zwischen festen Stoffen, Konstitution und Eigenschaften. Dieses Anfügen allgemeiner Kapitel, die fast $\frac{1}{3}$ des Bandes ausmachen, erscheint dem Referenten sehr charakteristisch; man findet solche „Anhangskapitel über aktuelle Fragen“ in fast allen neueren Lehrbüchern. Sie sind ohne Zweifel sehr nützlich; ja man kann sich sogar fragen, ob nicht überhaupt die mehr lexikonartige Aufzählung von Elementen und ihren Verbindungen allmählich gegenüber solchen zusammenfassenden Darstellungen noch viel stärker zurücktreten sollte.

Kann man so alles in allem den neuen Remy warm begrüßen, so möchte der Referent doch für die sicher bald erscheinende Neuauflage einige Wünsche äußern¹⁾: 1. Es scheint an einigen Stellen wünschenswert, daß der Inhalt des Kapitels „Konstitution und Eigenschaften“ stärker schon im Text berücksichtigt wird. So fehlt z. B. bei der Beschreibung der Ni-Komplexe der Hinweis darauf, daß das Charakteristische das Auftreten ebener Durchdringungskomplexe ist. 2. Die Beschreibung der verschiedenen Oxyde, Sulfide usw. sollte die Fragen, die mit den breiten Homogenitätsgebieten zusammenhängen, stärker in den Vordergrund stellen; was z. B. über FeO gesagt ist, ist völlig unzureichend. Hier sollte der Geist der neueren Entwicklung stärker fühlbar werden. 3. Überhaupt sollte neben der Beschreibung des schon Erreichten noch stärker auf die offenen Probleme hingewiesen werden. 4. Der Begriff „Polarisationseigenschaften“ wird in zu verschwommener Weise gehandhabt. Die Bedeutung der allseitig

wirkenden Dispersionskräfte, die z. B. für die Silberhalogenide und verwandte Verbindungen von entscheidender Bedeutung sind, kommt neben der Verzerrung der Elektronenhüllen durch einseitig wirkende Felder in der Darstellung nicht zum Ausdruck. 5. Bei einigen technischen Kapiteln, z. B. Eisenherstellung, sollte neben die Beschreibung in stärkerem Maße eine Darlegung der wissenschaftlichen Grundlagen treten. 6. Schließlich ist eine etwas delikate Frage die Nennung von Autoren. Vf. hat die deutschen Forscher besonders stark berücksichtigt; das soll nur anerkannt werden, kleine Schönheitsfehler, wie das Fehlen des Namens Matlauch beim Massenspektrographen oder von W. Biltz bei der Kolloidchemie lassen sich leicht beheben. Schwächer ist dagegen die Frage des jüngeren Nachwuchses. Vf. hat in der Regel nur die Namen bereits allgemein anerkannter Fachvertreter genannt und die „Mitarbeiter“ in der Regel nicht berücksichtigt. Das mag vielfach berechtigt sein; aber oft geschieht dem jüngeren Forscher dabei Unrecht. So fand der Referent einige in seinem Institut gemachte Arbeiten unter seinem Namen, obwohl er selbst in der Veröffentlichung nicht genannt ist und weder an der Planung noch an der Durchführung der Untersuchungen irgendein Verdienst hat.

Druck und Ausstattung sind, wie immer, ausgezeichnet.

Klemm. [BB. 87.]

Grundriß der Chemie. Eine Darstellung auf Grund einfacher Versuche. Von Fr. Popp, II. Tl., 171 S., 42 Abb. III. Tl., 144 S., 17 Abb. R. Oldenbourg, München u. Berlin 1942. Pr. geb. je RM. 3,20.

Von dem Grundriß der Chemie von Popp, von dem der I. Teil bereits früher besprochen worden ist, liegt nunmehr der II. Teil (anorganische Chemie) und der III. Teil (organische Chemie) vor. In beiden Teilen wird der Leser auf Grund von mit einfachen Mitteln durchzuführenden Versuchen mit den wichtigsten Stoffen und Umsetzungen vertraut gemacht. Die Auswahl des Stoffes und die Durchführung der Versuche ist im allgemeinen geschickt durchgeführt. Gegenüber dem I. Teil fällt angenehm auf, daß Entgleisungen, wie sie in der Besprechung des I. Teils angeführt sind, seltener sind²⁾. Freilich zeigt sich auch hier an einzelnen Stellen, daß Vf. nicht überall mit dem jetzigen Stand unserer Kenntnisse ganz vertraut ist; so ist z. B. Kaolin nicht amorph, $Na_2S_2O_8$ enthält nicht eine S_8 -Kette, Anhydrit ($CaSO_4$) schreibt sich mit „t“, HPO_3 besitzt nicht denselben Molekülbau wie HNO_3 und ähnliches mehr. Im großen und ganzen stellen aber der II. und III. Teil brauchbare Einführungen für den dar, der sich über die wichtigsten Tatsachen der Chemie unterrichten will. Klemm. [BB. 89.]

¹⁾ Allerdings fehlen sie nicht ganz. So z. B.: „Der für uns lebensnotwendigen Flüssigkeit Wasser ist durch Assoziation zu $(H_2O)_n$ die stoffliche Schärfe genommen, die z. B. bei der Desinfektion durch Wasserdampf mitwirkt.“ Oder „Die Nebenvalenzen sind letzten Endes die Ursache des chemischen Geschehens. Denn für die „Drahtmoleküle“ wären wohl so starke Eingriffe nötig, daß alles zunächst zerstört werden würde und nur grobe Umsetzungen stattfänden. Ein milder Umbau von Verbindungen, der die Grundlage für die Lebensvorgänge bildet, wäre unmöglich.“