

Chemisches Zentralblatt

1947

Nr. 2

Ergänzungsband

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Hugh S. Taylor, *Anwendungsmöglichkeiten stabiler Isotopen des Sauerstoffs*. Von den Sauerstoffisotopen hat für die Forschung bis jetzt nur ^{18}O Bedeutung erlangt. Es wird verwendet zu Stabilitätsmessungen von Sauerstoffbindungen in anorgan. u. organ. Verb. u. zum Studium von Katalysatoraktivitäten. Bedeutungsvoll ist das Isotop für die Klärung von Wachstumsproblemen. Z. B. wurde aus Arbeiten über die pflanzliche Photosynth. mit ^{18}O gefolgert, daß O aus aufgenommenem CO_2 in die Pflanze eingebaut, der O vom W. dagegen in elementarer Form abgegeben wird. — Die bisher zur Verfügung stehenden Mengen an ^{18}O waren sehr gering. Der MANHATTAN DISTRICT hat jetzt Methoden zur Trennung der O-Isotopen entwickelt, die leicht zur Gewinnung der Isotopen im großen Maßstab ausgebaut werden könnten, wenn die notwendigen Mittel zur Verfügung gestellt würden. (Science [New York] 106. 123. 8/8. 1947.)

v. KUTEPOW. 13

Walter Gordy, *Eine Neubestimmung der kovalenten Radien einiger Elemente*. SCHOMAKER u. STEVENSON (J. Amer. chem. Soc. 63. [1941.] 37; C. 1941. II. 2049) hatten an die bekannte Additivitätsregel $d_{AB} = r_A + r_B$ zur Berechnung der kovalenten Radien ein Korrekturglied für den Ionencharakter der Form $-\beta(x_A - x_B)$ angebracht, wobei für einfache Bindungen β einen Wert von 0,09 hat. Vf. findet, daß für Doppelbindungen β einen Wert von 0,06 besitzt. Unter Benutzung dieser Konstanten berechnet Vf. neu die Doppelbindungsradien einer Anzahl von Elementen. Er erhält für C 0,675, N 0,62, O 0,604, F 0,60, Be 0,86, Ca 1,29, Sr 1,36 u. Ba 1,35 (alles in Å). (J. chem. Physics 15. 81—84. Febr. 1947. Durham, N. C., Duke Univ., Dep. of Phys.)

GOTTFRIED. 15

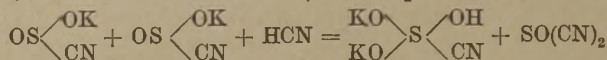
J. Y. Macdonald, *Die Hydratation von Ionen*. Der Hydratationsgrad n von H^+ , Li^+ , Na^+ u. K^+ wird einer Revision unterzogen. Unter Berücksichtigung des Protonensprungmechanismus für den Leitfähigkeitsvorgang ergibt sich $n_{\text{H}^+} = 0,22$ in befriedigender Übereinstimmung mit den von WASHBURN (C. 1909. II. 330) unter der Annahme $n_{\text{Cl}^-} = 0$ aus Überführungsmessungen erhaltenen Werten. Übereinstimmung mit Werten, die von ULICH (C. 1930. II. 1957) aus Entropiemessungen berechnet wurden, wird jedoch nur erzielt, wenn man $n_{\text{Cl}^-} = 1$ setzt, woraus $n_{\text{H}^+} = 0,44$ resultiert. Beide Ansichten stimmen nicht mit den Ergebnissen anderer Autoren (BABOROVSKY, C. 1927. II. 1335; REMY, C. 1927. II. 1442) überein. (Trans. Faraday Soc. 43. 674—75. Okt. 1947. St. Andrews, United Coll., Chem. Dep.) GABRIELE GÜNTHER. 21

I. M. Korenman, *Polyhalogenverbindungen sowie die Löslichkeit von Jod und Brom in Halidsalzlösungen*. Es wird rechner. gefunden: 1. Beim Auflösen eines Halogens in Salzen einer Halogenwasserstoffsäure entsteht immer eine Polyhalogenverb. einer bestimmten Zus., unabhängig vom Kation (also nicht nur KJ_3 , sondern auch NaJ_3). 2. Br₂ in Bromiden aufgelöst, führt zu Verb. NaBr_5 , KBr_5 , $\text{Sr}(\text{Br}_5)_2$. 3. Auf die Löslichkeit der Halogene in Halogeniden wird ein Rechenverf. gegründet zur Ermittlung der Konstanten der Unstabilität polyhaloider Ionen, wobei die nach dem vorgeschlagenen Verf. berechneten (Zerfalls-)Unstabilitätskonstanten für J_3' ($1,16 \cdot 10^{-3}$), BrJ_2' (0,08), ClJ_2' (0,29), ClBr_2' (0,83), Br_3' (—), Br_5' (0,04) im allgemeinen mit den auf anderem Wege ermittelten Werten übereinstimmen. Die Berechnung von KBr_5 war undurchführbar, jedoch war die von KBr_5 möglich. 4. Es werden Formeln zur Berechnung der Löslichkeit des J u. Br in Halogeniden bei Zimmertemp. vorgeschlagen. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 17. (79.) 1608—17. Sept. 1947. Gorki, Staatl. Univ.)

v. WILFERT. 21

Gerhart Jander und Barbara Grüttner, unter Mitarbeit von Günther Scholz, *Über das Verhalten einiger Verbindungen des vier- und sechswertigen Schwefels in wasserfreier Blausäure*. II. Mitt. In Fortsetzung früherer Unterss. der Chemie in wasserfreier Blausäure (JANDER u. SCHOLZ, Z. physik. Chem., Abt. A 192. [1943.] 163), bei welcher analog der Wasserdissoziation $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{H}_3\text{O})^+ + \text{OH}^-$ das Dissoziationsschema $2\text{HCN} \rightleftharpoons (\text{H}_2\text{CN})^+ + \text{CN}^-$ zugrundegelegt wird u. in welcher demnach Wasserstoffverb. als Säuren u. Cyanide als Basen fungieren, berichten Vf. über das Verh. von

$\text{SO}_2, \text{SOCl}_2, \text{SO}_3$ u. H_2SO_4 in HCN . — SO_2 , in HCN eingeleitet, erhöht deren Leitfähigkeit. In Analogie zur Wasserchemie wird angenommen, daß sich gemäß $\text{SO}_2 + \text{HCN} \rightleftharpoons \text{O} = \text{S} < \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{CN} \end{smallmatrix}$ cyanoschwefelige Säure bildet, welche im Gegensatz zur Wasserchemie einbas. ist. Beweisend hierfür ist, daß sich SO_2 in HCN mit dem Basenanalogen Triäthylamin $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} + \text{HCN} \rightleftharpoons [(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}]^+ + \text{CN}^-]$, besser mit KCN , potentiometr. titrieren läßt. Der Potentialsprung liegt bei 1 Mol $\text{KCN}/\text{Mol SO}_2$. Es findet also eine neutralisationsanaloge Rk. statt gemäß $\text{HSO}_2\text{CN} + \text{KCN} \rightleftharpoons \text{KSO}_2\text{CN} + \text{HCN}$. Der hierbei entstehende Nd. ist merkwürdigerweise nicht KSO_2CN , sondern, wie die Analyse zeigt, $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{HCN}$. Dies wird dadurch erklärt, daß das prim. entstehende KSO_2CN gemäß



sn $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{HCN}$ zerfällt. Daß $\text{K}_2\text{SO}_3 \cdot \text{HCN}$ vorliegt, ist unwahrscheinlich, da K_2SO tich in HCN nicht von selbst solvatisiert. — SOCl_2 ist in HCN gut lösl. u. erhöht nach iagelangem Stehen deren Leitfähigkeit. In Analogie zum W. scheint Solvolyse gemäß $\text{SOCl}_2 + \text{HCN} = \text{SOCl}(\text{CN}) + \text{HCl}$ bzw. $\text{SOCl}_2 + 2 \text{HCN} = \text{SO}(\text{CN})_2 + 2 \text{HCl}$ einzutreten, jedoch im Gegensatz zum W., in welchem sofort vollständige Hydrolyse eintritt, nur partiell. Zur Beschleunigung der Rk. wurde die Cyanionenkonz. durch Zugabe von KCN erhöht; der Vorgang wurde potentiometr. u. konduktometr. verfolgt. Es ergaben sich jedoch keine charakterist. Titrationskurven. Dagegen fanden Vff. bei präparativer Aufarbeitung KCl im Reaktionsgemisch, was auf stattgehabte Solvolyse schließen läßt. SOClCN u. $\text{SO}(\text{CN})_2$ konnten jedoch nicht isoliert werden. — Löst man SO_3 in HCN , so beobachtet man — wieder in Analogie zur Wasserchemie — ein Ansteigen der Leitfähigkeit dieser Lösung. Daß sich hierbei gemäß $\text{SO}_3 + \text{HCN} = \text{HSO}_3\text{CN}$ einbas. Cyanoschwefelsäure bildet, wird durch potentiometr. Titration mit dem Basenanalogen Triäthylamin sichergestellt. Der Potentialsprung liegt bei 1 Mol Triäthylamin/Mol SO_3 . Cyanoschwefelsäure ist offenbar instabil. Ihre Auflsg. in HCN trübt sich bei längerem Stehen unter Feuchtigkeitsausschluß. — Bei in HCN gelöster, wasserfreier H_2SO_4 ergibt sich aus potentiometr. Titrationen mit Triäthylamin u. KCN bei Verwendung von Ag -Elektroden eindeutig ein zweibas. Charakter. Die sonst verwendeten Cu -Elektroden sprechen offenbar in Ggw. von H_2SO_4 nicht konzentrationsrichtig auf Cyanion an. Auch bei präparativen Ansätzen lassen sich nur 2 Mol Basenanalogen mit 1 Mol H_2SO_4 zur Rk. bringen, sowohl wenn man H_2SO_4 zuerst löst als auch beim Zugeben von H_2SO_4 zur Lsg. von KCN in HCN . Im Gegensatz zum Lösungsm. H_2O zeigen jedoch die beiden H-Atome der in HCN gelösten H_2SO_4 schwächer saure Eig. u. außerdem durchaus unterschiedliche Dissoziationskonstanten; denn bei der potentiometr. Titration mit Triäthylamin treten zwei deutlich voneinander abgesetzte Potentialsprünge auf. (Chem. Ber. 80. 279—89. Juli 1947.) JANDER. 21

Adrien Mondiez, Über die Verteilung eines gelösten Körpers zwischen zwei nicht mischbaren Lösungsmitteln. Auf theoret. Wege wurde eine Gleichung hergeleitet für die Verteilung einer gelösten Substanz zwischen zwei nicht mischbaren Lösungsmitteln. Zur Nachprüfung der Gleichung wurde eine Lsg. von Nicotin in wss. NH_3 u. als zweites Lösungsm. Petroleum benutzt. Die Verss. ergaben eine gute Bestätigung der Gleichung. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 225. 673—74. 20/10. 1947.) GOTTFRIED. 21

A. Ss. Predvoditelev, Über das Gesetz von Arrhenius in der chemischen Kinetik der Gasreaktionen. Wenn in einem Gasgemisch nichtelast. Zusammenstöße möglich sind, so führen nur solche Zusammenstöße zur Änderung der intramol. Energie, bei denen wenigstens eines der zusammenprallenden Moll. eine die „krit.“ übersteigende Wärmegeschwindigkeit besitzt; die elast. Zusammenstöße sind nur für Moll. mit Geschwindigkeiten unterhalb dieser krit. Wärmegeschwindigkeit möglich. Beim Vorhandensein nichtelast. Zusammenstöße kann die mathemat. Analyse nicht vom MAXWELLSCHEN Chaos mit unendlich großen Mol.-Geschwindigkeiten u. Berechnung der Mittelwerte

mittels der GAUSSSchen Funktion ausgehen. Es gilt dann: $A \int_0^{u_1} u^2 e^{-km u^2} du = 1$ oder, mit $u_1/\sqrt{km} = x_1$, $A/(km)^{3/2} \cdot \int_0^{x_1} x^2 e^{-x^2} dx = A \cdot \Phi(x_1)/(km)^{3/2} = 1$. Dieses Integral

wird für den Fall elast. u. nichtelast. Zusammenstöße, für mehrere Komponenten u. für einen chem. Prozeß betrachtet. Für die Reaktionsgeschwindigkeit ergibt sich eine Beziehung, in der als wesentlichster Ausdruck die mit der KRAMPSCHEM Transcendenten verwandte Funktion $\Phi(x)$ enthalten ist. Je nach den Werten von x müssen verschied. Auswertungen der Funktion $\Phi(x)$ angewandt werden. So ergibt sich für

große Werte von x eine der ARRHENIUSschen Formel fast gleichlautende Beziehung, dagegen folgt für den Fall niedriger krit. Geschwindigkeiten ein Ausdruck, der kaum noch mit der ARRHENIUSschen Formel in Verb. gebracht werden kann. Gerade dieser Fall scheint für diejenigen Prozesse von Bedeutung zu sein, bei denen die Anregungsenergie von der Größenordnung RT ist. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N.S.] 57. 685—88. 1/9. 1947. Moskau, Staatl. Univ., Physikal. Inst.) V. WILPERT. 28

A. A. Wwedenski, *Kinetische Gleichungen der Gasreaktionen, die bei konstantem Druck unter Volumänderung ablaufen*. Es wird eine einseitige (eindeutig verlaufende) homogene Gas-Rk. betrachtet, deren Geschwindigkeit der Konz. der reagierenden Stoffe proportional ist u. von der Konz. der erhaltenen Stoffe nicht abhängt. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird für den Fall berechnet, daß die Stoffe durch ein Reaktionsrohr bestimmten Durchmessers u. vorgegebener Länge streichen. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 17. (79.) 1573—76. Sept. 1947. Leningrad, Inst. für hohe Drucke.) V. WILPERT. 28

Bruno J. Zwolinski und Henry Eyring, *Die Nicht-Gleichgewichtstheorie der absoluten Reaktionsgeschwindigkeiten*. Die KRAMERSsche Meth. zur Berechnung absol. Reaktionsgeschwindigkeiten auf Grund der klass. Diffusionstheorie ohne Annahme eines Gleichgewichtes zwischen n. u. angeregten Moll. in jeder Stufe der Rk. (vgl. KRAMERS, C. 1940. II. 3437) wird verfeinert durch Berücksichtigung der Quantennatur der Energieniveaus der Moll.; es werden zunächst $n = 4$ Energieniveaus (je 2 im Ausgangs- u. im Endzustand) in Rechnung gesetzt. Die Rechnung ist in Übereinstimmung mit der Folgerung von KRAMERS, daß die Gleichgewichtstheorie der absol. Reaktionsgeschwindigkeiten in einem weiten Viscositätsbereich Werte liefert, die um weniger als 10% von den nach der Diffusionsmeth. berechneten abweichen. Eine Betrachtung komplizierterer Systeme ($n > 4$) könnte zeigen, welche Verfeinerungen an der Theorie der absol. Reaktionsgeschwindigkeiten anzubringen sind. (J. Amer. chem. Soc. 69. 2702—07. Nov. 1947. Princeton, N. J., Princeton Univ., Frick Chem. Labor.; Univ. of Utah, Dep. of Chem.) REITZ. 28

W. Albert Noyes jr., *Der Mechanismus photochemischer Reaktionen*. Kurzer zusammenfassender Bericht. (Chem. Engng. News 25. 2812—13. 29/9. 1947.) STELL. 30

U. Fano, *Über einen Mechanismus, der zum Ablauf der Katalyse beitragen könnte*. Es wird ein Mechanismus der Katalyse diskutiert, bei dem die M. des Katalysators, die bei organ. Katalysen häufig sehr viel größer als die des Substrats ist, eine Rolle spielt. Die katalyt. Rk. wird schemat. aufgeteilt in Teilrkk., die sich durch das unterschiedliche Verhältnis von umgesetzter Energie zur Entropie unterscheiden. Die Durchrechnung an einigen Beispielen zeigt, daß es sich bei diesem Mechanismus nicht um den Hauptfaktor der Katalyse, sondern höchstens um einen unter mehreren gleichberechtigten handeln kann. (J. chem. Physics 15. 845. Nov. 1947. Washington, D. C., Nat. Bureau of Standards, X-Ray-Div.) W. ALBRECHT. 31

R. Pinoir, *Relative Messungen der Ultraschallenergie im Wasser*. Da keines der üblichen Verff. zur Messung der Ultraschallenergie wirklich befriedigt, wird ein Verf. beschrieben, das in der Anwendung eines Thermoelementes, dessen eine Lötstelle unverändert bleibt u. dessen andere von einem den Ultraschall absorbierenden Stoff umgeben ist, besteht. Auf Grund der schwachen Ultraschallabsorption in den Metallen u. ihrer guten Wärmeleitfähigkeit weist die kalte Lötstelle prakt. die Temp. der umgebenden Fl. auf. Die warme Lötstelle erwärmt sich dagegen auf eine höhere Temperatur. Der Temp.-Unterschied ist eine Funktion der absorbierten Energiemenge. Das Thermoelement ist an ein Galvanometer angeschlossen, dessen Ausschlag folglich eine Funktion der absorbierten Ultraschallenergie darstellt. Das Verf. ist auf die Unters. der Verteilung der Energie im Projektorgefäß u. im Versuchsrohr u. des Einfl. der Frequenz u. der Wasserhöhe angewandt worden. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 44. 254 bis 260. 1947.) WESLEY. 60

A₁. Atombausteine, Atome, Moleküle.

Alex E. S. Green, *Selbstenergie und Wechselwirkungsenergie in Podolskys verallgemeinerter Elektrodynamik*. Durch Anwendung einer Störungsmeth. auf die verallgemeinerte Quantenelektrodynamik von PODOLSKY leitet Vf. explizite Ausdrücke für die elektromagnet. Eigen- u. Wechselwirkungsenergie geladener Teilchen ab. In einer Näherung erster Ordnung ergeben sich folgende Resultate: 1. Die Eigenenergie ist endlich, negativ u. notwendig verschieden von der Massenenergie. 2. Die Wechselwirkungsenergie enthält keine Singularitäten. Der Vf. ist der Meinung, daß diese Er-

gebnisse PODOLSKYS Theorie eine tieferliegende Bedeutung verleihen. (Physic. Rev. [2] 72. 628—31. 1/10. 1947. Cincinnati, O., Univ. of Cincinnati, Dep. of Physics.) WEISS. 80

D. I. Blochinzew, *Über die nicht-Hamiltonsche Methode in der Theorie der Elementarteilchen*. Die Vorstellung ausgedehnter Partikel ist mit den Rechenverf. nach HAMILTON unvereinbar, in diesem Falle sind andere Rechenschemen zu verwenden, z. B. das von HEISENBERG, jedoch ist das Verhältnis zwischen beiden Schemata sehr kompliziert. Man kann in BORNscher Näherung eine Verb. zwischen beiden herstellen u. im Ausdruck $\psi_s = r^k/(1 - r^2 \cdot \psi_1)$ das r^2 streichen (ψ_s zerstreute, ψ_1 prim. Wellen); doch würde hierdurch die Einw. der zerstreuten Wellen auf sich selbst vernachlässigt, welche in HEISENBERGS Theorie sehr kompliziert berechenbar ist. Vf. schlägt als Kompromiß zwischen beiden Theorien die Einführung zweier Matrizen R_{si} (zur Verb. zwischen prim. u. zerstreuter Welle) u. R_{ss} (zur Berechnung der Wrkg. der Reaktion zerstreuter Wellen) an Stelle einer Matrize R (der Zerstreuung) vor; dadurch nähert er sich der HAMILTONSchen Darstellung. Zur Best. der Eigenmasse der Partikel ist dann eine transzendente Gleichung zu lösen. Zur Abrundung des Schemas fehlt jedoch die Form des „abreißenden“ Faktors, der bei Elektronen bei $\lambda \leq 10^{-16}$, bei schweren Teilchen ab $\lambda \leq 10^{-13}$ cm sich bemerkbar macht. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 17. 266—71. 1947. Moskau, Physikal. Lebedew-Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) V. WILPERT. 80

W. L. Ginsburg und I. Je. Tamm, *Zur Theorie des Spin*. Die von Vf. entwickelte Spintheorie basiert auf dem Aufbau relativist. Gleichungen für die Wellenfunktion, die von den Koordinaten des Teilchens u. zugleich von anderen vierdimensionalen Tensoren (Spinoren) abhängt. Dieser Weg eröffnet neue Möglichkeiten, es treten neue Größen auf, deren Umwandlungen nach der unendlich-dimensionalen unitären Darstellung der LORENTZ-Gruppe erfolgen u. daher nicht zu den üblichen Spinoren führen. Die Arbeit ist nicht abgeschlossen. Sie bedient sich einiger unveröffentlichter Entw. der unitären Darstellungen der LORENTZ-Gruppe von HELLFAND, deren Ergebnisse weiter reichen als jene von DIRAC (Proc. Roy. Soc. [London] 183. [1945.] 284), u. führen zu Gleichungen, die physikal. vernünftig, jedoch durch Variation nicht erhältlich sind, da man kein Feld einführen kann. Die Gleichungen sind nicht die einzig möglichen; ihre Verallgemeinerung in Ggw. äußerer Felder ist noch zu untersuchen. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 17. 227 bis 237. 1947. Moskau, Physikal. Lebedew-Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) V. WILPERT. 80

Jules Géhéniau und Jacques van Isacker, *Verschiedene Arten der Zustandsänderungen von Korpuskeln mit dem Spin 1 und 0*. Beim Studium der Wechselwrkg. zwischen Licht u. Elektron führt die BROGLIESche Theorie auch zur Berücksichtigung von Übergängen von Zuständen mit dem Spin 1 zu solchen mit dem Spin 0. Vf. gelangen zu einem Ausdruck, der folgende Terme enthält: Übergänge ohne Spinänderung u. die keiner Absorption oder Emission entsprechen; Terme mit Änderung des Spins von 1 zu 0 u. umgekehrt; Terme, die Übergänge mit Spinänderung enthalten, die den Absorptions- u. Emissionsphänomenen einer Korpuskel mit dem Spin 1 entsprechen; u. Terme, die Zustandsänderungen mit dem Spin 1, entsprechend Absorption u. Emission einer Korpuskel des Spins 0. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 225. 98—100. 16/7. 1947.) STEIL. 80

A. Ss. Dawydow, *Zur Theorie eines Teilchens mit einem Spin 3/2*. Gleichungen für Teilchen (speziell mit der Ruhmasse 0) mit einem Spin 3/2 werden bei Vorhandensein äußerer Felder diskutiert u. mit den Gleichungen von RARITA u. SCHWINGER (C. 1942. I. 1097) verglichen. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 17. 427—36. 1947. Kiew, Akad., Physikal. Inst.) AMBERGER. 80

Ss. W. Ismailow, *Über die relativistische Quantentheorie von Teilchen mit inneren Rotationsfreiheitsgraden*. I. Mitt. *Theorie der Teilchen mit Spin 1/2 und innerer Rotationsbewegung*. Es wird eine relativist. Wellengleichung für Teilchen entwickelt, die der FERMI-DIRACschen Statistik unterliegen u. innere Rotationsfreiheitsgrade besitzen. Die Translationsbewegung wird durch die DIRAC-Gleichung beschrieben, jedoch mit einer vom Rotationszustand abhängigen Masse. Das Verh. der Teilchen im elektromagnet. Feld wird untersucht u. bewiesen, daß ein derartiges Teilchen, ähnlich dem Proton, ein zusätzliches elektr. Moment besitzt. Die betrachtete Wellengleichung kann zur Beschreibung der Nucleonen benutzt werden. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 17. 629—47. Juli 1947. Leningrad, Pädagog. Herzen-Inst.) AMBERGER. 80

Bernard Kwal, *Nichtlineare Wellenmechanik des Photons und Mesons; Modifikation des Gesetzes von Yukawa*. In einer früheren Arbeit wurde die nichtlineare Wellenmechanik des Elektrons behandelt; diese Mitt. bezieht sich auf Teilchen mit dem Spin 1, d. h. Photonen u. Mesonen. Wegen der verschwindenden M. der Photonen hat die Theorie nur für Mesonen prakt. Wert. Es werden die nichtlinearen Wellengleichungen des Mesons für skalaren u. vektoriiellen Fall entwickelt u. die stat. Lösung der nichtlinearen vektoriiellen Mesonendynamik gegeben. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 224. 1207—08. 28/4. 1947.) E. REUBER. 83

M. Markow, *Die höheren Näherungen der Störungstheorie im Falle der Wechselwirkung durch ein skalares Mesonenfeld*. Das COULOMB- u. YUKAWA-Potential kann außer durch kanon. Vertauschung der entsprechenden HAMILTON-Funktionen durch die zweite Näherung der Störungstheorie bestimmt werden, was zu einer Reihe von Gliedern mit entgegengesetzten Vorzeichen führt. Die Summe dieser Glieder wird Null für jede folgende Näherung. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 17. 661—66. Juli 1947. Lebedew-Inst. für Physik der Akad. der Wiss. der UdSSR.) AMBERGER. 83

Enrico Fermi, *Die Zukunft der Kernphysik*. In der Kernphysik fehlt bis heute eine NEWTONsche Lehre der Kraftgesetze zwischen Neutronen u. Protonen in einem Kern; die Mesonentheorie von YUKAWA ist nur ein erster bedeutender Versuch. Die Theorie hofft auf Unterstützung durch die Experimente, die mit den neuen riesigen Beschleunigungsanlagen möglich sein werden, durch die man sogar künstliche Mesonen erzeugen zu können glaubt. Auch bei völliger Kenntnis der Kraftgesetze ist aber das Gesamtproblem des Kerns nicht gelöst. Die ungeheuren mathemat. Schwierigkeiten, die auftreten, wenn es die Gesetze der Dynamik der Kernbausteine auf das komplexe Syst. schwererer Kerne anzuwenden gilt, werden wohl die Einführung neuer numer. Methoden erzwingen. Von großer Wichtigkeit sind in dieser Hinsicht die modernen elektron. Rechenmaschinen, wie das bereits mit Erfolg auf kernphysikal. Probleme angesetzte Eniacmodell in Philadelphia, u. ihre Weiterentw. auf ein „elektron. Mathematikerhirn“ hin. Die Bedeutung der Grundlagenforschung neben der techn. Entw. von Atomkraftanlagen wird nachdrücklich betont. (J. Franklin Inst. 244. 1—3. Juli 1947. Chicago, Univ., Inst. of Nuclear Studies.) SCHÖNECK. 90

T. A. Goloborodko, *Die Winkelverteilung von Neutronen mit einer Energie um 0,2 MeV bei ihrer Streuung durch Protonen*. Als Neutronenquelle dienen 200 mg Ra mit Be vermischt u. als Detektor von Paraffin sphär. umgebenes Rh. Übereinstimmend mit älteren Arbeiten anderer Autoren, u. deutlicher, wird eine starke Abweichung von der sphär. symm. Verteilung festgestellt mit Maxima bei $\varphi = 25^\circ$ u. 68° u. einem Minimum bei 45° . Darüber hinaus wird eine deutliche Streuung für Winkel $> 90^\circ$ beobachtet, die auf plast. Stöße zwischen Neutronen u. Protonen hinweist u. noch einer weiteren angekünigten Unters. bedarf. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 17. 945—46. Okt. 1947. Inst. für Physik der Akad. der Wiss. der UdSSR.) AMBERGER. 100

Ja. Smorodinski, *Zur Theorie der Streuung von Neutronen durch Protonen*. Bei der in einer früheren Arbeit des Vf. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 15. [1945.] 89) angegebenen, verbesserten Formel von WIGNER für den Wirkungsquerschnitt bei Neutronenstreuung an Protonen wird durch Einsetzen des Zahlenwertes 0,27 statt 0,29 im Nenner des zweiten Gliedes in der Formel für σ eine wesentlich bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Werten von BAILEY (C. 1946. I. 427) auch für geringe Neutronenenergien erzielt. Die verbesserte Formel wird mit guter Übereinstimmung auf die Ergebnisse von SHERR (Physic. Rev. [2] 68. [1945.] 240) für 25-MeV-Neutronen angewendet. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 17. 941—42. Okt. 1947. Akad. der Wiss. der UdSSR.) AMBERGER. 100

Robert R. Wilson, Edward J. Lofgren, J. Reginald Richardson, Byron T. Wright und Robert S. Shankland, *Proton-Proton-Streuung bei 14,5 MeV*. Die Streuung von 14,5 MeV-Protonen an Protonen wurde mit Hilfe einer Koinzidenzzählmeth. untersucht. Die 14,5-MeV-Protonen wurden mit dem 37zölligen Synchrocyclotron von Berkeley erzeugt. Streukörper war eine $2 \cdot 10^{-4}$ cm dicke Nylonfolie. Die Messungen der differentiellen Streuquerschnitte sind absol. u. erstrecken sich von $10-45^\circ$. Die Genauigkeit ist wegen des durch die pulsierende Strahlausendung aus dem Synchrocyclotron bedingten Streuuntergrundes (jeder der Strahlschauer ist 50μ Sek. lang u. pro Sek. werden 600 solcher Schauer ausgesandt) nicht sehr groß ($\sim 10\%$). Bei kleinen Winkeln ist die Streuung wesentlich größer, als sie aus der S-Wellenstreuung allein berechnet werden kann. Dies läßt die Einw. einer P-Wellenstrahlung vermuten, wie sie

von einer abstoßenden Potentialquelle herrühren mag. Die Resultate vertragen sich mit den bei 8 u. 10 MeV erhaltenen Streuquerschnitten. (Physic. Rev. [2] **72**, 1131—38. 15/12. 1947. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Radiation Labor; Berkeley, Calif., Univ. of California; Cleveland, O., Case Inst. of Technol.) O. ECKERT, 100

W. W. Havens jr., I. I. Rabi und L. J. Rainwater, *Wechselwirkung der Neutronen mit Elektronen in Blei*. In Abhängigkeit von der Wellenlänge der einfallenden Neutronen wurde mit einem Neutronenspektrometer der Wirkungsquerschnitt in festem u. geschmolzenem Pb gemessen. Aus einer Näherungsgleichung für den Gesamtquerschnitt, in die der Wirkungsquerschnitt des Kerns, der der Elektronenbindung u. der Atomformfaktor eingeht, wird der Wirkungsquerschnitt je Elektronenbindung für 5000 eV-Neutronen zu $4 \cdot 10^{-31}$ qcm berechnet. Es scheint, daß die Wechselwrg. der Elektronen eine Verminderung des Streuquerschnitts bedingt. (Physic. Rev. [2] **72**, 634—36. 1/10. 1947. New York, Univ., Dep. of Phys.) STEEL, 100

C. E. Mandeville, *Die Dynamik der Kernteilchenreaktionen*. Es werden die Bestimmungsgleichungen (Energie, Impuls) für die bei einer Kernteilchenreaktion beteiligten Elementar- u. sonstigen Teilchen in elementarer Weise unter Berücksichtigung vor allem der Darst. von LIVINGSTON u. BETHE (C. 1938. I. 819) hergeleitet u. anschaulich gemacht. Die Korrekturen, die für die Winkelverteilung beim Beschuß von dünnen Materieschichten wegen der Winkelstreuung angebracht werden müssen, werden diskutiert. (J. Franklin Inst. **244**, 385—99. Nov. 1947. Bartol Res. Foundation of the Franklin Inst.) STAGE, 103

Glenn T. Seaborg, *Kernumwandlungen in den neuen höheren Energiebereichen*. Nach kurzer fachlich-histor. Einleitung wird die Bedeutung der Atommaschinen zur Erzeugung sehr energiereicher Partikeln aufgezeigt. Die Meth. u. Funktion des Cyclotrons, Synchro-Cyclotrons, Betatrons, Synchrotrons u. des Linearbeschleunigers werden anschaulich dargestellt. Bes. wird auf die Aufgabe der Chemie für die Trennung u. Isolierung der bei Kernprozessen entstehenden Isotopen hingewiesen. Die chem. Best. der Prodd. aus Kernprozessen gewinnt gerade deshalb an Bedeutung, weil durch Überschreiten der 10 MeV-Energiegrenze bei den Kernprozessen nun nicht nur Kerne entstehen, die sich in der Ladung um 1 bis höchstens 2 Einheiten unterscheiden, sondern es werden durch die Teilchen mit den nun in den Atommaschinen erreichbaren Energien die Kerne z. T. wesentlich weitgehender ab- bzw. umgebaut. Als Beispiele werden die Umwandlungsprozesse vom ^{75}As zum ^{38}Cl (Red. um 37 M.- u. 16 Ladungseinheiten) beim α -Beschuß: ^{75}As (α , 16z, 37a) ^{38}Cl ; ^{65}Cu (α , 4z, 14a) ^{51}Mn , Umwandlungen des Sb in die Kerne mit der Atomnummer 42 (Mo) bis 52 (Te) angeführt. Diese Umwandlungsprozesse könnten als „Spaltungsprozesse“ (spallation processes) bezeichnet werden. Der Übergang von den Ausgangs-Prodd. zu den End-Prodd. ist nicht sicher bekannt, wahrscheinlich jedoch als Zerfallskette anzusehen. — Als Vermutung wird ausgesprochen, daß bei noch weiterer Steigerung der Teilchenenergie die Synth. von Neutronen u. Protonen zur Materie, also Schaffung von Materie aus Energie gelingen sollte. (Chem. Engng. News **25**, 2819—22. 29/9. 1947. Berkeley, Calif., Univ. of California, Dep. of Chem.) STAGE, 103

N. A. Perfilow, *Halbwertszeiten des spontanen Zerfalls von Uran und Thorium*. Stellt man eine Photoplatte unter eine U- oder Th-Schicht, so erscheinen neben den gewöhnlichen α -Teilchen Spuren von Teilchen, die durch Spaltung von U oder Th verursacht sind u. die von den durch die α -Teilchen hervorgerufenen dadurch getrennt werden können, daß man vor der Entw. ein Oxydationsmittel auf das latente Bild einwirken läßt. Dadurch schwärzen sich bei der nachfolgenden Entw. nur mehr die durch die Spaltstücke höher angeregten Körner. Für die Spaltung von ^{238}U ergibt sich eine Halbwertszeit von $(1,3 \pm 0,2) \cdot 10^{16}$ u. für ^{237}Th eine solche von $4 \cdot 10^{17}$ Jahren. — Die Verteilung nach der Länge der hinterlassenen Spur in der Photoschicht ist bei der Spaltung von U gleich der durch Neutroneneinwirkung erfolgten. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] **17**, 476—84. 1947. Radiuminst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) AMBERGER, 103

Tsien San-Tsiang, Ho Zah-Wei, R. Chastel und L. Vigneron, *Neue Zerfallsarten des Urans*. Vff. tranken eine Ag-reiche Photoplatte mit Urannitrat u. setzten sie D-Be-Neutronen aus mit oder ohne Paraffinabbremung. Die Teilchenspuren in der Platte erweisen sich in der Mehrzahl der Fälle (10 000) als die geradlinigen Spuren einer Zweiteilung eines U-Kerns. In 10% der Fälle Gabelung durch Stoß eines Emulsionsteilchens. In 30 Fällen schließen die Vff. auf echte Dreiteilung, also simultane Emission dreier Teilchen (wobei die Beweisführung, daß hier nicht Zweiteilung + Stoß eines Emulsionskerns vorliegt, in einer späteren Arbeit erfolgen soll). Die Massenanalyse der Dreitei-

lungsspuren ergibt, daß das leichteste Teilchen Massen zwischen 2 u. 9 hat. Die Best. dieser M. ist aber sehr unsicher, so daß es nicht ausgeschlossen ist, daß die leichteste M. immer ein α -Teilchen ist. Ein Fall mit der leichtesten M. 32 macht eine Ausnahme. Die kinet. Energie der drei Teilchen ergab zusammen 154 ± 10 MeV. In zwei Fällen wurden Verteilungen beobachtet mit einer Summe der kinet. Energie von ~ 115 u. ~ 100 MeV. In einem der beiden Fälle wurden die MM. zu $84 + 76 + 72 + 4 = 236$ bestimmt, wobei angenommen wurde, daß ^{235}U gevierteilt wurde, daß das kleinste emittierte Teilchen ein α -Teilchen war u. daß keine zusätzlichen Neutronen frei werden. (J. Physique Radium [8] 8. 165—78. Juni 1947. Paris, Coll. de France, Labor. de Chim. Nucléaire.)
KOCKEL. 104

Erich Bage, *Zur Theorie der Massenhäufigkeitsverteilung der Bruchstücke bei der spontanen Kernspaltung*. Es wird theoret. untersucht, warum bei der Uranspaltung die Teilung des Kernes meist unsymm. erfolgt, obgleich die freiwerdende Energie bei symm. Spaltung am größten ist. Bei der am einfachsten zu behandelnden spontanen Kernspaltung folgt, daß die Durchsetzung des Potentialwalles bei gegebener Teilchenenergie entweder durch seine Höhe (sehr unsymm. Teilungsverhältnis) oder durch die zu große M. der Teilchen (symm. Spaltung) unwahrscheinlich wird. Die theoret. Kurve der Massenhäufigkeitsverteilung besitzt ein ausgeprägtes Maximum bei Atomgewichten um 95 u. ein Minimum für den Fall der symm. Teilung; dieser Verlauf ist mit den experimentellen Beobachtungen an künstlich erzeugten Spaltprozessen in guter Übereinstimmung. (Z. Naturforsch. 2a. 565—68. Okt. 1947. Göttingen, Max-Planck-Inst. für Physik.)
E. REUBER. 104

Arthur H. Snell, V. A. Nedzel, H. W. Ibsen, J. S. Levinger, R. G. Wilkinson und M. B. Sampson, *Untersuchungen über die verzögerten Neutronen*. I. Mitt. *Die Zerfallskurve und die Intensität der verzögerten Neutronen*. Die aus der Uranspaltung mit langsamen Neutronen stammenden verzögerten Neutronen werden hinsichtlich Intensität u. Halbwertszeit untersucht. Die Zerfallskurve läßt sich als Summe von Exponentialfunktionen mit Halbwertszeiten von 0,4; 1,8; 4,4; 23 u. 56 Sek. darstellen; die zugehörigen relativen Intensitäten sind 0,4; 0,5; 1,1; 1,0 u. 0,14. Die verzögerten Neutronen haben eine Häufigkeit von $1 \pm 0,2\%$ der bei der Spaltung sofort auftretenden Neutronen. Die Versuchsanordnung wird beschrieben. (Physic. Rev. [2] 72. 541—44. 1/10. 1947. Chicago, Ill., Univ., Metallurgical Labor.)
O. ECKERT. 104

Arthur H. Snell, J. S. Levinger, E. P. Meiners jr., M. B. Sampson und R. G. Wilkinson, *Untersuchungen über die verzögerten Neutronen*. II. Mitt. *Die chemische Isolierung der 56s- und der 23s-Aktivität*. (I, vgl. vorst. Ref.) Die Meth. der chem. Trennung der beiden Aktivitäten wird beschrieben u. gefunden, daß die 23s-Aktivität einem Jodkern, die 56s-Aktivität einem Bromkern zukommt. Der mögliche Zerfallsmechanismus ist dabei folgender: $^{137}\text{J} - \beta^- \rightarrow ^{137}\text{X} - \frac{1}{2}n$ verzögert $\rightarrow ^{136}\text{X} - \beta^- \rightarrow ^{87}\text{Kr} - \frac{1}{2}n$ verzögert $\rightarrow ^{86}\text{Kr}$. (Physic. Rev. [2] 72. 545—49. 1/10. 1947. Chicago, Ill., Univ., Metallurgical Labor.)
O. ECKERT. 104

W. C. Redman und D. Saxon, *Verzögerte Neutronen bei der Plutonium- und Uranspaltung*. ^{239}Pu u. U, als 235-Isotop angereichert, wird zur Spaltung gebracht u. hinsichtlich der bei der Spaltung auftretenden verzögerten Neutronen untersucht. Die von SNELL, NEDZEL, IBSEN, LEVINGER, WILKINSON u. SAMPSON (vgl. vorst. Ref.) u. HOFFMAN u. FELD (C. 1948. II. 159) erhaltenen Ergebnisse werden bestätigt. (Physic. Rev. [2] 72. 570—75. 1/10. 1947. Chicago, Ill., Univ. of Chicago, Argonne Labor.)
O. ECKERT. 104

F. de Hoffman und B. T. Feld, *Verzögerte Neutronen aus ^{239}Pu* . Ausführliche Wiedergabe der C. 1948. II. 159 referierten Arbeit. (Physic. Rev. [2] 72. 567—69. 1/10. 1947. Santa Fe, N. Mex., Univ. of Calif., Los Alamos Sci. Labor.)
O. ECKERT. 104

J. D. Cockcroft, *Friedliche Anwendungen der Kernspaltung*. Ausgehend von dem Versuchs-Graphit-Pile in Harwell, der maximal eine Wärmeenergie von etwa 50 kW, entsprechend einem Strom therm. Neutronen von 10^{10} Neutronen $\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ u. der monatlich etwa 5—10 Curie Radiophosphor liefert, werden die Bedingungen für den Bau eines größeren Pile, der als Kraftwerk dienen soll, diskutiert. Da das U mit Al überzogen wird, können nur Temp. von 300—350° erreicht werden. Fe kann Al nicht ersetzen, da dieses die Multiplikationskonstante unter 1 herabdrückt. Auch sollen die Wrkkg. eines teilweisen Ersatzes des ^{235}U durch Pu u. Th untersucht werden. Mit dem größeren Pile dürfte auch der Bedarf an radioakt. Isotopen in England gedeckt werden. In dem Pile werden alle die Rkk. untersucht, die mit langsamen Neutronen ausgeführt werden können, während solche, die schnelle Neutronen erfordern, mit dem Cyclotron ausgeführt werden. Die Erzeugung von langlebigem ^{14}C u. ^{37}Cl ist durch die

Pilekapazität begrenzt, doch soll die jährliche Produktion von 4—5 Curie an ¹⁴C möglich sein. (Nature [London] 160. 451—53. 4/10. 1947.)

STELL. 104

André Debierne, *Über die Explosionswolke von Bikini*. Vf. wies bereits in einer früheren Arbeit darauf hin, daß bei der Explosion der Atombombe große Mengen von Stickoxyden entstehen müßten. Durch die beträchtliche Wärmeentw. treten hohe lokale Temp. auf, bei denen sich in der Luft die Verbb. NO, NO₂, HNO₃ bilden. Die Anwesenheit des NO₂ wäre auch eine Erklärung für die von Augenzeugen beobachtete schwach rötliche Färbung der Wolke. Vf. unterscheidet 3 Effekte der Bombe: 1. mechan. Zerstörung durch Druckwellen, 2. radioakt. Strahlung u. 3. Bldg. von Stickoxyden. Die Menge des erzeugten HNO₃ ist bei einer 50kg-Bombe so groß, daß ein Gebiet von mehreren 100 km Seitenlänge u. mehreren 100 m Höhe davon erfüllt wird. Jedes HNO₃-Mol. kann als Kondensationskern für Wasserdampf betrachtet werden. Es dürfte einige Jahre dauern, bis diese Kerne alle verschwunden sind u. die durch sie bedingten Erscheinungen wie relative Trockenheit, verschleierter Himmel, dichter Nebel u. Verringerung der Sonnenstrahlung nachgelassen haben (beim Ausbruch des Krakatau wurden meteorolog. Anomalien noch 3 Jahre später auf der ganzen Erde beobachtet). Man wird diese Betrachtungen bei den weiteren Atombombenexperimenten berücksichtigen müssen. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 224. 1220—22. 28/4. 1947.)

E. REUBER. 104

I. Kovács und A. Budó, *Zur Theorie der zufälligen Prädissoziation*. Mit Hilfe der Quantenelektrodynamik wird die Störung zwischen zwei diskreten u. einer Reihe kontinuierlicher Terme untersucht. Obwohl keine Wechselwrg. zwischen den ersten diskreten u. den kontinuierlichen Zuständen existiert, kann für einige Linien eine beträchtliche Prädissoziation auftreten, wenn die Niveaus der zwei diskreten Terme mit gleicher Rotationsquantenzahl zusammenfallen oder nahe benachbart sind. Die Prädissoziation im ersten Term ist durch den zweiten verursacht u. wird zufällige Prädissoziation genannt. Die Ergebnisse befinden sich in sehr guter Übereinstimmung mit den Messungen von SCHMID u. GERÖ an den γ -Banden des NO-Moleküls. (J. chem. Physics 15. 166—73. April 1947. Budapest, Ungarn, Univ., Inst. für Theoret. Physik.)

WEISS. 114

A. L. G. Rees, *Die Berechnung von potentiellen Energie-Kurven aus bandenspektroskopischen Daten*. Vf. leitet für die Berechnung von potentiellen Energie-Kurven aus bandenspektroskop. Daten zweiatomiger Moll. analyt. Ausdrücke ab, die der graph. Konstruktion nach RYDBERG-KLEIN entsprechen. Diese Ausdrücke liefern befriedigende Werte für die in der MORSE-Funktion enthaltenen Konstanten D_0 u. r_e u. ermöglichen die genaue Auswertung der Energie-Kurven selbst im Bereich des Minimums. Die Beziehungen zur MORSE-Funktion werden herausgestellt u. eine Meth. zur Behandlung von Elektronenzuständen, bei denen eine Diskontinuität im Kraftgesetz auftritt, wird skizziert. Das Verf. wird zur Berechnung der potentiellen Energie-Kurve für den ³I₀+₁-Zustand des Br₂ näher erläutert. (Proc. phys. Soc. 59. 998—1008. Nov. 1947. Melbourne, Australia, Council for Sci. and Ind. Res., Div. of Ind. Chem.)

PLIETH. 114

A. L. G. Rees, *Bemerkung zur Auslegung des sichtbaren Absorptionsspektrums des Broms*. (Vgl. vorst. Ref.) Für die bei $\nu_{\max} = 24\,300\text{ cm}^{-1}$ (A) u. $\nu_{\max} = 20\,740\text{ cm}^{-1}$ (B) auftretenden kontinuierlichen Banden im sichtbaren Absorptionsspektr. des Br₂-Dampfes gibt es zwei Erklärungsmöglichkeiten, zwischen denen bisher nicht eindeutig befriedigend entschieden werden konnten. Vf. kann nun mit seiner Meth. die niedrigeren Teile der potentiellen Energie-Kurven für die angeregten Zustände, die die für das sichtbare Absorptionsspektrum des Broms entscheidenden Übergänge in sich schließen, genau konstruieren u. eine Wahl zwischen den beiden Möglichkeiten treffen. Hiernach sollten Übergänge stattfinden: (A) ¹ $\Sigma_g^+ \rightarrow ^1\Pi_u$, (B) ¹ $\Sigma_g^+ \rightarrow ^3\Pi_0 + u$, ¹ $\Sigma_g^+ \rightarrow ^3\Pi_u$ mit ν_{\max} berechnet = $18\,630\text{ cm}^{-1}$ (oder relativ schwach). (Proc. phys. Soc. 59. 1008 bis 10. Nov. 1947. Melbourne, Australia, Council of Sci. and Ind. Res., Div. of Ind. Chem.)

PLIETH. 114

I. M. Gurewitsch, *Über das Auftreten metastabiler Atome in reinen, optisch angeregten Quecksilberdämpfen*. Die Versuchapp. besteht aus einem Quarzröhrchen (von der Art eines Vakuumphotoelements) mit Elektroden in einigen mm Entfernung vom Eintrittsfensterchen; außerhalb der thermostat. Umfassung befindet sich eine Abzweigung des Röhrchens mit 1 Tropfen Hg; das Röhrchen wird mit der Linie 2537 Å belichtet. Die Lumineszenz des Willemitschirmes wurde mit dem Photometer „GOI“ gemessen. — Es zeigte sich, daß die Helligkeit des lumineszierenden Schirmes beim Eintauchen der Abzweigung in ein DEWAR-Gefäß mit fl. Luft scharf anstieg, der Elektronenstrom jedoch etwas abfiel. Beim Ansteigen der Hg-Konz. bis zum Maximum bei 120° (ein weiteres Steigern des Hg-Drucks führte zum Absinken des Stromes) stieg der Elektronenstrom auf das 15—20fache der Zimmertemp., während die energet. Beleuchtung

der Kathode auf das 5—6fache fiel. In Übereinstimmung mit ZEMANSKY (Physic. Rev. [2] 29. [1927.] 513) erklärt Vf. das mit dem Auftreten metastabiler Atome im Gegensatz zu ROUSE u. GIDDINGS (Proc. nat. Acad. Sci. USA 11. [1925.] 514 ; 12. [1926.] 447) u. HOUTERMANN'S (Z. Physik. 1927. 619), welche dieselben Meßergebnisse mit Photoionisation erklären. Das erreichte Vakuum war nach 5wöchigem Erhitzen bei 500° $2 \cdot 10^{-7}$ mm Hg. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N.S.] 57. 665—68. 1/9. 1947. Moskau, Allunions-Elektrotechn. Inst.)

v. WILPERT. 118

G. Ss. Landsberg und F. Ss. Baryschanskaja, *Kombinationsstreuung des Lichts in kristallinen Hydroxyden und die Wasserstoffbindung*. Kurze Wiedergabe eines früher (Известия Академии Наук СССР. Серия Физическая [Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. physique] 10. [1946.] 509) erschienenen Vortrags. Es wird die Meth. der Vf. zur Unters. der RAMAN-Spektren feiner kryst. Pulver beschrieben; nach diesem Verf. werden die RAMAN-Spektren der OH-Schwingungen einer Reihe wasserfreier Metallhydroxyde u. Krystallhydrate in ihrer Struktur untersucht u. ein Kennzeichen für die H-Bindung oder seine Abwesenheit gefunden. Durch Vgl. mit Röntgenstrukturunters. konnte der krit. Abstand zwischen dem O der OH-Gruppe u. jenem der nächsten Störungsgruppe zu $\leq 2,8$ Å gefunden werden. Bei Temp. bis hinab zu 100° K wird die OH-Bande stark verengert, das bestätigt die Annahme der Fluktuation zur Erklärung der Verbreiterung der Linie unter dem Einfl. der H-Bindung. (Известия Академии Наук СССР. Серия Физическая [Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. physique] 11. 335. Juli/Aug. 1947. Physikal. Lebedew-Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

v. WILPERT. 120

Je. F. Gross und A. I. Stechanow, *Die Temperaturabhängigkeit von Ramanspektren zweiter Ordnung in Krystallen*. Bei der Unters. von RAMAN-Spektren zweiter Ordnung von Alkalihalogeniden bei verschied. Temp. wird gefunden, daß das Gebiet kleiner Frequenzen viel stärker von der Temp. abhängt als das großer Frequenzen, was an zwei Mikrophotogrammen von NaCl bei Temp. von 250° u. 700° näher gezeigt u. erörtert wird. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 17. 947—48. Okt. 1947. Leningrad, Phys.-techn. Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

AMBERGER. 120

Je. F. Gross und A. I. Stechanow, *Borns Theorie und die Ramanspektren der Alkalihalogenkrystalle*. Es wurden die RAMAN-Spektren 2. Ordnung der Krystalle von KCl, KBr, NaCl (aus Schmelzen derselben Salze gezüchtet) mikrophotografiert. Als anregende Strahlung wurde die Hg-Resonanzlinie $\lambda = 2537$ Å erzeugt. Das RAMAN-Spekt. 2. Ordnung wurde in 5 Stdn. bei 0,015 mm Spaltbreite erhalten. Die Kurven zeigen ein deutliches kontinuierliches Spektr. (RAMAN-Spekt. mit kontinuierlichem Grunde), wodurch die Krystallgittertheorie BORN'S bestätigt wird, im Gegensatz zu den Unters. KRISHNAN'S (1943—46) u. der Auffassung RAMAN'S (1941, 1943). (Известия Академии Наук СССР. Серия Физическая [Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. physique] 11. 364—66. Juli/Aug. 1947. Physikotechn. Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

v. WILPERT. 120

G. P. Motulewitsch, *Molekulare Lichtstreuung in Krystallen*. Die Theorie der mol. Streuung (LEONTOWITSCH-MANDELSTAM, MATOSI, GANS) ist noch unvollständig u. nicht ganz richtig. Vf. geht von den Ideen MANDELSTAM'S (1926) u. BRILLOUIN'S (1922) aus, u. behandelt die Streuung als eine Beugung des Lichtes an elast. Wärmewellen. Er betrachtet eingangs die Verschiebung einer flachen Ultraschallwelle, wobei das von POCKELS eingeführte Verhältnis der Änderung des Tensors der DE. zu den Deformationskoeff. eingeführt u. somit die Lichtausbreitung in einem Krystall betrachtet wird, dessen DE. sich mit der Zeit nach dem gefundenen mathemat. Ausdruck ändert. Dies führt zu einer Lösung MAXWELLSCHER Gleichungen für einen Krystall ohne Ultraschallwelle, jedoch mit bestimmter Verteilung der Ströme u. Ladungen, eine Aufgabe, die nach GINSBURG gelöst werden kann. Unter Hinzuziehung der BRAGGSCHEN Bedingung u. des POINTING'SCHEN Vektors gelangt Vf. zu einem mathemat. Ausdruck für die summar. Intensität des zerstreuten Lichtes. Die weitere Berechnung erfordert die Hinzuziehung elast. Konstanten, daher werden 2 konkrete Beispiele, Streuung des Lichtes in NaCl u. Quarz, berechnet, wobei gezeigt werden kann, daß ein kub. Krystall auch opt. (nicht nur mechan.) nicht völlig isotrop ist; beim Quarz erhält man verschied. Ergebnisse bei Rechts- u. Linksquarz, einen wesentlichen Unterschied in der Verteilung der Intensität nach Frequenz u. Polarisation, jedoch kaum einen Unterschied in der summar. Intensität. Im experimentellen Teil wurde daher auf Arbeiten mit gut ausgebildeten Quarzkrystallen geachtet u. gefunden, daß die Orientierungseffekte für Quarz I (II) $I_x : I_y : I_z = 1,155$ (1,18) : 1 : 0,985 (0,98) betragen, korr. 1,24 (1,28) : 1 :

0,98 (0,97), theoret. 1,32 : 1 : 0,99, also mit befriedigender Übereinstimmung. $NaCl$: $I_{NaCl}/I_{Qu}^x = 0,65$ (Mittel aus 5 Meßserien), korr. (auf Kombinationsstreuung) = 1,00, Theorie = 1,07 (befriedigende Übereinstimmung). Mol. Streuung in NaF : der Krystall streute nur 1,7mal stärker als Quarz bei Zimmertemp.; bei 170–180° entsprechend stärker. Die adiabat. elast. Konstanten ($\cdot 10^{10}$): $C_{11} = 94,1 \pm 0,5$; $C_{12} = 24,5 \pm 0,2$; $C_{44} = 27,4 \pm 2$; die opt.-elast. Konstanten: $P_{11} = 0,048$; $P_{12} = 0,143$; $P_{44} = 0,030$. Hieraus folgt eine 7mal geringere mol. Streuung bei NaF im Vgl. mit Quarz, eine qualitative Bestätigung der theoret. Folgerung. (Известия Академии Наук СССР. Серия Физическая [Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. physique] 11. 390–400. Juli/Aug. 1947. Physikal. Lebedew-Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

v. WILPERT. 122

W. H. Markwood jr., *Bestimmung von Molekulargewichten durch Lichtstreuung*. Histor. Entw. u. Grundlagen des Gebietes. (J. Franklin Inst. 244. 92–94. Juli 1947. Wilmington, Del., Hercules Exp. Stat.)

DREFAHL. 122

A. I. Anselm, *Die Theorie der elektrooptischen Erscheinungen in nichtpolaren Flüssigkeiten*. Es wird der Einfl. der gegenseitigen Ausrichtung anisotroper Moll. in unpolaren Fl. auf die elektr. Doppelbrechung (KERR-Effekt) u. die mol. Lichtstreuung untersucht. Diese Ausrichtung (bisher fälschlicherweise mit Hilfe des lokalen inneren Feldes nach DEBYE erklärt) wird durch die verallgemeinerte Atomverteilungsfunktion von DEBYE u. MENKE oder PRINCE u. ZERNIKE beschrieben. Die Theorie zeigt, daß der KERR-Effekt u. die Lichtstreuung von ein u. demselben die Ausrichtung beschreibenden Integralparameter abhängen, was gestattet, Theorie u. Experiment zu vergleichen, wie dies mit befriedigender Übereinstimmung für CS_2 u. *Bzl.* durchgeführt wird. Die dargelegte Theorie erlaubt eine einfache u. einheitliche Erklärung für die Abweichungen, die bei der Anwendung der „Gastheorie“ elektroopt. Erscheinungen auf den fl. Zustand entstehen. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 17. 489–506. Juni 1947. Leningrad, Akad., Physikal.-techn. Inst.)

AMBERGER. 122

J. M. Wiame, *Die metachromatische Reaktion von Hexametaphosphat*. Wss. Hexametaphosphatlgg. verschieben das Absorptionsmaximum wss. Toluidinblaulsgg. von 630 μ nach 530 μ . Bei einer Toluidinblaukonz. von $0,25 \cdot 10^{-4}$ mol. ist die Verschiebung am größten, wenn die Phosphatkonz. das 8fache der Farbstoffkonz. beträgt. Für höhere u. niedrigere Phosphatkonz. nimmt der Effekt wieder ab. Die Ursache der Erscheinung, die für Hexametaphosphat spezif. ist, wird in einer Art Polymerisation der Farbstoffmoll. auf den Phosphatmoll. gesehen. (J. Amer. chem. Soc. 69. 3146–47. Dez. 1947. St. Louis, Mo., Washington Univ., School of Med., Dep. of Biol. Chem.)

GABRIELE GÜNTHER. 122

Jean Bricard und Alfred Kastler, *Die Verwendung des Polariskops nach Savart-Lyot zur Entdeckung von Himmelsstrahlungen in der Nacht und in der Dämmerung und Untersuchungen ihrer Polarisationserscheinungen*. Eine Quarzplatte der Dicke 13 mm, 30° gegen die opt. Achse geschnitten, wird zwischen zwei gekreuzte Polarisatoren gestellt. Das Syst. gibt im konvergenten monochromat. Licht ein nach SAVART benanntes Streifensyst., das man photograph. erfassen kann. Die Helligkeit der Aufnahme wurde nach einem von LYOT angegebenen Verf. vergrößert, indem der Analysator durch eine doppelbrechende Platte ersetzt wurde, die unter bestimmtem Winkel geschnitten war. Mit dieser Einrichtung wurden bei Verwendung verschied. Plattensorten nach Belichtungsdauer von mehreren Stdn. Streifen erhalten, die verursacht wurden von den Linien 5577 Å u. 6300 Å bei Aufnahmen am Nachthimmel, von der D-Linie des Na bei Aufnahmen in der Dämmerung. Die grüne Linie am Nachthimmel ist nur wenig polarisiert, weit weniger, als CHWOSSTIKOW (C. 1939. II. 3016) angibt. Unterss. an der D-Linie sind noch im Gange. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 224. 1555–56. 2/6. 1947.)

ROEDER. 122

W. G. Alexejewa und Ss. L. Mandelstam, *Über die Art des Leuchtens der Metallatome im inneren Flammenkonus*. Das Leuchten von Sn-Atomen in der C_2H_2 -Luft-Flamme wurde nach 2 Verf. untersucht: $SnO + 10\%$ Graphitpulver wurden in der üblichen Weise als Pulver in die Flamme eingeführt, dabei wurden die Intensitäten von 6 Sn-Linien (2840, 2850, 2863, 3009, 3175, 3262 Å) gemessen (als Einheit galt die Intensität der 3175-Å-Linie). Die Intensitäten u. die (bekannt) Übergangswahrscheinlichkeiten u. Energien der oberen Niveaus ergaben für die BOLZMANN-Verteilung für die äußere Flammenzone eine Gerade, für die innere Zone keine Gerade, also gilt dort nicht BOLZMANN'S Verteilungsgesetz für die Verteilung der Sn-Atome nach den angeregten Niveaus im inneren Flammenkonus. Beide Zonen wurden durch Quarzröhren getrennt. — Nach einem zweiten Verf. wurden die Temp. aus der Umkehrung

der Linien gemessen. Das Verschwinden der Linie auf dem Grunde des kontinuierlichen Spektr. wurde visuell mittels Okular beobachtet. In der äußeren Flammezone wurde bei der Temp.-Messung mit den gewählten Linien (je eine) des Na, Li, K, Tl eine Temp.-Konstanz festgestellt, im inneren Konus zeigte jede Linie ihre Eigentemp., d. h. das KIRCHHOFFSCHE Gesetz galt dort nicht. Im inneren Konus ist daher die Anregung der Metallatome keine therm., sondern chemilumineszente Prozesse spielen da eine Rolle. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 17. 759—63. Aug. 1947. Physikal. Lebedew-Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

v. WILPERT. 125

Karl Przibram, *Über Fluoreszenz*. Für Nichtphysiker u. Nichtchemiker verständliche kurze Darst. der Lumineszenz. (Mikroskopie [Wien] 2. 68—73. 1947.)

BRAUER. 125

W. W. Antonow-Romanowski, *Bestimmung der absoluten Lichtausbeute beim Aufblitzen der Phosphore unter der Einwirkung „roten“ Lichtes*. Bei monochromat. Anregung ist die Best. der absol. energet. Lichtausbeute sehr einfach, wenn das lumineszierende Medium nicht diffus zerstreut. Bei den Phosphoren CaS, SrS + Ce, Sm ist das jedoch der Fall. Es wurde daher sichtbares Licht (Wellenlänge λ_0 gleich der Leuchtfarbe) aus einem Monochromator auf einen Schirm gerichtet u. die Helligkeit des Schirms photometr. gemessen, wobei spezielle Verss. zeigten, daß sowohl beim Selbstleuchten wie beim Beleuchten die Helligkeit nicht vom Auffallwinkel abhing, daher die Streuung der Energie in beiden Fällen das gleiche (LAMBERTSCHE) Gesetz befolgt. Die Hauptmessung erfolgte durch visuelle Photometrie des Aufblitzens des Phosphorschirmes unter der Einw. infraroten Lichts (mit 300-W-Birne belichteter Monochromator). Die Best. ist sehr ungenau, da im Nenner $1 - P_\lambda$ (Diffusionskoeff. $\approx 0,95$) steht. Die Best. aus der auffallenden Energie war genauer ($\sim 20\%$ Abweichung von direkter Photometrie): 2 fast parallele Lichtbündel fielen a) durch ein Marblitglas (infrarotdurchlässig) auf den Phosphorschirm, b) durch ein Farbfilter (λ_0 -durchlässig) auf ein weißes Blatt. Photometr. wurde die relative Helligkeit gemessen (Durchlässigkeit des Marblitglases u. Albedo des Papiers waren bekannt). (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 17. 708—10. Aug. 1947. Physikal. Lebedew-Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

v. WILPERT. 125

Ss. A. Popok und F. D. Klement, *Der Einfluß infraroter Strahlen auf die Erregung des Leuchtens von CaS-Pb-Phosphoren*. Es werden die Erscheinungen untersucht, die bei Infrarotbestrahlung eines mit UV-Licht erregten CaS-Pb-Phosphors entstehen. Die Helligkeit des Aufleuchtens ist proportional zur Intensität des infraroten u. UV-Lichts. Die Helligkeit des stationären Leuchtens bei gleichzeitiger Bestrahlung des Phosphors mit UV- u. infrarotem Licht ist gleich der Helligkeit bei UV-Bestrahlung allein. Bei Erregung des Phosphors mit UV-Licht wird der stationäre Zustand nach etwa 8—10 Min. erreicht, der halbe Wert des stationären Zustandes bereits nach 0,3 Sekunden. Bei Beleuchtung des Phosphors mit infrarotem Licht in verschied. Zeitpunkten bis zur Erreichung des stationären Zustandes wird ein Aufleuchten nur für Zeitpunkte beobachtet, für die die Helligkeit über dem rasch erreichten Halbwert des stationären Zustandes liegt. Wenn nach Erreichung des stationären Zustandes unter gleichzeitiger Bestrahlung des Phosphors mit UV- u. infrarotem Licht das infrarote Licht abgeschaltet wird, so fällt die Lumineszenzhelligkeit auf annähernd den Halbwert des stationären Zustandes. Die Lumineszenzintensität eines Phosphors, der sich unter dem Einfl. infraroter Strahlen befindet, fällt exponentiell ab, während diejenige eines nicht infrarotbestrahlten Phosphors weder nach einer exponentiellen, noch nach einer hyperbelförmigen Funktion abfällt. Es wird eine Erklärung der beobachteten Erscheinung gegeben. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 17. 915—23. Okt. 1947. Leningrad, Univ., Physikal. Inst.)

AMBERGER. 125

F. I. Wergunass und F. F. Gawrilow, *Temperaturlöschung der Photolumineszenz des Zinkoxyds, ZnO* KAHLBAUM (mit grüner Photolumineszenz) wurde bei Zimmertemp., bei 600 u. 730° zur Lumineszenz mit dem Licht einer Hg-Überhochdrucklampe (durch Uviolglas filtrierte) angeregt u. die relativen Lumineszenz-Intensitäten gemessen; sie lassen sich durch einen Ausdruck darstellen, der dem von GURNEY u. MOTT (C. 1939. I. 4435) für die Quantenzahl der Lumineszenz gefundenen nahe kommt; der physikal. Sinn der bestimmenden Größen C u. U, der Annahme vom Rekombinationscharakter des Leuchtens entsprechend, ist hier ein anderer. Aus dem Temp.-Gang der Leitfähigkeit bei 18—100° folgte $U = 0,36$ eV, ferner 0,6 u. 0,8 eV für die bei 600 u. 730° erhitzten Proben. Bei Abschwächung (1:11,4) der Intensität des anregenden Lichts

bleibt U konstant, C hingegen steigt ($C = 1,87 \cdot 10^8 \rightarrow 3,15 \cdot 10^8$). Bei 600° ist $C = 6,3 \cdot 10^6$, bei 730° gar $1,9 \cdot 10^8$, die Annahme vom Verschwinden der Elektronen von den Zn-Niveaus in die leitende Zone wird dadurch wahrscheinlich gemacht. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 57. 31—34. 1/7. 1947. Tomsk, Staatl. Univ., Sibir. Physikotechn. Inst.) v. WILPERT. 125

W. L. Lewschin, *Über die gegenseitige Einwirkung von Zn- und Mn-Aktivatoren in ZnS-Mn-Phosphoren.* (Vgl. C. 1947. 705. 706.) Es wird das Zn- u. Mn-Leuchten in ZnS-Mn-Phosphoren in Abhängigkeit von der Erregungsintensität, der erregenden Wellenlänge, der Mn-Konz. u. der Temp. untersucht u. gezeigt, daß beide Aktivatoren ihre Erregungsenergie aus einer gemeinsamen Quelle, den Absorptionszentren, erhalten, was zu nichtlinearen Beziehungen zwischen den Erregungsintensitäten u. dem Lumineszenzleuchten für diese Aktivatoren führt. Die Quantenausbeute des Mn-Leuchtens ist eine mit der Mn-Konz. steigende Funktion. Vf. stellt die Abhängigkeit der Zunahme der Lumineszenzhelligkeit von ZnS-Mn-Phosphoren bei Temp.-Erhöhung von der Erregungsintensität fest u. erklärt die Ursachen u. Bedingungen der Lumineszenzzunahme bei Temp.-Erhöhung für Phosphore, die sich nicht im Zustand der eingefrorenen Lichtsumme befinden. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 17. 675—88. Juli 1947. Lebedew-Inst. für Physik der Akad. der Wiss. der UdSSR.) AMBERGER. 125

Ss. A. Fridman, A. A. Tscherepnew und T. Ss. Dobroljubskaja, *Helligkeit und spektrale Lumineszenzverteilung von Zinksulfidphosphoren mit verschiedenen Aktivatoren.* Es werden für Zinksulfidphosphore die Kurven der Abhängigkeit der Gesamtlumineszenzhelligkeit von der Konz. des Aktivators (Ag, Cu, Mn; sowie Co, Ni, Fe als „Killer“) bei einer Glühtemp. von im allgemeinen 1200° , sowie der spektralen Lumineszenzhelligkeit von ZnS-Cu u. ZnS-Zn bei verschied. Glühtemp. u. Konz., von ZnS-Cu, ZnS-Mn, ZnS-Ag bei 1200° Glühtemp. u. verschied. Konz. u. von ZnS-Cu-Mn; ZnS-Cu-Ag, ZnS-Cu-Fe; ZnS-Cu-Ni; ZnS-Cu-Co bei 1200° Glühtemp. angegeben (vgl. LEWSCHIN (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 54. [1946.] 127). (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 57. 451—54. 11/8. 1947. Physikal. Lebedew-Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) AMBERGER. 125

William Primak, R. Keith Osterheld und Roland Ward, *Die Wirkungsweise von Flußmitteln bei der Präparation von ultratempfindlichen Phosphoren der Erdalkalisulfide und -selenide.* Vf. bemerken, daß das in den herkömmlichen Rezepten dem Grundmaterial (z. B. SrS) zugesetzte Flußmittel (z. B. CaF_2) allein nicht wirksam ist, sondern gemeinsam mit anwesendem Erdalkalisulfat. Die Systeme CaF_2 - SrSO_4 u. LiF - SrSO_4 wurden untersucht u. ihre Liquidusflächen werden mitgeteilt. Rkk. zwischen Flußmittel u. Grundmaterial wurden beobachtet. Sowohl die grundmaterialfremden Anionen als auch Kationen beeinflussen die Farbe des Emissionslichtes der Phosphore in dem Sinne, wie man es bei Vertretung der Grundmaterialionen durch die Ionen des Flußmittels erwarten sollte. Das Sulfat reagiert überdies mit SrSe unter Bldg. von Oxyd u. Sulfid, welch letztere, wenn in geringer Menge vorhanden, bes. helle u. empfindliche Phosphore ergeben. Gute, mit Eu-Sm aktivierte Phosphore konnten Vf. auch ohne Flußmittel durch Red. des aktivierten SrSO_4 oder SrSeO_3 mit H_2 , NH_3 oder H_2S erhalten. Das Verf. versagte aber bei Ce-Sm-Phosphoren. (J. Amer. chem. Soc. 69. 1283—87. Juni 1947. Brooklyn, Polytechn. Inst., Dep. Chem.) BRAUER. 125

Arthur L. Smith, R. D. Rosenstein und Roland Ward, *Die Darstellung von Strontiumselenid und seine Eigenschaften als Grundmaterial für infrarotempfindliche Phosphore.* Es werden die Darstellungsbedingungen von SrSe aus reinstem SrSeO_3 untersucht Am geeignetsten ist die Red. mit NH_3 zwischen 780° u. 860° . Sie gibt Präpp. mit 99—99,7% SrSe, während bei Red. mit H_2 nur 96—98% ig. Präpp. erhalten werden. Die Darst. der SrSe-Phosphore erfolgte analog der der SrS-Phosphore (J. Amer. chem. Soc. 69. [1947.] 1283). Auf 100 Teile SrSe wurden 12 Teile einer Mischung gleicher Teile SrSO_4 u. CaF_2 mit Aktivatorzusätzen von 200/1 Million verwendet. Die von den Vf. kurz als SrSe-Phosphore bezeichneten Präpp. enthielten stets geringe Mengen SrS. — Bei Ersatz des SrS in dem „Standard VI-Phosphor“ 100 SrS (0,02 Sm, 0,020 Eu), 6 SrSO_4 , 6 CaF_2 durch SrSe trat nur sehr schwache Emission im Gelben auf. Ein sehr empfindlicher Phosphor konnte bei Ersatz des SrSO_4 durch SrSO_3 erhalten werden, was auf die Bldg. von SrS beim Calcinieren zurückgeführt wird, da ein Phosphor der Zus. 100 SrSe + 5 SrS (0,020 Sm, 0,020 Eu), 6 SrSO_4 , 6 CaF_2 (I) die gleichen Eigg. zeigte wie Phosphore mit SrSO_3 an Stelle von SrSO_4 + SrS. — Allg. zeigte sich bei den SrSe (Sm, Eu)-Phosphoren, daß kleine Mengen Oxyd oder Sulfid die Empfindlichkeit steigern. Steigende Mengen Sulfid verursachten eine Verschiebung der Emission

nach der roten Seite, während Oxydkonz. über 3% ein schnelles Absinken der Empfindlichkeit zur Folge hatten. Bei I lag das Maximum der Anregung bei $0,9 \mu$, das Maximum der Emission bei $0,59 \mu$ (Wiedergabe der Kurven). — Ferner wurden SrSe-Phosphore mit den Aktivatoren Bi-Mn, Bi-Pb, Cu-Bi, Cu-Pb, Eu-Pb, Eu-Bi, Sm-Bi u. Sm-Ce untersucht, von denen nur der Eu-Bi-Phosphor starke Infrarotempfindlichkeit zeigte. Es werden noch die Anregungskurven für die beiden Phosphore 100 SrSe (Eu, Bi), 6 SrSO₃, 6 CaF₂ u. 100 (CaSe, CaO) (Sm, Eu), 6 CaSO₄, 6 CaF₂ mitgeteilt. (J. Amer. chem. Soc. 69. 1725—29. Juli 1947. Brooklyn, Polytechnic Inst., Chem. Labor.) RÜDRFF. 125

Harry M. Davis, Energy Unlimited: the Electron and Atom in Everyday Life. New York and Toronto: Murray Hill Books, Inc. 1947. (XIV, 273 S.) \$ 4.

Heinrich Walland, Das Atom und sein Zerfall. Eine leicht faßl. Einf. in d. Wesen d. Atome, d. Grundstoffumwandlg. u. d. Atomenergie mit e. Besprechg. d. Atombombe u. ihrer Wirkg. Wien: Literaria-Verl. 1947. (80 S. m. 10 Fig.) \$ 8,80.

A₂. Elektrizität. Magnetismus. Elektrochemie.

Rudolf Frerichs, Die Photoleitfähigkeit von „unvollkommenen Phosphoren“. Untersucht wurden synthet. Einkristalle von CdS, CdSe u. CdTe, welche hergestellt waren durch Rk. von Cd-Dampf mit H₂S, H₂Se u. H₂Te. Kristalle von CdS sind durchsichtig im Infrarot u. Rot. Bei dünnen Kristallen beginnt bei Zimmertemp. die Absorption bei etwa 6000 Å, sie steigt dann langsam an, bis sie bei 5200 Å eine sehr steile Absorptionskante erreicht. Von hier ab nach kürzeren Wellenlängen zu sind die Kristalle vollkommen undurchsichtig. Während der Absorptionskoeff. oberhalb 5200 Å bis zu 1 mm^{-1} ansteigt, ist er unterhalb 5200 Å 10^4 — 10^6 mal stärker. Die Absorption in diesem Gebiet ist ganz metall. u. das Reflexionsvermögen entsprechend hoch. Bei den Untersuchungen über die Photoleitfähigkeit des CdS im Gebiet von 4000—6000 Å ergab sich ein sehr scharfes selektives Maximum bei Feldstärken von 5000 V/cm, wobei die Breite des Maximums etwa 50 Å betrug. Mit abnehmender Temp. nimmt das Maximum noch zu u. verschiebt sich zum Violett; mit zunehmender Temp. wird das Maximum kleiner u. verschiebt sich zum roten Ende des Spektrums. Bei 300° wird die Photoleitfähigkeit sehr klein u. ist kaum noch feststellbar. Messungen der Photoleitfähigkeit bei kürzeren Wellenlängen (Hg-Hochdruckbogen) ergaben, daß sie über den ganzen Bereich hinweg konstant ist. Die Photoleitfähigkeit in diesem Gebiet der kurzen Wellen erreicht Sättigung bei höheren Feldstärken u. ist im ganzen gesehen stabiler u. besser definiert als die Photoleitfähigkeit im Gebiet der längeren Wellen. Auch bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen, α -, β - u. γ -Strahlen wurde deutlich Photoleitfähigkeit festgestellt. — Bei dem CdSe sind gegenüber dem CdS die Absorption u. die beträchtliche Photoleitfähigkeit nach Rot zu verschoben. Das Maximum der selektiven Leitfähigkeit liegt bei 6000 Å. CdTe-Kristalle zeigten eine weitere Verschiebung der Absorption u. der selektiven Leitfähigkeit nach dem roten Ende zu. Das Maximum der selektiven Leitfähigkeit liegt jetzt bei 6200 Å. — Die ganz allg. beobachteten Erscheinungen stehen in Übereinstimmung mit der zonalen Theorie der Phosphoreszenz. — Es wird zum Schluß noch kurz über die Verwendung der untersuchten Substanzen in Photozellen berichtet. (Physic. Rev. [2] 72. 594—601. 1/10. 1947. Berlin-Charlottenburg, Techn. Univ.)

GOTTFRIED. 135

Ss. G. Ryshanow, Vom inneren Photoeffekt in Halogensilberkristallen. Bei der Betrachtung des inneren Photoeffekts in idiochromat. Silberhaloidkristallen werden mathemat. die Abhängigkeit des Photostroms von der Spannung des angelegten elektr. Feldes u. die spektrale Verteilung der Lichtabsorption abgeleitet. — Die freie Weglänge der Photoelektronen im Einzelfeld ist bei idiochromat. Kristallen tausende von Malen größer als bei gefärbten Kristallen (vgl. Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 16. [1946.] 229), das weist auf einen grundsätzlich anderen Abschwächungsmechanismus hin. Vorliegend wird Ag-Ausscheidung unter Lichteinw. angenommen u. zunächst die energet. Zonen im elektr. Felde, namentlich das Verh. u. die Stabilität des Paares Elektron-Loch, betrachtet. Berechnung der freien Weglänge u. des Lichtabsorptionskoeffizienten. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 17. 240—50. 1947. Baku, Staatl. Aserbeidshaner Univ., Lehrstuhl für theoret. Physik.)

v. WILPERT. 135

B. T. Kolomijetz und Ss. M. Rywkin, Photoelektrische Eigenschaften der Sulfide und Selenide des Indiums. Von den untersuchten 6 Verbb. In₂S, In₂S₃, In₂S₃, In₂Se, In₂Se₂, In₂Se₃, hergestellt durch stöchiometr. Zusammenschmelzen im Vakuum, zeigen In₂Se u. In₂Se₃ sehr kleine u. lediglich InSe große lichtelektr. Leitfähigkeit, wobei die

InSe-Schicht im Vakuum erwärmt werden muß. Da sich bei der Behandlung von InS mit S-Dampf eine Erhöhung der lichtelektr. Leitfähigkeit ergab, wurden die untersuchten Verb. neben verschied. Wärmebehandlung auch S- u. Se-Dämpfen ausgesetzt. — Die lichtelektr. Leitfähigkeit im Infrarot von InSe kann durch metall. In im Überschuß erklärt werden, das Verschwinden des infraroten Maximums u. die Verschiebung der Empfindlichkeit ins Sichtbare bei Behandlung mit Se-Dampf durch Absättigung des überschüssigen In. Die Deutungsverss. für das nahe Zusammenfallen der spektralen Empfindlichkeit für Se u. InSe bzw. S u. InS sind noch widerspruchsvoll. (Журнал Технической Физики [J. techn. Physics] 17. 987—92. Sept. 1947. Leningrad, Inst. für Techn. Physik.)

AMBERGER. 135

SS. G. Ryshanow, *Über den selektiven photoelektrischen Effekt bei extrem dünnen Filmen von Alkalimetallen*. Es wird gezeigt, daß der selektive Photoeffekt bei extrem dünnen Filmen von Alkalimetallen nicht vollständig als rein opt. Interferenzphänomen gedeutet werden kann, sondern der Anwendung der Wellenmechanik zu seiner Erklärung bedarf. Dadurch kann der Effekt als Ergebnis des Tunneleffektes von Elektronen des Filmes durch die sie umgebende Potentialschranke gedeutet werden. Diese Schranke wird vom quantenmechan. Effekt der gegenseitigen Beeinflussung der Elektronen gebildet. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 17. 19—29. 1947.)

HELMES. 135

H. A. Liebhafsky und A. F. Winslow, *Cäsiumchromatkügelchen in Photozellen*. Die aus Alkalimetall u. reduzierenden Bestandteilen bestehenden gepreßten Kügelchen in Photozellen sollen das Alkalimetall ergänzen, das zur lichtempfindlichen Belegung notwendig ist. Cs₂CrO₄ als Metallträger u. Si als reduzierender Bestandteil erwiesen sich als günstigste Komposition. Ti u. Sr waren weniger gute Reduktionsmittel. Die Menge des freigewordenen Metalls wurde dadurch bestimmt, daß Wasserdampf auf die Metallfläche einwirkte u. das Alkalihydroxyd titriert wurde, außerdem wurde der freigewordene H₂ bestimmt. Der Temperatureinfl. wurde beobachtet. Der chem. Vorgang verlief auf Grund der Wärmetönungen u. der Reaktionsgeschwindigkeit nach dem Schema: 1. Exotherme Rk.: $4 \text{ Cs}_2\text{CrO}_4 + 3\text{Si} = 2 \text{ Cr}_2\text{O}_3 + 3 \text{ SiO}_2 + 4 \text{ Cs}_2\text{O}$, 2. Explosionsartige Rk.: $4 \text{ Cs}_2\text{O} + 2 \text{ Si} = 2 \text{ SiO}_2 + 8 \text{ Cs}$. (J. appl. Physics 18. 1128—32. Dez. 1947. Schenectady, N. Y., General Electric Co., Res. Labor.)

ROEDER. 135

G. A. Morosow, *Oberflächenionisation des Bariums auf Wolfram*. Die Meßresultate der Temp.-Abhängigkeit der Oberflächenionisation des Ba auf W sind wesentlich verschieden von den Resultaten von GUTHRIE (Phys. Rev. [2] 49. [1936.] 868), entsprechen aber einer Formel von LANGMUIR, die dann noch besser angenähert wird, wenn man den angeregten Zustand des Ba-Atoms u. -Ions berücksichtigt. (Журнал Технической Физики [J. techn. Physics] 17. 1143—48. Okt. 1947. Leningrad, Allunionswiss. Forschungsinst. für Technik.)

HELMES. 135

SS. W. Pützyn, *Die Emission der Oxydkathode*. Übersicht mit 38 Literaturangaben. (Журнал Технической Физики [J. techn. Physics] 17. 965—82. Sept. 1947.)

AMBERGER. 135

F. Spitzer, *Piezoelektrizität und Verwandtes*. Teil I. Phänomenologie u. geschichtlicher Abriss der Entdeckung piezoelektr. Erscheinungen. Meßmethoden zur Auffindung, piezoelektr. Moduln u. ihre tabellar. Zusammenstellung. Teil II. Referat der speziellen Seignettelektrizität, ihrer charakterist. Eig. u. ihrer Analogien zum Ferromagnetismus. Prakt. Anwendungen der Piezoelektrizität. Ausführliche Besprechung einer Buchveröffentlichung von WALTER G. CADY: „Piezoelectricity“. (Naturwiss. 34. 40—45; 76—80. 1947. [ausg. Dez.] Göttingen, Univ., Phys.-Chem. Inst.)

PIEPLOW. 135

Luis Brú Villaseca und Carlos Gómez Herrera, *Das elektrolytische Verhalten in Gegenwart eines Spannungsimpulses*. Wenn in einem starken Magnetfeld durch plötzliche Änderungen ein Induktionsstoß auf ein zwischen den Polen befindliches Leitfähigkeitsgefäß, das einen Elektrolyten enthält, ausgeübt wird, so stellen Vff. fest, daß der Widerstand des Elektrolyten größer wird, als theoret. für einen metall. Leiter zu erwarten ist. Dieser Effekt, der auch auftritt, wenn an die Zelle kurzzeitig eine Spannung angelegt wird, u. der nur dann eintritt, wenn das Metall im Elektrolyten von dem Elektrodenmetall verschieden ist, kann auf keine Polarisationsart oder Überspannung zurückgeführt werden, da die dann zu erwartende Spannungs- oder Ladungsabhängigkeit nicht beobachtet werden konnte. Zur Erklärung nehmen Vff. eine Schicht zwischen Elektrodenmetall u. Lsg. an, deren Widerstand beim Einsetzen des Spannungsimpulses größer ist als während des weiteren Stromflusses. (J. chem. Physics 15. 152. März 1947. Sevilla, Spanien, Univ.)

FAHLENBRACH. 138

Charles M. Mason und Winifred M. Blum, *Aktivität der Orthophosphorsäure in wässriger Lösung bei 25° aus Messungen der EK. mit einer Bleiamalgam-Bleiphosphat-Elektrode.* Es wird die Aktivität der H_3PO_4 bei Konz. bis zu 10 Mol/l aus Messungen der EK. mit einer Pb-Amalgam-, Pb-Phosphat-Elektrode abgeleitet. Bei Konz. der Säure von 0,01–0,1 Mol/l stimmen die Ergebnisse mit Aktivitätsbestimmungen aus Dampfdruckmessungen überein. Die Abweichungen, die sich bei höheren Säurekonz. zeigen, werden mit zunehmender Löslichkeit von Pb-Phosphat in stärkerer H_3PO_4 erklärt. Das Standardpotential für die Elektrode $Pb|PbHPO_4|H_2PO_4^-$ wird mit 0,2448 V, das für die Elektrode $Pb|PbHPO_4|H_2PO_4^-$ wird mit 0,2507 V bei 25° angegeben. (J. Amer. chem. Soc. 69. 1246–50. Juni 1947. Tennessee Valley, Technol. Inst., Chem. Res. Dep.) SEIDEL. 139

R. F. Reitemeier und A. D. Ayers, *Bestimmung der Calciumionenaktivitäten in übersättigten, mit Natriummetaphosphat stabilisierten Lösungen mit Tonmembranelektroden.* Es ist bekannt, daß Zusatz einer geringen Menge glasigen Na-Hexametaphosphats zu einer übersättigten Lsg. von $CaCO_3$ die Fällung verzögert oder auch verhindert. Zur Erklärung war als möglich angenommen worden, daß das Na-Hexametaphosphat die Aktivität der Ca-Ionen red., so daß sie sich mit Carbonationen kondensieren können, um $CaCO_3$ -Kerne zu bilden. Zur Nachprüfung dieser Vorstellung wurde mit Hilfe von Ca-Bentonit-Membranelektroden die Aktivität von Ca-Ionen untersucht in Lsgg. von $NaHCO_3$ nach Zusatz geringer, wechselnder Mengen von Na-Hexametaphosphat u. nach Entfernung von CO_2 aus den Lsgg. durch Durchleiten von Luft unter vermindertem Druck oder durch kurzes Kochen. Gefunden wurde, daß bei Nichtentfernung von CO_2 der Zusatz von Metaphosphat weder den pH-Wert noch die Aktivität der Ca-Ionen beeinflusst. Auch bei den durchlüfteten u. gekochten Lsgg. konnte ein Einfl. des zugesetzten Metaphosphats auf die Ionenaktivität nicht festgestellt werden. (J. Amer. chem. Soc. 69. 2759–61. Nov. 1947. Beltsville, Md., U. S. Dep. of Agric., Agric. Res. Administration, Bureau of Plant Ind., Soils and Agric. Engng.)

GOTTFRIED. 139

Georgi Nadjakov, *Über den Voltaeffekt.* Ein früher vom Vf. beschriebenes Verf. zur Messung von Kontaktpotentialen (C. 1948. II. 695) wird theoret. behandelt. Die theoret. Ansätze zeigen gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen der Methode. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 225. 1134–35. 10/12. 1947.)

REUSSE. 140

A. Witt Hutchison, *Die Mangan-II-Ion-Mangandioxydelektrode.* Vf. mißt die EK. der Zelle $H_2/HClO_4-Mn(ClO_4)_2/MnO_2$. Das MnO_2 ist nach der Meth. von Popoff, RIDDICK u. BECKER (J. Amer. chem. Soc. 52. [1930.] 2624) hergestellt u. gereinigt, u. Vf. findet, entgegen den Befunden dieser Autoren, daß die MnO_2 -Elektrode durchaus reversibel arbeitet. — Aus den Messungen wird für das mol. Potential der Dioxylelektrode entsprechend der Rk.: $4H^+ + MnO_2(\text{fest}) + 2e^- \rightarrow Mn^{++} + 2H_2O$ ein Wert von 1,230 V berechnet. BROWN u. LIEBHAFSKY (J. Amer. chem. Soc. 52. [1930.] 2595) berechneten aus ähnlichen Messungen einen um 6 mV höheren Wert. (J. Amer. chem. Soc. 69. 3051–54. Dez. 1947. State College, Pa., School of Chem. and Physics.)

GABRIELE GÜNTHER. 140

Ju. K. Delimarski, Je. M. Skobetz und W. D. Rjabokon, *Die Zersetzungspotentiale von Metallbromiden in geschmolzenen Natrium- und Kaliumbromiden als Lösungsmittel.* Es wurden die Zersetzungspotentiale der folgenden Bromide bestimmt: $NaBr$, $MnBr_2$, $FeBr_3$, $ZnBr_2$, $CdBr_2$, $PbBr_2$, $AgBr$, $CoBr_2$, $CuBr$, $NiBr_2$, $HgBr$, $BiBr_3$. Die Zersetzungspotentiale der $NaBr$ - KBr -Schmelze wurde bei 680, 740 u. 800° gemessen u. zu –3,18 V gefunden. Aus den bei 700° gemessenen Werten kann die folgende Spannungsreihe entnommen werden: Mn , Zn , Cd , Fe , Al , Cu , Pb , Co , Ag , Ni , Hg , Bi . Diese Reihe unterscheidet sich von allen bekannten elektrochem. Metallreihen in geschmolzenen Bromiden, darunter auch den reinen Bromiden selbst, was durch die Bldg. von Schmelzen komplexer Verbb. oder den großen Temp.-Koeff. der Zersetzungspotentiale u. der elektromotor. Kräfte der galvan. Ketten erklärt werden könnte. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 21. 843–48. Juli 1947. Kiew, Inst. für allg. u. anorgan. Chem. der Akad. der Wiss. der UkrainSSR.)

HELMES. 140

Pierre Jolibois, *Über die Trennung von Salzen im Verlauf der wässrigen Elektrolyse.* Unter Verwendung der früheren Ergebnisse (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 225. [1947.] 609) berichtet Vf. über Elektrolyseverss. an wss. Lsgg. von Na_2SO_4 , bei denen bei genügend langer Elektrolysedauer eine Trennung in H_2SO_4 (Anode) u. $NaOH$ (Kathode) erreicht werden konnte. Die theoret. Grundlagen werden erörtert. Bei der Elektrolyse von wss. $AgNO_3$ konz. sich im Anodenraum HNO_3 , während sich an der Kathode metall. Ag abscheidet. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 225. 653–55. 20/10. 1947.)

GOTTFRIED. 141

Georges Weiss, *Über die Gewinnung von metallischem Antimon durch Schmelzfluß-elektrolyse*. Beschrieben wird die Schmelzflußelektrolyse von Sb_2O_3 u. Sb_2S_3 in Bädern der Zus.: $\text{NaPO}_3 + \frac{1}{2} \text{NaCl} + \frac{1}{15} \text{Sb}_2\text{O}_3$ (I), $\text{NaPO}_3 + \frac{1}{3} \text{NaCl} + \frac{1}{12} \text{Sb}_2\text{S}_3$ u. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \frac{1}{2} \text{NaF} + \frac{1}{9} \text{Sb}_2\text{O}_3$ (II) (oder Sb_2S_3). Während bei den Bädern mit Sb_2S_3 eine kontinuierliche Abscheidung von metall. Sb nicht durchführbar ist, da Bldg. von Sulfatationen u. Sulfantimoniten eintritt, ist bei den mit Sb_2O_3 beschickten Bädern eine Stromausbeute von $\sim 70\%$ (bei I) u. $\sim 40\%$ (bei II) bei einer optimalen Elektrodenentfernung von 17 mm u. Temp. von ~ 700 — 800° (bei I) u. $\sim 850^\circ$ (bei II) erhalten worden. Die Kathodenstromdichte betrug 0,1 Amp/qcm. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 476—78. Mai/Juni 1947. Lille, Fac. Sci., Labor. Chim. gén. et organ.)

H. A. LEHMANN, 141

W. I. Pawlow, *Elektrolyse bei aufeinanderfolgendem Stromdurchgang durch eine gasförmige und flüssige Phase. Ein neuer Typ der Elektrolyse im neutralen Medium (destilliertem Wasser)*. Die Elektrolyse erfolgte in einem U-Rohr; während die Kathode sich im Gas (Luft) befindet, taucht die Anode in die sich darunter befindende elektrolyt. Lösung. Unter der Kathode wird vorsichtig ohne Durchmischung eine 4—5 cm hohe Schicht von dest. W. aufgetragen. Es wurden Lsgg. von AgNO_3 , CuCl_2 , CuSO_4 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, AuCl_3 in beschriebener Weise elektrolysiert u. gefunden, daß Oxide des Ag u. Pb, ferner koll. Lsgg. von metall. Ag, Cu, Au nachzuweisen sind, so daß auf diese Art koll. Lsgg. von Metallen herstellbar sind. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 55. 37—40. 1/1. 1947.) v. WILPERT, 141

I. A. Lewin, G. W. Akimow und G. B. Klark, *Teilweise polarisierte Mehrelektroden-systeme*. In früheren Arbeiten (vgl. C. 1933. I. 122) entwickelte AKIMOW eine Meth., Korrosionsprobleme durch eine „Ersatzschaltung“ in Form von Mehrelektroden-systemen zu schematisieren. Vereinfachende Annahmen können entweder den OMSCHEN Widerstand oder die Polarisation derartiger Systeme vernachlässigen. In der vorliegenden Arbeit werden graph. Methoden zur Lösung des allg., bis jetzt nicht behandelten Falles einer Berücksichtigung dieser beiden Größen für ein aus 4 (oder beliebig mehr) Elektroden in Sternschaltung bestehendes Syst. angegeben. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. 1403—06. 1/12. 1947.) AMBERGER, 142

I. D. Nefedowa und A. I. Krassiltschikow, *Untersuchung einer Silberkathode in Gegenwart gelösten Sauerstoffs*. Die kathod. Polarisation des Ag in einer unbewegten Lsg. eines Elektrolyten, der mit Luft gesätt. wurde, ergab keine merkbaren Oberflächen-änderungen vor u. nach der Polarisation. Untersucht wurden Lsgg., die 0,1 mol. K_2SO_4 , 0,1 mol. KCl , 0,1 mol. NaOH u. 0,1 mol. K_2SO_4 bei pH 9,2 u. 5,6 enthalten bei Sättigung mit Luft u. 0,1 mol. K_2SO_4 bei Sättigung mit H_2 . Die Korrosionsbeständigkeit des Ag wird durch die geringe Verwandtschaft des Ag mit O_2 u. durch die Überspannung bei der Red. des O_2 erklärt. Die Red. der Korrosionsprodd. geht bei positiveren Potentialen vor sich als die des O_2 . Alkalizugabe zur Elektrolytsg. übt keinen bemerkbaren Einfl. auf das kathod. Verh. des Ag aus. Die Anwesenheit von H^+ -Ionen ruft die Bldg. einer zweiten horizontalen Schwelle auf der Kurve der kathod. Polarisation hervor. Die Konz. der H^+ -Ionen bedingt die Höhe des Schwellenwertes. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 21. 855—62. Juli 1947. Moskau, Staatl. Inst. für Stickstoffind.) HELMS, 142

A. I. Krassiltschikow, *Untersuchungen über die Depolarisation einer Nickel-Elektrode durch Luft*. Vf. maßt die kathod. Polarisation einer Ni-Elektrode in mit Luft bei 170° gesätt. 0,1 mol. K_2SO_4 -Lsg., unter anderem bei pH 19 u. 4 u. 0,002n H_2SO_4 -Zugabe. In einigen Fällen erwies sich die Ni-Kathode als inert hinsichtlich der Red. des O_2 . Bes. wird noch die katalyt. H_2 -Entw. an der Ni-Elektrode bei Depolarisation mit Luft beschrieben. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 21. 849—54. Juli 1947. Moskau, Staatl. Inst. für Stickstoffind.) HELMS, 142

A₃. Thermodynamik. Thermochemie.

Stuart R. Brinkley jr., *Über die Zustandsgleichung für Gase bei extrem hohem Druck*. Bei der Best. einer Zustandsgleichung für hohe Drucke u. Temp., wie sie sich bei der Detonation fester Sprengstoffe einstellen, aus der Detonationsgeschwindigkeit war CALDIROLA (J. Chem. Physics 14. [1946.] 738) von einer allgemeinen Form der Zustandsgleichung ausgegangen, die jedoch voraussetzt, daß sich die Gase thermodynam. ideal verhalten. Vf. zeigt, daß die Abweichungen von dem idealen Verh. nicht vernachlässigbar sind. Wenn man diese Abweichungen berücksichtigende allgemeinere Ausgangsgleichungen zugrundelegt, führt die Meth. von CALDIROLA zur Best. der Zustandsgleichung nicht mehr zum Ziel. (J. chem. Physics 15. 113—14. Febr. 1947. Pittsburgh, Pa., U. S. Bureau of Mines, Central Exp. Stat.) THEILE, 146

R. A. Buckingham und J. Corner, *Tabellen der 2. Virial- und Niederdruck-Joule-Thomson-Koeffizienten für intermolekulare Potentiale mit exponentieller Abstoßung*. Die von den Vf. benutzten Potentiale sind Funktionen von r , dem Abstand zwischen den Mol.-Schwerpunkten, aber nicht ihrer relativen Orientierung: $E(r) = \lambda r^{-n} - \mu r^{-m}$. λ , μ , n u. m sind Konstanten. Die Anziehung der Moll. auf große Reichweiten nimmt proportional r^{-6} u. r^{-8} ab, während die „Nahabstoßung“ proportional e^{-9r} ist. Das Potential hat vier Parameter: Die Lage u. Tiefe des Minimums des Potentials, die relative Bedeutung des r^{-8} -Terms u. die Steilheit der exponentiellen Abstoßung. Der 2. Virialkoeff. wie die Niederdruck-JOULE-THOMSON-Koeffizienten sind in Tabellen zusammengestellt. (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 189. 118—32. 27/3. 1947. London, Univ.) HAUFFE. 146

Sophus Weber, *Untersuchungen über den Einfluß des Akkomodationskoeffizienten auf Radiometererscheinungen und Molekularmanometer*. Nach KNUDSEN müßte die Radiometerkraft bei H_2 u. D_2 im gleichen Radiometersyst. gleich sein. FREDLUND hat experimentell jedoch nachgewiesen, daß bei H_2 die Radiometerkraft im Gebiet $d/\lambda \rightarrow \infty$ doppelt so groß ist wie bei D_2 , bei $d/\lambda \rightarrow 0$ aber gleich wird (d = Abstand der parallelen Platten der Temp. T_1 u. T_2 , λ = freie Weglänge des Gases). Die theoret. Unters. des Einfl. des Akkomodationskoeff. ergibt, daß er auch im Gebiet $d/\lambda \rightarrow \infty$ vernachlässigt werden kann, wenn es sich um das absol. Manometer nach KNUDSEN handelt. Für das FREDLUNDSche Manometer in der rationellen Ausführung wird eine Formel abgeleitet, die den Einfl. des Akkomodationskoeff. auf die Radiometerkraft in Übereinstimmung mit dem Experiment wiedergibt. Größe u. Verlauf der Radiometerkraft in dem Molekularmanometer von KLUMB u. SCHWARZ (C. 1945. I. 1148) werden theoret. untersucht. Unter besonderen Bedingungen wird es möglich, ein absol. Manometer zu konstruieren, in dem der Radiometereffekt vom Ausschlag unabhängig ist. Der Stoßquerschnitt von Moll. wird einer näheren Betrachtung unterzogen. (Kgl. danske Vidensk. Selsk., math-fysiske Medd. 24. 3—59. 1947. Kopenhagen.) SCHÜTZA. 146

Dragoljub Milosavljevič, *Bemerkungen über die Zustandsgleichung von Flüssigkeiten*. Vf. leitet eine neue Zustandsgleichung für FlL. unter den folgenden Voraussetzungen her: die Zustandsgleichung enthält außer den variablen Größen Druck p , Vol. v u. Temp. T Konstanten mit definierter physikal. Bedeutung. Vf. nennt sie therm. Zustandsparameter; es sind dies die Konstante vollkommener Gase r , der Druck p_k , das Vol. v_k u. die Temp. T_k des krit. Punktes, analog p_k' , v_k' u. T_k' des Tripelpunktes, wo v_k' drei Werte besitzt u. zwar für den festen, den fl. u. den gasförmigen Zustand. Alle Terme der Zustandsgleichung sind dimensionslos. Diese Zustandsgleichung ist keine algebraische Gleichung wie die von VAN DER WAALS, sondern eine Gleichung, in welcher die Exponentialfunktion die Hauptrolle spielt. Es wurde eine Gleichung unter diesen Voraussetzungen für CO_2 u. *Cyclohexan* hergeleitet, die die bekannten experimentellen Werte gut wiedergibt. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 225. 671—73. 20/10. 1947.) GOTTFRIED. 146

Dragoljub Milosavljevič, *Beitrag zur Untersuchung der Zustandsgleichung von Flüssigkeiten*. Eine früher vorgeschlagene Zustandsgleichung (vgl. vorst. Ref.) wird für reale Gase bei u. unterhalb des krit. Druckes an *Cyclohexan* (krit. Isotherme), CO_2 (25° u. 40°-Isothermen) u. H_2O (370° u. 400°-Isothermen) geprüft u. als brauchbar befunden. Für N_2 wird der BOYLE-Punkt zu 76° berechnet, experimentell ist er als bei 50—70° liegend ermittelt. Vergleichsweise gibt die VAN DER WAALSsche Gleichung 152°, die von CLAUDIUS 38°. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 225. 1288. 22/12. 1947.) SCHÜTZA. 146

H. S. Green, *Eine allgemeine kinetische Theorie der Flüssigkeiten*. II. Mitt. *Gleichgewichtsbedingungen*. (I. vgl. BORN, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 188. [1946.] 10.) In der ersten Veröffentlichung bringt Vf. mit BORN einen allgemeinen Überblick über eine Theorie zwischen den Gleichgewichtsverhältnissen u. den dynam. Eig. der Flüssigkeiten. In der vorliegenden Arbeit wird dieser Gesichtspunkt in den Rahmen einer allgemeinen kinet. Theorie der FlL. eingebaut. Die Entropie der Fl. wird in einer solchen Weise definiert, daß im Gleichgewichtszustand Übereinstimmung mit den Gesetzmäßigkeiten aus der statist. Mechanik erhalten wird. Hierbei wird der Verallgemeinerung des H-Theorems von BOLTZMANN der erste Teil der Arbeit gewidmet. Nach eingehender Behandlung der Möglichkeiten wird das Anwachsen der Größe mit der Zeit bis zu einem bestimmten Maximalwert behandelt. Die Gleichgewichtslösung der fundamentalen Gleichungen wird ohne Bezugnahme auf die statist. Mechanik erhalten. Gleichzeitig wird ein direkter Beweis mittels gewisser allgemeiner Formeln der statist. Thermodynamik geführt. Der zweite Teil der Arbeit ist einem mehr detaillierten Studium des Gleichgewichtszustandes gewidmet nach einer Meth., die in der ersten Veröffentlichung näher beschrieben wurde. Es wurde gezeigt, daß der fl. Zustand

sich vom gasförmigen durch die Existenz realer Wurzeln einer bestimmten transzendenten Gleichung unterscheidet. Angenäherte aber gut zu handhabende Ausdrücke wurden für alle Virialkoeffizienten in der Gasphase gefunden. Es wurde eine Zustandsgleichung abgeleitet sowohl für die gasförmige wie für die fl. Phase. (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 189. 103—17. 27/3. 1947. Edinburgh, Univ.) HAUFFE. 146

Eddy Mezger, Wert des Volumexponenten in der charakteristischen Gleichung für Flüssigkeiten. Die Druckkorrektur in der VAN DER WAALSschen Gleichung wird gleich a/\sqrt{v} gesetzt, wobei $\alpha = (1 + \sqrt{1 + K^2})/K$ gesetzt wird mit $K = RT_c/2 P_c V_c$ (T_c, V_c u. P_c sind die krit. Größen). Untersucht werden 23 anorgan. u. organ. Verbb.; die Abweichungen vom Wert 2 für α sind erheblich. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 225. 175—76. 21/7. 1947.) SCHÜTZA. 146

Ss. W. Lwow, Theoretische Berechnung des Prozesses der Rektifizierung flüssiger Gemische mit vielen Komponenten. Vff. führt die Mängel der Theorien der Rektifikation von vielkomponentigen Gemischen an u. gibt die Grundsätze der von ihm aufgestellten Meth. zur Behandlung derartiger Gemische wieder. Diese werden in bin. aufgespalten, u. aus den Ergebnissen der Behandlung dieser letzteren läßt sich ein Schluß auf die vielkomponentigen ziehen, wenn noch gewisse Grundsätze beachtet werden. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 57. 375—78. 1/8. 1947. Moskau, Lomonossow-Inst. für chem. Feintechnologie.) HELMS. 151

Numa Manson, Zur Berechnung der Gesamtentropie eines Gemisches vollkommener Gase. Berechnung von durch Dissoziation bedingten Korrekturen (vgl. C. 1947. 1452). (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 224. 1548—49. 2/6. 1947.) SCHÜTZA. 154

B. J. Fontana und Wendell M. Latimer, Die Bildungswärme und freie Energie von chloriger Säure. Ältere thermodynam. Daten von ClO_2^- werden einer erneuten Unters. unterzogen. Die Lösungswärme von NaClO_2 beträgt $+0,10 \pm 0,01$ kcal/Mol (ca. 0,5 g NaClO_2 auf 1000 ccm H_2O), die Reduktionswärme des ClO_2^- durch Jodion beträgt 105,76 kcal. Daraus werden die Bildungswärmen von ClO_2^- u. HClO_2 zu $-17,18$ bzw. $-13,68$ kcal berechnet, als freie Energien ergeben sich $\Delta F_{298}^0 = 2,90$ bzw. $\Delta F_{298}^0 = 0,23$ kcal. (J. Amer. chem. Soc. 69. 2598—99. Nov. 1947. Berkeley, Calif., Univ.) SCHÜTZA. 155

N. A. Landija, Die freie Energie bei der Bildung wasserfreien Natriumsulfats aus den Elementen. Die Änderungen der freien Energie bei den Einzelprozessen ($2 \text{Na} = 2 \text{Na}^+ + 2 \text{e}$, $\text{S} + 2 \text{O}_2 = \text{SO}_4^{--}$ usw.), die zum Teil in der Literatur vorliegen, zum Teil erst berechnet wurden, werden addiert u. ergeben $\Delta F_{272} = -305,050$, $\Delta F_{298} = -302,620$. Eine allgemeine Gleichung für $\Delta F = \psi(T)$ wird ebenfalls angegeben. Die so ermittelten Werte stimmen bis auf 2^o/₁₀₀ mit denen überein, die sich aus der Gleichung $\Delta F = \Delta H - T \Delta S$ ergeben. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 21. 1487—89. Dez. 1947. Tbilissi, Grusin. Polytechn. Kirow-Inst., Lehrstuhl für allg. chem. Technol.) KIRSCHSTEIN. 155

Je. Kondratjewa und W. Kondratjew, Aktive Zentren in der Acetylenflamme. C_2H_2 -Luft-Gemische wurden bei 10 mm Hg u. 1000° K u. verschied. Mischungsverhältnissen nach der Meth. der thermoelekt. Sonde untersucht. Die zusätzliche Erhitzung des mit dem $\text{ZnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ -Katalysator bedeckten Thermoelements bei der C_2H_2 -Verbrennung wird durch die katalyt. Rekombination des atomaren H gedeutet. Als akt. Zentren haben die Radikale OH, CH, C_2 , HCO, H u. O zu gelten. Rechner. ergibt sich als Partialdruckverhältnis p_{H} : p_{OH} : p_{O} = 6 : 1 : 0,5. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 21. 761—68. Juli 1947. Moskau, Inst. für chem. Physik der Akad. der Wiss. der UdSSR.) HELMS. 157

Je. Kondratjewa und W. Kondratjew, unter Mitarbeit von L. W. Karmilowa, Aktive Zentren bei der Verbrennung von Kohlenmonoxyd. (Vgl. vorst. Ref.) In CO-Flammen wurde die Anwesenheit der Radikale OH, O u. H nachgewiesen u. ihre Konz. gemessen. Die OH- u. O-Konz. wurden spektroskop. ermittelte, die H-Konz. wurde durch die an $\text{ZnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ -Schichten gemessene Rekombinationswärme gemessen. Die gefundenen Werte stimmen mengenmäßig mit dem Verbrennungsmechanismus des CO überein, wodurch diese theoret. formalen Vorstellungen ihre experimentelle Stütze empfangen. Versuchsbedingungen: Stöchiometr. feuchtes CO-O₂-Gemisch $p = 31,5$ mm Hg, $T = 1000^\circ \text{K}$. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 21. 769—76. Juli 1947. Moskau, Inst. für chem. Physik der Akad. der Wiss. der UdSSR.) HELMS. 157

Ja. B. Seldowitsch und A. I. Roslowski, Über die Bedingungen des Entstehens von Unbeständigkeiten der normalen Verbrennung. Vff. untersuchen den Ablauf der Verbrennung von Gemischen aus H_2 51,8%, O_2 42,5%, CS_2 5,7%, $p_0 = 1,0$ ata u. aus H_2 56,6%, O_2

41,4%, CS₂ 2,0%, p₀ = 10,0 ata, diskutieren den Verlauf der Flammgeschwindigkeit u. setzen die Ergebnisse in Beziehung zu einer von LANDAU aufgestellten Theorie der langsamen Verbrennung. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 57. 365—68. 1/8. 1947. Inst. für physikal. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR, Verbrennungsabtlg.) HELMS. 157

A₄. Grenzschichtforschung. Kolloidchemie.

L. A. Spitze und D. O. Richards, *Oberflächenstudien an Glas*. I. Mitt. *Kontaktwinkel*. Zur Unters. des Benetzungsgrades von Glasoberflächen durch Fl. dient die Messung derer Kontaktwinkel auf der Glasoberfläche. Durch organ. Stoffe, wie z. B. die Silicone, wird eine hydrophobe Natur der Glasoberfläche verursacht. Die Abhängigkeit dieser Eig. von der Temp., der Zeitdauer der Temp.-Behandlung, der Glasart u. Beschaffenheit der Oberflächen, verschied. Konz. u. der Natur der Silicone, die wegen ihrer Hitzebeständigkeit den gewöhnlichen organ. Verb. vorzuziehen sind, wird durch Messung der Kontaktwinkel von Wassertropfen verfolgt. Es wird die Meth. des ruhenden Tropfens angewendet, aus dessen Gestalt durch mkr. Ausmessung nach der Gleichung: $\lg \theta/2 = 2 \text{ h/d}$ der Berührungswinkel errechnet wird. Als Substanzen verwendet Vf. Trichlorsilane u. Polymerisationsprodd. aus Organosiloxanen, ferner 3 Glasarten mit steigendem Alkaligeh.: E-Glas (ein Borsilicatglas, 1% Alkali), Pyrexglas (4,5% Alkali) u. Fensterglas (12,5% Alkali). Die Temp. variieren von Zimmertemp. bis 500°, die Erhitzungsdauer von 15—360 Minuten. Folgende Resultate werden gefunden: Silicone mit Methyl- u. Phenylgruppen zeigen die hitzebeständigsten Eig., die in folgender Reihenfolge der in den Siliconen enthaltenen Substituenten fallen: Methyl, Phenyl, Äthyl, Butyl, Octyl, Dodecyl u. Octadecyl. Dodecyl- u. Octadecyl-derivv. geben dem Material die stärkste wasserabstoßende Kraft, eine raue Oberfläche hat die gleiche Wirkung. Wenn die maximale Hitzebeständigkeit u. Wasserabstoßung erreicht werden soll, dürfen nicht Konz. unter 1% feste Substanz verwendet werden. (J. appl. Physics 18. 904—11. Okt. 1947. Newark, O., Phys. Owens-Corning Fiberglass Corp., Labor.) JÄGER. 166

Slobodan Ristić, *Über die Natur des osmotischen Druckes und den Mechanismus der Osmose*. Zusammenfassende Darstellung an Hand neuerer Literatur. (Гласник Хемиског Друштва Београд [Ber. chem. Ges. Belgrad] 12. 161—74. 1947.) ULMANN. 169

A. K. Holliday, *Der Einfluß der Dialyse auf die Eigenschaften von nach dem Keimverfahren hergestellten Goldsolen*. Nach dem Verf. von USHER durch Red. von HAuCl₄ mit Phosphin hergestellte monodisperse u. feinteilige Goldsole mit 56 mg Au/l zeigen bei gewöhnlicher Dialyse einen Farbwechsel von Rot nach Blau; während 14tägiger Dialyse nahm der p_H-Wert des Sols von 9,56 bis zu dem konstanten Wert 6,6 ab. Wie durch Leitfähigkeitsmessungen festgestellt wurde, ist das Sol am Ende der Dialyse prakt. elektrolytfrei u. gegen Licht u. organ. Verunreinigungen empfindlich. Die den Farbwechsel begleitende Abnahme der Teilchenladung wird durch die Hydrolyse des ursprünglichen stabilisierenden Komplexions verursacht, wobei das Anion einer schwachen Säure gebildet wird. Durchführung der Dialyse bei konstantem p_H-Wert verzögert diesen Vorgang, hebt ihn aber nicht auf. Mit Hilfe der Gleichung von HENRY werden die effektiven Teilchenladungen (Q) berechnet; Q u. p_H-Werte zeigen im Verlauf der Dialyse ein ähnliches Verhalten. Da kein deutlicher Unterschied in der elektrokinet. Wanderungsgeschwindigkeit der roten u. blauen Sole beobachtet wurde, kann die Wanderungsgeschwindigkeit (bzw. das ζ-Potential) die auftretende „Koagulation“ (Bldg. von Sekundärteilchen) nicht maßgeblich bestimmen. (Trans. Faraday Soc. 43. 661—67. Okt. 1947. Liverpool, Univ.) HENTSCHEL. 170

G. M. Pantschenkow, *Die Abhängigkeit der Zähigkeit der Flüssigkeiten vom Druck*. (Vgl. C. 1947. 319.) Die vom Vf. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem. 20. [1946.] 811; Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 50. [1945.] 329) aufgestellte Formel für die Abhängigkeit von η (Viscosität) vom Druck: $\eta = 3 \sqrt[3]{6R} \cdot \sqrt{\omega^2/N_0} \cdot \rho^{0.5} / M^{0.5} \cdot \sqrt{T} \cdot e^{\epsilon/RT} (1 - e^{-\epsilon/RT})^2$ [hierin ist R = Gaskonstante, N₀ = Avogadro-Zahl, ω = Eigenvol. der Moll. bei 1 Mol, ρ = Fl.-Dichte, M = Mol.-Gew., T = absol. Temp., ε = Bindeenergie der Fl.-Moll.] wird an den Vers.-Ergebnissen BRIDGMANS (Proc. Amer. Acad. Arts Sci. 49. [1913.] 3; Proc. nat. Acad. Sci., India 11. [1925.] 603; Physik hoher Drucke, russ., Moskau, Leningrad 1935, S. 136, 138) geprüft, u. zwar mit CH₃OH, A., Ae., C₂H₅Br. Die Messergebnisse zeigen, bes. bei 8—12000 at, Abweichungen bis über 20%, Vf. findet jedoch seine Formel durch die Meßergebnisse bestätigt, somit η als Funktion von T u. p. Die Formel er-

klärt auch das anomale Verhalten des W. bei $p < 1000$ at, $T < 30^\circ$. Die Berechnung des ϵ erfolgt thermodynam. nach $\epsilon_p = \epsilon_1 + 2/\gamma \left[T \int_1^p (\partial V / \partial T)_p dp + \int_1^p p dV + P(V_0 - V_p) \right]$. Die Abweichung Rechnung/Messung erklärt Vf. mit der von BRIDGMAN selbst zugegebenen Ungenauigkeit der Messungen. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 21. 187—95. 1947. Moskau, Staatl. Lomonossow-Univ. u. Gubkin-Naphtha-Inst.)

M. Z. Krzywoblocki, *Über das zweidimensionale stetige Fließen einer kompressiblen viskosen Flüssigkeit weit hinter einem symmetrischen Festkörper.* (J. Franklin Inst. 243. 471—86. Juni 1947. Univ. of Illinois.) PLIETH. 172

Marius Aubert und Jean Villey, *Das Kräftepaar der Viskosität zwischen zwei konzentrischen Kugeln.* Die von GUILLET bei der Anwendung eines rotierenden Kugelviscosimeters beobachteten Abweichungen von der klass. Theorie werden zu deuten versucht; auch wenn man die Berechtigung der Anwendung der linearen STOKESSCHEN Gleichungen zugibt, lassen sich die Abweichungen unter der Annahme spiralförmiger Bahnen der Flüssigkeitsteilchen erklären. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 224. 1271—73. 5/5. 1947.) HENTSCHEL. 172

M. S. Telang, *Bestimmung von Molekulargewichten aus der Aktivitätsenergie für viskoses Fließen bei Flüssigkeiten.* Aus der bereits an anderer Stelle (vgl. C. 1948. I.

1086) vom Vf. abgeleiteten Viscositätsgleichung $\eta = Z \cdot e^{\gamma \left(\frac{M}{D} - d \right)^{2/3}} \cdot N^{1/3} / RT$ ($\mu =$ Viscosität, $\gamma =$ Oberflächenspannung, $M =$ Mol.-Gew., D u. $d =$ orthobar. Dichten von Fl. u. Dampf, $N =$ Avogadro'sche Zahl, $R =$ Gaskonstante, $T =$ absol. Temp. u. $Z =$ „Häufigkeitsfaktor“) wird durch Umformungen erhalten:

$$M = 3,176 \left\{ \frac{\log \eta_1 / \eta_2}{(\gamma_1 / D_1^{2/3} \cdot T_1) - (\gamma_2 / D_2^{2/3} \cdot T_2)} \right\}^{3/2}$$

wonach das Mol.-Gew. aus den experimentellen Werten für η , γ u. D bei zwei verschied. Temp. T_1 u. T_2 bestimmt werden kann. Eine Anwendung der neuen Meth. bei Bzl. 4. Äthylendibromid ergab die in Anbetracht noch möglicher Unsicherheitsfaktoren als befriedigend angesehene Übereinstimmung innerhalb 3—4%. (J. chem. Physics 15. 844—45. Nov. 1947. Nagpur, India, Nagpur Univ., Laxminarayan Inst. of Techno.)

WALTER SCHULZE. 172

H. C. Brinkman, *Eine Berechnung der Viskosität und Sedimentationsgeschwindigkeit für Lösungen von Langkettenmolekülen unter Berücksichtigung des gehemmten Fließens des Lösungsmittels durch solche Kettenmoleküle.* In einer Lsg. von Langkettenmolekülen bildet jedes polymere Mol. einen mol. Schwarm (KUEHN). Eine Berechnung unter der Voraussetzung, daß das Fließen des Lösungsm. durch diesen Molekülschwarm frei ist, wurde von HERMANS u. KRAMERS durchgeführt. In der vorliegenden Arbeit wird die Rechnung unter der Voraussetzung durchgeführt, daß die Bewegung des Lösungsm. durch den Mol.-Schwarm gehemmt ist. Eine solche Rechnung ist auch schon von DEBYE durchgeführt worden. (Physic. Rev. [2] 71. [1947.] 486.) Die kurze Beschreibung ermöglicht aber keinen genauen Vergleich. Vf. geht aus von der Auffassung, daß das Fließen durch eine poröse M. sich nach dem DARCYschen Filtergesetz $v = -(k/\eta) \text{ grad } p$ u. den NAVIER-STOKESSCHEN Gleichungen interpretieren läßt, so daß $\text{grad } p = -(k/\eta) \nabla + \eta \Delta v$ ist, worin $\text{grad } p$ den Druckgradienten, k die Permeabilität der porösen M., η die Viscosität, v die auf die Flächeneinheit der porösen M. bezogene Durchflußgeschwindigkeit u. Δ den LAPLACE-Operator bedeutet. Die weiteren Ausführungen bestehen darin, daß der Mol.-Schwarm als eine poröse Kugel behandelt wird, woraus Ausdrücke für die Viscosität u. die Sedimentationsgeschwindigkeit hergeleitet werden. Auf diese Weise wird die Viscosität mit der Teilchengröße verknüpft mit dem Ergebnis, daß eine bessere Übereinstimmung mit dem Experiment erzielt wird, wenn die bekannte STAUDINGERSCHE Beziehung $\eta_{sp} = K \cdot c \cdot p^a$, worin η_{sp} spezif. Viscosität, K eine Konstante, c die Konz. in g/l u. p den Polymerisationsgrad bedeuten. Der Exponent ist abweichend von der STAUDINGERSCHEN Auffassung nicht 1 sondern 0,81. (Proc., Kon. nederl. Akad. Wetensch. 50. 618—52. 1947. N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij., Labor.)

UMSTÄTTER. 172

H. C. Brinkman, *Eine Berechnung der Viskosität und Sedimentationsgeschwindigkeit für Lösungen von Langkettenmolekülen unter Berücksichtigung des gehemmten Fließens des Lösungsmittels durch solche Kettenmoleküle.* (Vgl. vorst. Ref.) Es werden Korrekturen in den Zwischenrechnungen der vorst. referierten Arbeit des Vf. angegeben, die nur geringen Einfluß auf das Endergebnis haben, indem sie den Mittelwert der Konstante a im Exponenten der modifizierten STAUDINGERGleichung von 0,81 auf 0,71 er-

niedrigen. (Proc., Kon. nederl. Akad. Wetensch. 50. 821. 1947. N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij, Labor.) UMSTÄTTER. 172

W. C. Bauman und J. Eichhorn, *Grundlegende Eigenschaften eines synthetischen Kationenaustauschharzes*. Messungen an *Dowex 50*, einem Polymerisationsprod. aus aromat. KW-stoffen mit Sulfonsäuregruppen im Kern als einzigen akt. Gruppen bei jedem p_H , hergestellt nach A. P. 2 366 007. Frühere Verss. mit einem Sulfonsäure-u. phenol. Hydroxylgruppen enthaltenden Harz vgl. BAUMAN, C. 1947. 96. Das trockene Harz enthält 4,9 Milliäquivalent austauschbare H^+ -Ionen/g. Eine Titrationskurve mit $2nNaOH$ wird wiedergegeben. Das Harz scheint die Konst. eines homogenen Gels zu haben. Beim Eintauchen des feuchten Harzes in HCl -Lsg. findet kein Ionenaustausch statt, die Salzsäure diffundiert jedoch bis zum Erreichen eines Gleichgewichtes in das Harz, wobei gleichzeitig eine Schrumpfung eintritt, die bei konz. HCl etwa 30% beträgt. Dabei ist die HCl -Konz. im Gleichgewicht im Innern des Harzteiles stets erheblich niedriger als außen in der Lösung. Ionenaustauschgleichgewichte u. -geschwindigkeiten werden für den Ersatz von H durch Li , Na , NH_4 , K , Cs , Rb , Tl u. Ag in Abhängigkeit von der Konz. gemessen. Die gefundenen Daten sind in Einklang mit der Hypothese, daß die Harzphase einer hochionisierten Salzlg. äquivalent ist. Nimmt man an, daß die Aktivitätskoeff. der Ionen denen in starken Chloridlsg. äquivalent sind, so können die Gleichgewichtsdaten durch die DONNANSche Theorie der Membrandiffusion gedeutet werden. Bes. wird durch diese Theorie erklärt, daß die Konz. der diffusionsfähigen Anionen in der Harzphase niedriger ist als in der Lösungsphase. Bei niedrigen Lösungskonz. wird der Austausch durch die Geschwindigkeit des nach dem Massenwirkungsgesetz verlaufenden Austausches zwischen den Ionen an der Oberfläche des Harzteiles bestimmt. Die treibende Kraft ist das Prod. der Aktivitäten des einen Ions in der Harzphase u. des zweiten Ions in der Lösungsphase. Die Geschwindigkeitskonstante hängt noch von der Turbulenz der Lösungsphase an der Harzoberfläche, von der Oberflächengröße u. anderen Faktoren ab, so daß sie nur unter Angabe der speziellen Versuchsbedingungen definiert werden kann. Die Diffusionsgeschwindigkeiten von $NaCl$ u. HCl ergeben sich im Harz etwa fünfmal kleiner als in verd. wss. Lösung. Es ergibt sich hieraus, daß bei höheren Lösungskonz. (über 0,1 mol.) die Austauschgeschwindigkeit durch die Diffusion der Ionen in der Harzphase bestimmt wird. (J. Amer. chem. Soc. 69. 2830—36. Nov. 1947. Midland, Mich., Dow Chemical Co.) REITZ. 176

Robert Kunin und Robert J. Myers, *Anionenaustauschgleichgewichte an einem Harzaustauscher für Anionen*. Untersucht wird der Harzaustauscher *Ambertlite IR4B*, ein Polyamin. Es wird gefunden, daß es sich bei den üblicherweise als Säureadsorption bezeichneten Vorgängen um wahre Anionenaustauschgleichgewichte handelt, wobei die Gleichgewichte sowohl von der Struktur u. Wertigkeit des Anions als auch von der Dissoziationskonstanten der entsprechenden Säure abhängig sind. Es wird folgende Austausch-„Potentialreihe“ gefunden: Hydroxyd > Sulfat > Chromat > Citrat > Tartrat > Nitrat > Arsenat > Phosphat > Molybdat > Acetat = Jodid = Bromid > Chlorid > Fluorid. (Vgl. auch C. 1948. II. 171.) (J. Amer. chem. Soc. 69. 2874 bis 78. Nov. 1947. Philadelphia, Pa., Resinous Products & Chemical Co.) SCHÜRZA. 176

Stanislas Teichner, *Anlagerung der austauschbaren Ionen im Montmorillonit*. Vf. bestätigt die Schlußfolgerungen von HENDRICKS, NELSON u. ALEXANDER (C. 1940. II. 2867) durch das Studium der Desorptionsgeschwindigkeiten des $W.$, das im natürlichen kalkhaltigen u. in einem natronhaltigen Montmorillonit enthalten war, im Vakuum (10^{-4} mm Hg). Er erhielt den natronhaltigen Montmorillonit, in dem er die kalkhaltige Erde mit einer verdünnten Säure behandelte u. dann die so gebildete saure Erde durch die Menge Soda neutralisierte, die sich aus der Austauschkapazität errechnen läßt. Bei 180° verlieren beide Substanzen alle $W.$ -Moll. mit Ausnahme des Konstitutionswassers. Bei 280° kann im Vakuum die Dehydratation nicht weiter vorgetrieben werden. Da die Best. der Adsorptionsisotherme von Stickstoff bei 195° eine wirksame Meth. darstellt, um die spezif. Oberflächen für poröse u. fein verteilte Substanzen zu messen, wendet Vf. diese Meth. bei beiden Montmorilloniten nach Desorption bei 20° u. 180° an:

	spezif. Oberfläche in m^2/g	
Dehydratationstemp.	20°	180°
kalkiger Montmorillonit	48	52
natronhaltiger Montmorillonit	13,6	88

Diese Ergebnisse werden näher erläutert. Die verschied. Lagen der austauschbaren Ionen Na u. Ca können leicht erklärt werden. Da sich die Austauschkr. in wss. Lsg. vollzieht, umgeben sich die Ionen mit Wassermoll., deren Zahl um so größer wird, je

kleiner der Atomradius des Ions wird. Wenn die äußeren Oberflächen der beiden Montmorillonite (dehydratisiert bis 180°) nicht die gleichen sind, so muß man dies der Säurebehandlung zuschreiben, die die spezif. Oberfläche vergrößert. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 225. 1337—39. 22/12. 1947.) RÖSING. 176

B. Anorganische Chemie.

Fritz Seel und Hans Bauer, *Über eine neue Klasse von Elektrolyten in verflüssigtem Schwefeldioxyd.* Es wird auf die Fähigkeit des fl. SO₂, als dissoziierendes Lösungsm. zu fungieren, unter Bezugnahme auf die Arbeiten von WALDEN sowie JANDER hingewiesen; es vermag u. a. auch die Halogen-Kohlenstoff-Bindung unter Ionenbdg. zu trennen. Vf. konnte in einer früheren Arbeit (C. 1944. II. 514) auch die Carbon-säurehalogenide sowie NOCl in Verb. mit elektrophilen Komplexbildnern als in fl. SO₂ dissoziierende Stoffe nachweisen. Konduktometr. Titrationskurven von in fl. SO₂ vorgelegtem CH₃COCl, C₆H₅COCl u. NOCl mit SbCl₅ ergaben scharfe Knickpunkte beim Molverhältnis 1:1, entsprechend der Bldg. von [(CH₃CO)⁺(SbCl₆)⁻]. Die zugehörigen mol. Leitfähigkeiten entsprechen größenordnungsmäßig denjenigen von starken Elektrolyten vom Typ [(CH₃)₄N]ClO₄. Mit steigender Verdünnung tritt Abnahme der Äquivalentleitfähigkeit ein, was auf einen rückläufigen Zerfall z. B. nach CH₃CO⁺(SbCl₆)⁻ ⇌ CH₃COCl + SbCl₅, also in die wenig dissoziierten Komponenten zurückzuführen ist. Die Acylchloroantimonate erlauben die Durchführung von Ionenrkk., die präparativ u. auch konduktometr. durchgeführt werden können, z. B. CH₃CO(SbCl₆) + [(CH₃)₄N]ClO₄ → undissoziiertes, aber gelöstes Acetylperchlorat u. [(CH₃)₄N]SbCl₆. Mit NOSbCl₆ fällt bei Zugabe von [(CH₃)₄N]ClO₄ in SO₂ unlösl. NOClO₄ aus. (Z. Naturforsch. 2b. 397—400. Nov./Dez. 1947. München, TH, Anorgan. Chem. Inst.) HECHT. 267

W. W. Korschak, Ju. A. Strepichejew und L. F. Werlatowa, *Zur Frage der gegenseitigen Einwirkung von Chlor und Kohlenstoff aufeinander.* In einem Porzellanrohr (15·700 mm) werden Chlorierungsvers. von C (aktivierte Kohle „BAU“) mit Cl bei 400—700° in Ggw. von SiCl₄, FeCl₃ u. SCl₂ durchgeführt. Es konnte nur bei Einw. von SCl₂ als Katalysator eine geringe CCl₄-Bldg. nachgewiesen werden. Daraufhin wurde CCl₄ in demselben Rohr bei 400—700° der therm. Zers. durch C ausgesetzt, welche bei steigender Temp. u. Reaktionsdauer ansteigt. Aktivierte Kohle beschleunigt diese Zers., wobei Cl₂, C₂Cl₆, C₂Cl₄ u. C₆Cl₆ entstehen; Temp.-Steigerung begünstigt die Bldg. der beiden letztgenannten, während C₂Cl₆ bei niedrigerer Temp. entsteht; die therm. Zers. des C₂Cl₆ bei 500—700° ergab C₂Cl₄ u. C₆Cl₆; therm. Zers. des C₂Cl₄ ergab C₂Cl₆ u. C₆Cl₆. Aus den angegebenen Versuchsdaten wird ein allgemeiner Reaktionsablauf gefolgert u. näher ausgeführt. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 17. (79.) 1626—31. Sept. 1947. Moskau, Chem.-technolog. Mendelejew-Inst.)

V. WILPERT. 270

A. W. Nikolajew, *Die Untersuchung schwerlöslicher kristalliner Niederschläge.* I. Mitt. *Magnesiumhydroxyd.* Die Kurve, die die Abhängigkeit des Filtrationskoeff. des Mg(OH)₂ [aus MgSO₄ u. NaOH u. MgCl₂ u. Ca(OH)₂] von der Fällungszeit wiedergibt, zeigt drei Zweige, wobei der zweite eine steile Verb. der beiden anderen darstellt. Für verschieden lang gefällte Ndd. wurde die Absetzzeit der festen u. fl. S nicht ermittelt; die Teilchengrößen für die verschied. Mg(OH)₂-Fällungen wurden auf mkr. u. sedimentativem Wege bestimmt. Die Zusammenhänge dieser Größen werden diskutiert u. eine Verteilungskurve für die Abhängigkeit von Teilchengröße u. -menge angegeben. Das Mg(OH)₂ wurde thermoanalyt. untersucht u. bei 405° in MgO umgewandelt. Die aus MgCl₂ gefällte Probe wandelte sich bei 380° um, wofür Gründe angeführt werden (Teilchengröße). Der Verlauf der Entwässerung des Mg(OH)₂ bei 250° wird graph. wiedergegeben. Wird die Fällung bei Vorhandensein von radioakt. Th vorgenommen, so können aus der Aktivität der Ndd. auch nach ihrer Erhitzung Rückschlüsse auf ihre Struktur gezogen werden. Die bei den Fällungszeiten von 15, 90 u. 120 Min. erhaltenen DEBYE-Aufnahmen ordnen sich den anfangs erwähnten 3 Zweigen der Filtrationskurve gut unter. Die Unters. sind mit dem Gedanken verbunden, MgO an Stelle von NaOH bei der Neutralisation von Erdölprodd. zu verwenden. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 20. 187—204. 1947. Inst. für allg. u. anorgan. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) HELMS. 296

F. Ensslin, H. Dreyer und O. Lessmann, *Zur Chemie des Indiums.* XI. Mitt. *Verbindungen des Indiums mit den Sauerstoffsäuren des Phosphors.* (X. vgl. C. 1948. I. 1090.) Vf. geben Darstellungsmethoden von Indiumsalzen der ortho-, pyro- u. meta-Phosphorsäure sowie von In(III)-Hypophosphiten an. In(III)-Orthophosphat, InPO₄, wird

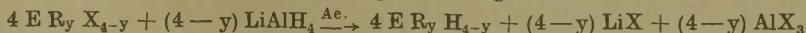
durch Fällung einer wss. Lsg. von In(III)-Salzen mit Na-Phosphat erhalten. Das Salz wird wasserfrei durch Trocknen bei 105° u. anschließendes Glühen bei 800°. D. 3,91, lösl. nur in heißer konz. H₂SO₄. In(III)-Pyrophosphat bildet sich beim Zusammengeben wss. Lsgg. von saurem In(III)-Sulfat u. Natriumpyrophosphat. Bei 105° ist das Hydrat In₄(P₂O₇)₃·8H₂O, bei 175° In₄(P₂O₇)₃·4H₂O u. bei 250° In₄(P₂O₇)₃·H₂O beständig. Das wasserfreie Salz In₄(P₂O₇)₃ erhält man durch Glühen bei 800°. In(III)-Metaphosphat, In(PO₃)₃, erhielten Vff. durch Glühen des Orthophosphats mit Phosphorsäure. Auch in heißer konz. H₂SO₄ unlöslich. Wasserfreies In(III)-Hypophosphit, In(H₂PO₂)₃, wurde dargestellt durch Zusammengeben wss. Lsgg. von In₂(SO₄)₃·5H₂O u. NaH₂PO₂·H₂O u. Trocknen des weißen, krystallinen Nd. über P₂O₅. Durch Versetzen der Mutterlauge des wasserfreien Salzes mit Natronlauge bis zur schwach sauren Rk. erhielten Vff. ein bas. In(III)-Hypophosphit der Zus. In(H₂PO₂)₂·2In(OH)₃. Beide Hypophosphite sind leicht lösl. in Mineralsäuren, in W. tritt unter Abspaltung unterphosphoriger Säure Hydrolyse ein. Durch Zusammenschmelzen von In(III)-Phosphat u. Trinatriumphosphat wurde Natrium-Indium(III)-Phosphat der Zus. Na₃PO₄·2InPO₄ erhalten. Natrium-Indium(III)-Pyrophosphat wurde sowohl aus wss. Lsg. als auch aus dem Schmelzfluß gewonnen. Das in wss. Lsg. gefällte u. über P₂O₅ getrocknete Präp. hat die Zus. 5Na₄P₂O₇·In₄(P₂O₇)₂·28H₂O oder Na₅In(P₂O₇)₂·7H₂O. Die Entwässerungskurve zeigt Abnahme des H₂O-Geh. bis 250°. Bei 300° wurde wasserfreies Salz erhalten. Aus dem Schmelzfluß gewonnen Vff. ein Salz der Formel 2Na₄P₂O₇·In₄(P₂O₇)₃, das sich durch H₂O nicht zersetzt, aber in Mineralsäuren lösl. ist. (Z. anorg. Chem. 254. 315—18. Dez. 1947. Ulm-Söflingen.)

E. JAHN, 304

D. I. Rjabtschikow und W. Ja. Wolkowa, *Thiosulfatverbindungen einiger Elemente der seltenen Erden*. Lösl. Salze der seltenen Erden geben mit Na₂S₂O₃ Thiosulfate, die man mit A. als ölige Fl., mit CH₃OH als Pulver ausfällen kann, der Nd. ist sehr schwer in W. lösl., beim Ansäuern mit HCl erfolgt Lsg., wobei unter S-Ausscheidung Sulfur entsteht. Beim Erhitzen auf 800—1000° entstehen aus Th(S₂O₃)₂ u. Ce₂(S₂O₃)₂ ThO₂ u. CeO₂, während La, Nd u. Pr den S nicht vollständig verlieren, sondern La₂O(SO₃)₂·Nd₂O(SO₃)₂·PrO(SO₃)₂ bilden, welche sich im Gegensatz zu ThO₂ u. CeO₂ in HCl (1:4) lösen. Diese Trennung kann daher durch einstd. Erhitzen auf 1000° bewirkt werden. Eine weitere Trennung: Zusatz von Na₂S₂O₃ fällt Th(S₂O₃)₂, Zusatz von CH₃OH fällt die Ce-Gruppe als Thiosulfate (La, Pr, Nd, Sm); Ca bleibt in Lsg. (im Gegensatz zu Sr u. Ba). Im Gegensatz zu KOLTHOF-SANDEL findt Vf.: 2 Ce(SO₄)₂ + 2 Na₂S₂O₃ = Ce₂(SO₄)₃ + Na₂S₄O₆ + Na₂SO₄. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 55. 505—08. 21/2. 1947. Vernadsky-Labor. für geochem. Probleme der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

v. WILPERT, 310

A. E. Finholt, A. C. Bond jr., K. E. Wilzbach und H. I. Schlesinger, *Die Darstellung und einige Eigenschaften der Hydride der Elemente der IV. Gruppe des Periodischen Systems und ihrer organischen Derivate*. Es werden einleitend die bisher bekannten Darstellungsmethoden der Hydride der IV. Gruppe behandelt, die alle einen gewissen experimentellen Aufwand erfordern u. oft nur sehr geringe Ausbeuten zeitigen. Besser können diese Hydride oder auch ihre Alkyl- oder Arylderiv. durch Rk. ihrer Halogenide mit LiAlH₄ in äther. Lsg. nach der allg. Gleichung:



(E = Si, Ge, Sn; X = Halogen; R = Alkyl oder Aryl; y = 0—3) dargestellt werden (vgl. FINHOLT, BOND u. SCHLESINGER, C. 1948. I. 793). Ist eine höhere Reaktionstemp. erforderlich, so kann Ät. durch andere Verbb. mit geeigneten physikal. Eigg. ersetzt werden. Auch kann z. B. Si₂Cl₆ zur Darst. von Disilan verwandt werden. Die Anwendung der Rk. auf Organobleihalogenide ergab scheinbar eine partielle Red. zu metall. Pb neben unbeständigen flüchtigen Pb-Verbindungen. — In einigen Fällen, z. B. bei einigen Si-Verbb. kommt man auch mit LiH zum Ziel, aber nicht bei Sn. Die Rk. verläuft auch nicht so schnell wie bei Verwendung von LiAlH₄ u. macht auch einen ziemlichen Überschuß an LiH notwendig. Von folgenden Verbb. werden die Herst., Mol.-Gew.-Bestimmungen u. zum Teil Dampfdrucke angegeben: SiH₄, Si₂H₆, GeH₄, SnH₄, (C₃H₇)₂SiH₂, (C₂H₅)₂SiH₂, (CH₃)₂SnH₂. — Weiterhin werden von folgenden, meistens zum erstmalig hergestellten Alkyl- bzw. Arylderiv. des SiH₄ u. SnH₄: (C₂H₅)SiH₃, (C₂H₅)₂SiH₂, nC₃H₇SiH₃, (nC₃H₇)₂SiH₂, (nC₄H₉)SiH₃, (C₆H₅)SiH₃, (CH₃)SnH₃, (CH₃)₂SnH₂, (CH₃)₃SnH die Dampfdruckgleichungen aufgestellt, daraus Kp., Verdampfungswärme u. TROUONSCHE Konstante berechnet, der Brechungsindex u. die D. gemessen, daraus die Mol.-Ref. berechnet, die Vol.-Gewichte gemessen u. in einigen Fällen Si durch Behandeln mit Na₂O₂ als SiO₂ bestimmt. — Über die chem. Eigg. der Organosilane u. -stannane werden folgende allg. Angaben gemacht: Erstere sind Fl. oder Gase bei Raumtemp., an der Luft nicht entzündlich. Mit H₂O reagieren sie sehr

langsam, etwas schneller mit wss. KOH. Lösl. in Ae. oder Benzol. Die Organostannane sind weniger beständig, es wird mit KRAUS u. GREER die Regel bestätigt, daß die Stabilität dieser Hydride mit der Anzahl der den Wasserstoff ersetzenden Alkylgruppen wächst. Um Zers. zu vermeiden, muß bei der Darst. bei möglichst niederen Temp. gearbeitet werden. Die Alkylstannane sind ebenfalls an der Luft nicht entzündbar. Mit H₂O langsame Rk. unter Bldg. weißer Gele. (J. Amer. chem. Soc. 69. 2692—96. Nov. 1947. Chicago, Ill., Univ., George Herbert Jones Labor.) HECHT. 325

F. I. Wassenin, *Die thermische Dissoziation des Chromsäureanhydrids*. Wird CrO₃ über den F. 187° erhitzt, dann dissoziiert es zu Cr-Chromat von der Zus. Cr₂O₅ bzw. Cr₆O₁₅. Im Temp.-Bereich 270—350° erfolgt die Rk. unter solcher Wärmeentw., daß eine Probe von 6 g dabei bis auf 500° erhitzt wurde. Von 435° an tritt Dissoziation zu Cr₂O₃ ein, deren Maximum bei 453—455° liegt. Cr-Chromat ist im Gegensatz zu CrO₃ nicht hygroskop., zeigt hohen Brechungsindex u. anderen Aufbau des Kristallgitters. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 17. (79.) 450—56. 1947. Staatl. Inst. Giprozement, Labor. für Unters. von Mineralien.) R. K. MÜLLER. 336

C. Mineralogische und geologische Chemie.

Félix Trombe, *Über die Temperatur unterirdischer Wässer in Kalkmassiven. — Spezialfall des Wassernetzes von Hennemorte (Haute-Garonne)*. In kompaktem Gestein, das von Schichten bedeckt u. den atmosphär. Kräften zugänglich ist, liegt die geotherm. Tiefenstufe bei 33°. In klüftigen Kalkgebirgen, die dem W. u. der Luft zugänglich sind, ist sie wohl nicht so groß. — Ein ± horizontal verlaufender unterird. Fluß stellt eine bedeutende therm. M. dar u. prägt von einem gewissen Abstand von der Erdoberfläche dem Gebirge seine Temp. auf. Bei sehr langen Höhlen mit großer Kontaktfläche zwischen W. u. Gestein konnte eine Temperaturveränderung in Abhängigkeit von der Tiefe festgestellt werden. Bei unterird. Sturzbächen ist die therm. Kontaktfläche mit dem Kalk im Verhältnis zu den stehenden oder schwach fließenden unterird. Wässern relativ klein. Die Temperaturerhöhung im tieferen Niveau ist hier nur aus der Umwandlung der stat. Energie in Wärmeenergie beim Sturz zu erklären. Die Temperaturerhöhung pro 100 m Sturz beträgt 0,234. Ein Spezialfall wird näher erläutert. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 225. 1355—57. 22/12. 1947.) RÖSING. 378

Bernard Gèze, *Über die Entstehung von Knollenkalken und Kieselschiefern mit Phosphatknollen des Montagne Noire (Hérault)*. Während des Oberdevons u. des Diantans gab es hier eine Periode von großer sedimentärer Instabilität mit Oscillationen des Meeresbodens, die zwar rasch hintereinander erfolgten, aber nur geringe Amplituden hatten. Diese gingen bis zu einer Emersion eustat. Charakters während des Unteren Tournai. Die Sedimente waren fast ausschließlich Knollenkalke (mit Ausnahme der Periode zwischen Ober-Tournai u. Unter-Visé), wo Knollenkonkretionen phosphorisiert wurden u. sich in den Kieselschiefern bildeten; denn zu Beginn einer vulkan. Phase hatte sich das Meerwasser mit Si angereichert, über das die Radiolarien verfügen konnten. Auch stand zur Bildung von Calciumphosphat genügend Phosphat aus Apatiten zur Verfügung. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 225. 1343—45. 22/12. 1947.)

RÖSING. 378

K. A. Wakussewitsch, *Ein dem Delvauxit nahestehendes Mineral aus den Quartärablagerungen von Moskau. Delvauxit*, ein seltenes Kolloidmineral der Gruppe Ferro-Phosphat-Gele ist bisher in der UdSSR nicht festgestellt worden. Vf. fand an der Basis der dritten alluvialen Terrasse am linken Ufer der Moskwa ein Mineral, das in seiner chem. Zus. dem Delvauxit aus Belgien sehr ähnlich ist u. gibt eine kurze Beschreibung. (Записки Всероссийского Минералогического Общества [Mém. Soc. russe Minéral.] [2.] 76. 271—72. 1947.) LEUTWEIN. 380

P. Ss. Ssassin, *Islandspat aus dem Süden des Krassnojarsker Gebietes*. Vf. berichtet kurz über besonders reine u. durchsichtige Kalkspat- u. Doppelspat-Spaltungskristalle, die er aus einer Lagerstätte im Krassnojarsker Gebiet erhalten hat. Die Mehrzahl der Kristalle ist teilweise bis auf ein Kristallskelett zerfallen. (Записки Всероссийского Минералогического Общества [Mém. Soc. russe Minéral.] [2.] 76. 272. 1947.) LEUTWEIN. 380

W. I. Popow und A. L. Worobjew, *Polyhydrat in den Sedimenten der Kontinentalwüsten Mittelasiens*. Unter Polyhydrat versteht man allg. das durch Erhitzen von Gips entstandene Polyhydrat von schwefelsaurem Calcium. Es findet sich aber auch als Mineral in der Natur u. wurde von den Vf. in vielen gips- u. salzföhrnden Ablagerungen der Kontinentalwüsten Mittelasiens festgestellt. Das Mineral hat große Ähnlichkeit mit

Anhydrit, mit dem es auch meist verwechselt wird. (Записки Всероссийского Минералогического Общества [Mém. Soc. russe Minéral.] [2] 76. 268—70. 1947.)

LEUTWEIN. 380

Je. Je. Kosstylewa und **M. Je. Kasakowa**, *Orthit aus Bektau-Ata in Kasachstan*. Das *Orthit*vork. von Bektau-Ata in Kasachstan wird kurz beschrieben u. seine chem. u. mineralog. Eigg. geschildert. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 56. 285—87. 21/4. 1947.)

LEUTWEIN. 380

D. P. Sserdjutschenko, *Über die Magnesia-Tonerde-Hydrosilicate der isomorphen Reihe des Serpentin-Parakaolinitis*. Vf. gibt für 10 im Nordkaukasus gefundene Mineralien der Serpentin-Parakaolinit-Reihe die Analysenergebnisse an u. findet für sie die empir. Näherungsformel: $[R'', R'''_{2/3}]_6(OH)_8[Si_4O_{10}]$. Die nach PAULING berechneten röntgenograph. Strukturformeln stimmen mit den empir. überein. Der Austausch von 3-wertigen Ionen (Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+}) durch 2-wertige (Mg^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+}) u. das 4-wertige Si wird diskutiert. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. 2039—42. 21/12. 1947.)

HELMES. 380

N. D. Ssobilew, *Über Sungulite (Kolskite) von der Halbinsel Kola*. Vf. beschreibt ein von ihm im Gestein der Ensker Eisenerzlagerstätte gefundenes Mineral der Serpentingruppe, welches sich als ident. mit von anderen Forschern als *Kolskit* u. *Sungulit* bezeichnete Mineralien erwies. Da sich am Fundort alle Zwischenstadien vom Glimmer über Biotit u. Vermikulit bis zum Sungulit finden, ist eine solche Entstehung der Sungulite möglich, ausgeschlossen ist es aber auch nicht, daß Sungulit aus Serpentin entstanden ist. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. 867—70. 11/11. 1947.)

LEUTWEIN. 380

D. P. Sserdjutschenko, *Chlorite aus den Diabasen des Timan*. Vf. berichtet über die Ergebnisse opt. u. chem. Unters. einiger, aus dem dunkelgrünen Diabas des Uchtinschen Rayons im südlichen Timan stammender *Chlorite* (I). Unter dem Mikroskop lassen sich vier verschied. I-Arten feststellen. Die Beobachtungen des Vf. bestätigen die Ansicht von dem prim.-magmat. Ursprung der I-Tropfen u. der spätmagmat. Entstehung der „Palagonit-Kügelchen“, die als erhärtetes, verschied. stark auskryst. restmagmat. Gel anzusprechen sind. Aus den angegebenen chem. Analysen ergeben sich die folgenden empir. Formeln für die beiden Haupttypen: südlicher Timan ($R'', R'''_{213/9}$ $[O_2(OH)_{10}](Si_4O_{10})$, nördlicher Timan ($R'', R'''_{213/9}$ $(OH)_{14}(Si_4O_{10})$). (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 56. 853—56. 11/6. 1947.)

LEUTWEIN. 380

D. P. Sserdjutschenko, *Chlorite aus verschiedenen Quarzgingen des nördlichen Urals*. An Hand einiger Analysen wird der Chemismus verschied. *Chlorit*mineralien des Nordurals diskutiert, auch die opt. Daten werden gegeben. Die Mineralien entsprechen ungefähr der Formel: $[R'', R'''_{2/3}]_{s+n} [Op(OH)_{s+2n-2p}] (Si_4O_{10})$; $R'' = Mg, Fe, Mn, Ni$; $R''' = Al, Fe, Cr, n = 0, 1, 2, \dots, 22$; $p = 0, 1, 2, \dots$. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 57. 183—86. 11/7. 1947.)

LEUTWEIN. 380

A. P. Lebedew, *Über einige Eigentümlichkeiten in der Geologie der polymetallischen Vererzung im Becken des Fiag-Don (Nord-Ossetien)*. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. 1747—48. 11/12. 47. Geolog. Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

PINKOW. 384

L. Boomgaard, *Einiges vom Muriah-Vulkan (Java) und seinen Leucitgesteinen*. Der Muriah-Vulkan an der Nordküste von Java östlich Semarang (1604 m) besteht vorwiegend aus Breccien, die von Lavaströmen aus Basaltoandesit u. Leucitgesteinen bedeckt werden, oft im Wechsel mit Breccien. Es sind Leucittephrite mit u. ohne Sanidinphenokristen, sowie Nephelin u. Olivin führende Typen u. reine Leucitite. Beschreibung der einzelnen Minerale: Leucit, Plagioklas, Orthoklas, Augit, Olivin, K_2O -Gew.-% 2—10. Außerdem treten auf: Basalte, Andesite, Syenitporphyr (4 Gänge) Trachyte, Syenite (als Einschlüsse in Leucittephrit), Diorit. Der benachbarte Genuk besteht aus flachliegenden Tuffen u. untergeordnet aus Leucitbasanit, Leucittephrit, Breccie, Basaltoandesit, Sodalittephrit, Plagiotrachyt, Quarzdiorit. (Proc., Kon. nederl. Akad. Wetensch. 50. 649—52. 1947.)

SCHÜLLER. 385

R. W. van Bemmelen, *Der Muriah-Vulkan (Zentral-Java) und die Entstehung seiner Leucitgesteine*. Nach Wirbeltierfunden von KOENIGSWALDS läßt sich die Entstehung des Vulkanes als Mittelpleistozän festlegen (spätquartär.) Die Unterlage sind kalkige u. tonige Tiefseeblgg. des Pliopleistozän, die auch als Einschlüsse kontaktmetamorph in den Vulkaniten gefunden wurden. In den sandigen Lagen fand Vf. Feldspat, Andalusit, Glaukophan, Muskowit, die aus dem alten nördlich gelegenen Sundaland herbeigeschwemmt wurden. Am Kontakt gegen den Kalk sind die Vulkanite

von Leucit freie Trachyandesite oder Latite mit Einsprenglingen von Diopsid, Biotit, bas. zonaren Plagioklasen, Sanidin. Grundmasse ist glasig mit Pyroxenskeletten, Apatit, Magnetit, Pyrit. Gegen den Kalk besteht eine 1 mm dicke Grenzzone aus Glas mit winzigen Kryställchen von Ägirin u. Nephelin. Basalte, Andesite, Leucitbasalte, Basanite, Tephrite, Trachyte, Syenitporphyre, holokrystalline Diorite u. Syenite (als Einschlüsse), Sanidinite, Vicoite u. Shoshonite sind das recht verschiedenartige Baumaterial des Vulkans. 15 chem. Analysen. Aus den Einschlüssen kann man feststellen, daß das Dach des Magmaherdes im Untermittelplozän nur einige Kilometer unter der Oberfläche lag. Die Aufnahme von Kalk desilicierte das Magma, Natrium ging mit Kohlensäure verloren, so daß Kalium passiv angereichert wurde unter Bldg. von Leucit. Infolge von Krystallisationsdifferentiation wurden am Schluß helle Trachyte, Syenitporphyr gefördert. Der jetzige scheinbar mediterrane Magmentyp ist daher eine pathologische Differentiation eines pazif. Muttermagmas. (Proc. Kon., niederl. Akad. Wetensch. 50. 653—58. 1947.)

SCHÜLLER. 385

D. M. Schilin, *Cordieritische Norite vom Kok-Artsche-Gebirge im südlichen Altai*. Vf. beschreibt ein im Dioritmassiv des Kok-Artsche-Gebirges im südlichen Altai auftretendes Gestein, dem er den Namen „Cordieritische Norite“ gibt. Die petrograph. Unters. u. vergleichende chem. Charakteristik ergibt eine fast vollständige Übereinstimmung mit dem analogen Gestein von Le Pallet (Frankreich) u. eine nahe Verwandtschaft mit den Cordierit-Granuliten des Baikargebietes. (Записки Всероссийского Минералогического Общества [Mém. Soc. russe Minéral.] [2] 76. 259—66. 1947.)

LEUTWEIN. 385

G. Ss. Dsotzenidse, *Das erste Nephelिंगestein in Grusinien*. In den oberen Lagen einer vulkan. Schicht der Grusin. Scholle ist ein dunkel graugrünes Gestein gefunden worden, welches vom Vf. beschrieben u. seiner mineralog. u. chem. Zus. nach als *Psilonit* bestimmt wird. Es ist das erste im Grusiner Gebiet bisher festgestellte Nephelिंगestein. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. 871—74. 11/11. 1947.)

LEUTWEIN. 385

O. A. Worobjewa, *Strukturelle Einzelheiten der basischen Intrusiva des Wischniberges im Südrural*. Vf. gibt eine Strukturkarte des betreffenden Gebietes u. 6 Photos von Großschliffen u. diskutiert die tekton. Bauprinzipien sowie die Art der Gesteinsmetamorphose. (Известия Академии Наук СССР. Серия Геологическая [Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. géol.] 1947. Nr. 6. 69—77. Nov./Dez.)

LEUTWEIN. 385

Sch. A. Asisbekow und R. N. Abdullajew, *Grundlagen der Geologie und Petrographie des Ordubasker Plutons und der in ihm enthaltenen Gesteine*. Vff. beschreiben die magmat. Gesteine des Ordubasker Plutons, seine Einschlüsse u. Nebengesteine u. geben geolog. u. petrograph. Einzelheiten an Hand einer geolog. Karte u. mehrerer Gesteinsanalysen. (Известия Академии Наук СССР. Серия Геологическая [Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. géol.] 1947. Nr. 6. 59—67. Nov./Dez.)

LEUTWEIN. 385

Je. M. Titow, *Beitrag zur chemischen Charakteristik der Sapropel des Ural*. Vf. beschreibt die *Sapropel* des Ural, die verschieden gefärbte koll. MM. darstellen u. in 2 Haupttypen, als Kieselsäure (dunkle) geolog. jüngere u. als kalkige (helle) geolog. ältere auftreten. Außer den chem. Analysen teilt Vf. auch die Ergebnisse der Elementar- u. Spektralanalyse mit. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 56. 739—41. 1/6. 1947. Swerdlowsk, Forsttechn. Ural-Inst.)

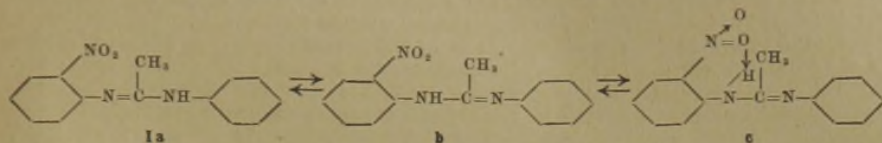
LEUTWEIN. 386

D. Organische Chemie.

D₁. Allgemeine und theoretische organische Chemie.

Mervin E. Runner, Mary L. Kilpatrick und E. C. Wagner, *Polarographische Untersuchungen über die Einschränkung der Tautomerie von Amidinen durch Wasserstoffbindungen*. Die von HUNTER (J. chem. Soc. [London] 1945. 806) allg. ausgesprochene Behauptung, daß bei unsymm. substituierten Amidinen durch intermol. Wasserstoffbindungen in keinem Fall tautomere Formen (z. B. Ia u. b) faßbar sind, wird dahingehend untersucht, ob bei geeigneter Substitution u. dadurch gegebener Möglichkeit zur Ausbildg. intermol. Wasserstoffbindungen (Chelatingbildg. Ic) nicht eine Form in gewissem Umfang stabilisiert werden kann. Als Testobjekt wurden N-Phenyl-N'-o-nitrophenylacetamidin (I) sowie die m- u. p-Isomeren (II u. III) ausgewählt, wobei nur I Scherenbindung ermöglicht. Die Einbeziehung der Nitrogruppe u. des Amidinwasserstoffs von I in den Chelatingring wird dabei als Beginn der Hydrierung der ersteren gedeutet, die demnach leichter red. werden müßte als die von II u. III. Die polaro-

graph. Unters. der relativen Reduzierbarkeit der Nitrogruppen von I—III bestätigte diese Auffassung u. wurde durch katalyt. Hydrierung erhärtet. Mol.-Gew.-Bestimmungen in Naphthalin zeigen darüber hinaus stärkere Assoziation von III gegenüber I. Diese Differenzen können nur als Ergebnis der Chelatringbildung des o-Isomeren aufgefaßt werden, womit gleichzeitig der Beweis für eine gewisse Stabilisierung einer tautomeren Form erbracht ist.



I—III wurden dargestellt aus entsprechenden Aminen u. Acetylaminen nach HILL u. Cox (J. Amer. chem. Soc. 48. [1926.] 3214). I, C₁₄H₁₃O₂N₃, F. 108° aus Ligroin, dann Cyclohexan; II, F. 118,3° aus A., dann A.-W.; III, F. 196,4° aus A., dann A.-Wasser. (J. Amer. chem. Soc. 69. 1406—10. Juni 1947. Philadelphia, Pa., Univ. of Pennsylvania.) GRALHEER. 400

Günther Briegleb und Hans Rebelein, *Keto-Enol-Umwandlung des Acetessigesters im Gaszustand*. Die geringe Temp.-Abhängigkeit des Keto-Enol-Gleichgewichtes des fl. Acetessigesters ist bedingt durch eine kleine Umwandlungswärme (ca. 0,1 kcal). Wegen einer Differenz der Solvatationswärmen der Keto (K)- u. Enol (E)-Form, die wegen Absättigung der polaren Gruppen der E-Form durch Ringbildung über Wasserstoffbrücken zu erwarten ist, sollte die Umwandlungswärme in der Gasphase größer sein. Mit Hilfe der aus den Dampfdruckkurven berechneten Verdampfungswärme der K- u. E-Form ergibt sie sich zu 3,8 kcal (20°), mit der Temp. abfallend auf 2,3 kcal (180°). Die Dampfdrucke der reinen Form K u. E wurden extrapoliert aus den gemessenen Gesamtdrücken künstlicher K-E-Mischungen. Die Gleichgewichtszus. in den Dampfphase wurde nach schnellem Auskondensieren eines mit oder ohne Katalysator (sehr wirksam ist Hg-Dampf) abgeschlossenen Gasvol. refraktometrisch bestimmt. Der E-Geh. ist im Gas bei 0° 63 ± 2%, bei 20° 51 ± 2%. Diese Temp.-Abhängigkeit liefert eine Umwandlungswärme von 3,9 kcal. Das Gleichgewicht im Gasraum entspricht der schon bekannten Einstellung in Hexanlsg. bei Extrapolation auf die Konz. Null. Die metastabile Dampfzus. über fl. K-E-Mischungen wird angegeben. (Z. Naturforsch. 2a. 562—65. Okt. 1947. Würzburg, Univ., Chem. Inst., Physikal.-chem. Abtlg.)

THEILE. 400

E. A. Bljumberg und D. A. Frank-Kamenetzki, *Thermische Reaktionen des Acetylens des Acetylens*. IV. Mitt. *Von der Natur der Induktionsperiode*. (III. vgl. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 20. [1946.] 1301.) Das Auftreten einer Induktionsperiode vor Beginn der therm. Polymerisation bezeugt schon, daß die Acetylenpolymerisation keine gewöhnliche bimol. Rk. darstellt. Die Abhängigkeit der Induktionsperiode vom Druck (sie verkürzt sich sehr bei erhöhtem Druck) wird durch folgende Versuchszahlen illustriert: 400° mehrere Std.; 450° u. 200 mm Hg nur 12 Minuten. Wird hierbei nach 5 Min. durch Zusatz von frischem C₂H₂ der Druck von 220 auf 390 mm Hg gesteigert, so beginnt die Polymerisation (deutlicher Druckabfall) bereits nach weiteren 0,5 Min.; hat man aber fast die ganze Induktionszeit abgewartet (10 Min. statt 12) u. den Druck von 200 auf 100 mm Hg vermindert, so beginnt die Polymerisation erst nach weiteren 14 Minuten. Vff. erklären den Vorgang durch Bldg. einer dimeren Form, deren Konz. dem Quadrat des Druckes proportional ist, u. zweier labiler monomerer Formen R₁ u. R₂, deren gegenseitige Umwandlung ineinander Zeit beansprucht, während die dimere Form sich momentan ins neue Gleichgewicht setzt. Die bei dieser Voraussetzung berechneten Induktionszeiten stimmen mit den gemessenen befriedigend überein. Reinigung des Acetylens, Abschrecken (Ausfrieren mit fl. Luft)-Zusätze von NH₃, J, Br ergaben keine Änderungen im Prozeß, es bleibt nur NO, welches, wie schon früher beobachtet wurde, in geringen Mengen zugesetzt, die Induktionsperiode stark verlängerte. Daß Abschrecken keine Änderung ergab, zeigt, daß die beiden bei hohen Temp. labilen Formen bei niedrigen Temp. stabil bleiben. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 21. 1289—92. Nov. 1947. Moskau, Inst. für chem. Physik der Akad. der Wiss. der UdSSR.) v. WILPERT. 400

R. E. Fox und J. A. Hipple, *Temperatureffekt in den Massenspektren von Kohlenwasserstoffen*. Schilderung einer App., in der durch Elektronenstoß KW-stoffe ionisiert u. massenspektrograph. untersucht werden. Das Gas kann bei seinem Eintritt in die App. geheizt u. seine Temp. gemessen werden. Es ergibt sich, daß die relative Häufig-

keit von $C_4H_{10}^+$ -Ionen gegenüber $C_4H_9^+$ -Ionen in einem Isobutan-Neon-Gemisch eine Funktion der Temp. ist. Andere KW-stoffe zeigen ähnliche Erscheinungen. Vff. schlagen vor, diese Temp.-Abhängigkeit zur Temp.-Messung von Ionenquellen zu benutzen. (J. chem. Physics 15. 208. April 1947. East Pittsburgh, Pa., Westinghouse Res. Labor.)
HERGLOTZ. 400

M. M. Ssuschtschinski, *Intensität und Polarisierung der Kombinationsstreuungslinien der CH-Gruppe in Paraffinen*. Die Intensitäten wurden photograph. photometriert u. zwar im Dreiprismenspektrographen von ZEISS mit der mittleren ($f = 27$ cm) u. großen ($f = 84$ cm) Kammer. Die Polarisationsmessungen wurden nach dem Schema: Hg-Lampen-Lichtfilter-Wasserkühlung-geschwärzte Platten zur Aperturbegrenzung-Versuchsgefäß-Polarisationsapp. u. Halbwellenquarzplättchen durchgeführt. — Die gefundenen Linien konnten wie folgt verteilt (identifiziert) werden: 2967, 2938, 2879 cm^{-1} zur Gruppe CH_3 , 2908, 2853, 1304 cm^{-1} zu CH_2 . Die Spektren der Kombinationsstreuung des Lichtes zeigten Additivität hinsichtlich der Gruppen CH_2 u. CH_3 , ähnlich den infraroten Spektren. (Известия Академии Наук СССР. Серия Физическая [Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. physique] 11. 341—44. Juli/Aug. 1947. Physikal. Lebedew-Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) v. WILPERT. 400

P. A. Bashulin und Ch. Je. Sterin, *Ein optisches Verfahren zur Untersuchung der Kohlenwasserstoffe. Kombinationsstreuungsspektren der Alkene*. Es wurden die Frequenzen für 5 Alkene (normaler Struktur mit Doppelbindung am Ende) gemessen. Chem. Synthese, physikal. Konstanten u. Br-Zahl werden überall angegeben. Bei der theoret. Deutung der Meßergebnisse sind die Intensitäten je gleiches Volumen auf Intensitäten je gleiche Molekülzahl umzurechnen, was Vff. für die Linien 1292, 1302, 1416, 1642, 3001, 3083 cm^{-1} auch getan haben. Mit Ausnahme der Linie 1302 zeigen die übrigen bei allen Alkenen eine ziemliche Konstanz, die aus der gleichen Struktur zu erklären ist. Vff. neigen zur Annahme, daß die Linien 1292, 1416 u. 1642 der Gruppe $CH_2=CH-CH_2$, die Frequenzen 3001 u. 3083 der Gruppe $CH_2=$ zuzuschreiben sind, während die Linie 1302 cm^{-1} ihrer steigenden mol. Intensität wegen hier nicht gut eingereiht werden darf. (Известия Академии Наук СССР. Серия Физическая [Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. physique] 11. 456—60. Juli/Aug. 1947. Physikal. Lebedew-Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) v. WILPERT. 400

E. Ss. Lewin, *Absorptionsspektren der β -Ketosäureenderivate*. Theorie u. Erfahrung zeigen, daß man bei Elektronenspektren keine streng charakterist. Frequenzen erwarten kann, wohl aber eine sehr angenäherte Konstanz der Frequenz ν_m im Maximum der Absorption. Anwesenheit von Enolformen bestimmt oft λ_m u. die Form der Absorptionskurve. λ_m neigt zu größeren Wellenlängen bei steigender Polarität des Lösungsm. (4 monosubstituierte Ester in Heptan, A. u. Wasser). Die spektrophotometr. Meth. ermöglicht die Best. der Keto-Enol-Gleichgewichtslage mit 10—20% Genauigkeit, sie übertrifft die chem. Analyse bei geringem Enolgehalt. Es wird an einigen allg. gehaltenen Beispielen λ_m ermittelt u. zur Strukturbest. herangezogen. Als konkretes Beispiel wird *Dibutolacton* angeführt, dessen ϵ_m innerhalb der engen Grenzen 15400 bis 16400 liegt; λ_m in Heptan, A., W., ist 2430, 2540, 2590 Å, wodurch FITTIGS Formel im Gegensatz zu jener STEPANOWS bestätigt wird. — Die Lichtabsorption wurde photograph. gemessen (Teilung des Lichtbündels mit HÜFNER-Rhombus u. rotierendem Sektor). Lichtquelle Kondensatorfunke zwischen W-Elektroden. Kontrolle mit K_2CrO_4 -Lösung. (Известия Академии Наук СССР. Серия Физическая [Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. physique] 11. 413—18. Juli/Aug. 1947.) v. WILPERT. 400

Weldon G. Brown und Harriet Reagan, *Sterische Einflüsse in den ultravioletten Absorptionsspektren aromatischer Stickstoffverbindungen*. Zum Zwecke eines Vgl. der ster. Resonanzbehinderung durch Alkylgruppen in o-substituierten aromat. Stickstoffverb. untersuchten Vff. die ultravioletten Absorptionsspektren der Stickstoffe monoderiv. von Toluol, Cumol, Butylbenzol u. Mesitylen. In den o-substituierten Reihen wurden anomale Intensitäten beobachtet, die mit der Wirksamkeit der verschied. Alkylgruppen in der Behinderung der Resonanz der Nitrogruppe in Beziehung gesetzt werden. (J. Amer. chem. Soc. 69. 1032—33. Mai 1947. Chicago, Ill., Univ.)
RITSCHL. 400

H. W. Lemon, *Die Wirkung von Alkali auf die ultravioletten Absorptionsspektren von Oxyaldehyden, Oxyketonen und anderen Phenolderivaten*. Vff. mißt die UV-Absorption von 22 Phenolderiv. in absol. A., Lsg. mit u. ohne Zusatz von KOH. Die Banden werden durch das Alkali nach längeren Wellen verschoben u. gleichzeitig intensiver. Dieser Effekt ist bei p-Oxyaldehyden u. -ketonen am stärksten. In alkal. Lsg. zeigt die Frequenz der langwelligen Bande der Aldehyde u. Ketone starke Abhängigkeit von

der Substitution mit Methoxylgruppen. Bei den p-Oxysäuren ist die Frequenzverschiebung durch Methoxylgruppen geringer, bei einfachen Phenolen (Phenol, Guajacol, 1,3-Pyrogalloldimethyläther) verschwindend. (J. Amer. chem. Soc. 69. 2998—3000. Dez. 1947. Toronto, Canada, Ontario Res. Found., Dep. of Biochem.)

A. REUTER. 400

A. I. Rasskin, *Über die Gesetzmäßigkeiten in den Streuspektren der molekularen Kristalle in Verbindung mit der Dynamik und Symmetrie der Kristallgitter.* Das Hauptthema dieser (hauptsächlich theoret.) Unters. betrifft den Umstand, daß oft die Anzahl der gefundenen Frequenzen stark unter jener der theoret. zu erwartenden liegt. Bei der Unters. des Streuspektrums des α -Naphthols ($C_{10}H_7OH$) z. B. sind 9 Translations- u. 12 Rotationsfrequenzen zu erwarten, Vf. hat jedoch insgesamt nur 6 Frequenzen nachweisen können. — Es wurden untersucht: *Hexamethylbenzol* ($\Delta\nu$ in cm^{-1} : 53,95), *Diphenyl* (42, 56, 92), *1,2,4,5-Durol* (71, 101), *Naphthalin* (45, [69, 78], 106, 123), *p-Dichlorbenzol* (45, 56, 85), α -Naphthol (28, 41, 47, 59, 84, 101). — Vf. findet ferner: Die Anzahl der Frequenzen ist eine Frage der Anzahl der Zweige u. des Spektr. der Eigenschwingungen des Kristalls. Für molekulare Kristalle ist die Anzahl der Translationsschwingungen nicht über $3(z-1)$, der Rotationsschwingungen nicht über $3z$. Die Frequenzen des „akust. Zweiges der Rotationsschwingungen“ liegen nicht im Bereich der Feinstruktur der RAYLEIGH-Linie. Ein vorhandenes Inversionszentrum kann in gewissen Fällen die Translationsschwingungen inaktiv werden lassen, was von den Rotationsschwingungen nicht gilt, bei diesen ist zur Beurteilung der Aktivität das Ellipsoid der Polarisierbarkeit der zerstreuen Moll. in Betracht zu ziehen. Entartung tritt nicht nur infolge der Kristallsymmetrie auf, sondern auch bei geringen Differenzen in den Werten der quasielast. Kräfte bei verschied. Schwingungsformen. Die Rolle der Symmetrieelemente kann nur bei genauer Kenntnis der Elementarzelle ermittelt werden. Auch die Eigenheiten der Streuspektren quasifl. Kristalle erfordern ähnliche Betrachtungen. (Известия Академии Наук СССР. Серия Физическая [Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. physique] 11. 367—73. Juli/Aug. 1947. Leningrad, Staatl. Univ., Physikal. Inst.)

V. WILPERT. 400

P. P. Feofilov, *Über die Struktur der Absorptionsbanden von Triphenylmethanfarbstoffen.* Es werden die Absorptions- u. Polarisationspektren von *Fuchsin* u. *Kristallviolett* (3 Auxochrome), sowie von *Phenolphthalein* u. *Malachitgrün* (2 Auxochrome) gemessen. Die Polarisation der beiden letzteren ändert sich im Gegensatz zu den beiden ersteren in der Nähe des Maximums des (sichtbaren) Hauptabsorptionsgebietes nur wenig. Vf. erklärt dies mit Hilfe der kleinen Unsymmetrie im kurzwelligen Ausläufer der Hauptabsorption bei den Farbstoffen mit 3 Auxochromen, während die Absorptionskurve der Farbstoffe mit 2 Auxochromen symm. ist (vgl. Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 45. [1944.] 387; 57. [1947.] 343). (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 57. 447—50. 11/8. 1947. Staatl. Opt. Inst., Luminescenzlabor.)

AMBERGER. 400

H. B. Klevers und J. R. Platt, *Ultraviolette Durchlässigkeitsgrenzen einiger Flüssigkeiten und Festkörper.* Für eine Anzahl gesättigter KW-stoffe wird in einer 0,13-mm-Zelle die UV-Durchlässigkeitsgrenze im Vakuum gemessen. Die Grenze schwankt etwas mit der Kohlenstoffkettenlänge, hängt jedoch mehr von Verzweigungen u. Ringschlüssen ab. Ferner werden die Durchlässigkeitsgrenzen einiger fester Substanzen angegeben, die als Material für Küvettenfenster in Frage kommen. Auch zahlreiche Olefine u. andere Lösungsmittel (Alkohole, Ketone, Halogen-KW-stoffe) werden untersucht. Da die Grenzen von der Lage der ersten starken Absorptionsmaxima bestimmt werden, hängen sie eng mit den Ionisationsspannungen der Verb. zusammen. Es wird auf die Möglichkeit der Reinheitsprüfung der Substanzen durch Messung der UV-Durchlässigkeitsgrenze hingewiesen. (J. Amer. chem. Soc. 69. 3055—62. Dez. 1947. Chicago, Ill., Univ., Dep. of Chem. and Dep. of Phys.)

A. REUTER. 400

N. A. Tolstoj und L. N. Fedotow, *Der Maxwell-Effekt in der isotropen Phase von p-Azoxyanisol.* Es wird die Temp.-Abhängigkeit der Doppelbrechung u. des Extinktionswinkels in einem isotrop-fl. Strom von *p-Azoxyanisol* bei verschied. Geschwindigkeitsgradienten gemessen. *p-Azoxyanisol* verhält sich ähnlich wie eine koll. Fl., obwohl sein Extinktionswinkel (45°) derselbe ist wie bei echten Flüssigkeiten. Die experimentellen Daten können durch die Vorstellung erklärt werden, daß die Moll. in Gruppen vereinigt sind, die durch äußere Einw. als Ganzes ausgerichtet werden. Die durchschnittlichen Ausmaße u. die Form dieser Gruppen werden für verschied. Temp. nach der Theorie von PETERLIN u. STUART (C. 1939. I. 4890) berechnet. Die Form der Gruppen ist prakt. temperaturabhängig u. kann angenähert dargestellt werden durch ein gestrecktes Rotationsellipsoid mit einem Achsenverhältnis $a/b \sim 1,3$

(Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 17, 564—76. Juni 1947. Leningrad, Luftwaffen-Ingen.-Akad.)

AMBERGER. 400

B. A. Pjatnizki, *Das Abklingen der Phosphoreszenz des Benzols und einiger aromatischer Säuren bei der Temperatur der flüssigen Luft*. Bei der Temp. der fl. Luft wurde eine Reihe von Benzolderiv. mit dem Licht einer Quarzlampe bestrahlt u. anschließend die Phosphoreszenz mit einem Se-Photoelement bestimmt. Das Abklingen der Phosphoreszenz wird gut durch eine exponentielle Veränderung der Intensität beschrieben für alle untersuchten Stoffe: Bzl., C_6H_5COOH , $C_6H_5(CH_2)_2COOH$, $C_6H_5(OH)_3COOH$, $C_6H_4(OH)_2COOH$, $C_6H_4(COOH)_2$. Die Einführung der Carboxyl- u. Hydroxylgruppe in den Bzl.-Ring führt zur Vergrößerung des Abklingexponenten, der Leuchtintensität u. der Lichtsumme u. setzt die Dauer des angeregten Zustandes herab (Säuren im Verhältnis zum Bzl.). Die Carboxylgruppe in der Seitenkette vermindert die Leuchtintensität u. die Lichtsumme (Zimtsäure u. Bzl.). Die stärkste Erhöhung der Leuchtintensität u. der Lichtsumme gibt die Carboxylgruppe, wenn nur ein H des Bzl.-Ringes ausgetauscht wird (C_6H_5COOH im Verhältnis zu den anderen Säuren). Ersetzt man ein 2. H-Atom des Bzl.-Kernes durch die Carboxyl- oder Hydroxylgruppe in o-Stellung zum 1., so nimmt der Abklingexponent noch mehr zu, u. die Lichtintensität, die Lichtsumme u. die Dauer des angeregten Zustandes nehmen ab. Nimmt die Zahl der Hydroxyle im Bzl.-Ring zu, so verringert sich der Abklingexponent, u. die Lichtintensität u. die Dauer des angeregten Zustandes nehmen zu. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 57, 771—74. 11/9. 1947.) HELMS. 400

P. P. Feofilow, *Die Polarisation der Photolumineszenz und die Molsymmetrie*, Vf. verifiziert ein theoret. Ergebnis über die Größe des Polarisationsgrades der Photolumineszenz bei symm. Moll. an Benzolabkömmlingen im UV-Bereich. Für die in Glycerinlg. bei -10^0 untersuchten Stoffe ergaben sich in dem in μ gemessenen Fluoreszenzgebiet die folgenden Polarisationsprozente: Bzl. 265—310, 7,7; Toluol 270—320 5,8; Mesitylen 280—330, 8,75; Phenol 280—340, 5,7; Hydrochinon 310—400, 29,6; Resorcin 285—340, 27,3; Pyrogallol — 17,5; Phloroglucin, fluoresciert nicht; Anilin 310—400 12,5; p-Phenylen-diamin 340—425, 32,0; Diphenylamin 320—405, 15,8. Es wird der Zusammenhang dieser Werte mit den Molsymmetrien diskutiert. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 57, 343—46. 1/8. 1947. Staatl. opt. Inst., Lumineszenzlabor.) HELMS. 400

Max T. Rogers, *Die elektrischen Momente einiger ungesättigter Aldehyde, Äther und Halogenverbindungen*. Dipolmomentmessungen an verd. Lsgg. in Bzl. bei 25° ergaben folgende Werte (in D): cis-1-Brompropen-1 1,57; cis-1-Chlorpropen-1 1,65; 2-Brompropen 1,51; 2-Chlorpropen 1,53; 1,1-Dichloräthylen 1,30; 1,1-Dichlorpropen-1 1,69; Tiglin-aldehyd 3,39; α -Methacrolein 2,72; Vinyl-n-butyläther 1,25; Vinyl-i-butyläther 1,20. Aus diesen μ -Werten wird geschlossen: 1. Die beiden Aldehyde sind eben, —CHO-Gruppe nicht frei drehbar, O in cis-Stellung mit α -CH₃; β -CH₃ in trans-Stellung mit —CHO. 2. Die μ -Werte der Halogenverb. zeigen teilweise starken Einfl. von Resonanzeffekten an. (J. Amer. chem. Soc. 69, 1243—46. Juni 1947. Los Angeles, Univ., Chem. Dep.) W. MAIER. 400

Columba Curran und E. P. Chaput, *Elektrische Momente von orthosubstituierten Phenolen und Anisolen*. III. Mitt. Nitrile und Anile. (II. vgl. C. 1947. 183.) Dipolmomente in verd. Lsg. bei 25° werden gemessen von: o-Methoxybenzonnitril in Bzl. $\mu = 4,97$ Debye; Salicylonitril in CCl_4 3,2, in Bzl. 4,38, in Dioxan 5,03; Salicylidenanilin in Bzl. 2,40, in Dioxan 2,57; Salicyliden-p-toluidin in Bzl. 2,63, in Dioxan 2,74; Salicyliden-p-chloranilin in Bzl. 2,27, in Dioxan 2,49; o-Methoxybenzyliden-n-chloranilin in Bzl. 3,85. Aus diesen Werten wird geschlossen, daß bei Salicylonitril in CCl_4 bei 83% der gelösten Moll. die Substituenten in cis-Stellung zueinander stehen, in Bzl. nur noch 43%, während in Dioxan prakt. alle Moll. in trans-Konfiguration vorliegen. Die „innere“ O—H...N-Bindung ist hier also relativ schwach. Dagegen wird die O—H...N-Bindung der anderen gemessenen Anile durch Dioxan nicht gesprengt. (J. Amer. chem. Soc. 69, 1134—37. Mai 1947. Notre Dame, Ind., Univ., Chem. Labor.) A. REUTER. 400

J. B. Ramsey und E. L. Colichman, *Dissoziationskonstanten einiger substituierter Phenyltrimethylammoniumperchlorate in Äthylenchlorid; Wirkung der Ionenasymmetrie*. Die Dissoziationskonstanten u. A_0 -Werte der o-, m- u. p-Isomeren der Chlor-(I), Methoxy-(II) u. Methylphenyltrimethylammoniumsalze (III) wurden bei 25° in Äthylenchlorid aus Leitfähigkeitsmessungen nach der Meth. von MEAD, FLOSS u. KRAUS (C. 1937. II. 17799 bestimmt u. folgende Werte erhalten: o-I: $k = 4,45 \cdot 10^{-4}$, $A_0 = 73,9$; m-I: $k = 2,79 \cdot 10^{-4}$, $A_0 = 73,9$; p-I: $k = 2,46 \cdot 10^{-4}$, $A_0 = 73,9$; o-II: $k =$

$8,64 \cdot 10^{-4}$; $\Lambda_0 = 73,9$; m-II: $k = 3,99 \cdot 10^{-4}$; $\Lambda_0 = 75,2$; p-II: $k = 4,35 \cdot 10^{-4}$; $\Lambda_0 = 73,9$; o-III: $k = 4,65 \cdot 10^{-4}$; $\Lambda_0 = 76,9$; m-III: $k = 4,35 \cdot 10^{-4}$; $\Lambda_0 = 75,9$; p-III: $k = 4,46 \cdot 10^{-4}$; $\Lambda_0 = 76,2$. — Die Unterschiede in den k -Werten werden erklärt mit der verschied. Wrkg. der Substituenten auf die positive Ladung des N-Atoms. Qualitativ lassen sich diese Wrkkg. abschätzen durch die bekannten induktiven u. tautomeren Effekte der Substituenten. Die bes. starke Wrkg. der o-ständigen Substituenten in I u. II im Gegensatz zu III zeigt, daß sich auch der „Ortho-Effekt“ in diesem Fall besser mit elektr. als mit ster. Ursachen erklären läßt. — Vergleichsweise bestimmen Vff. auch k u. Λ_0 für o-I in Äthylidenchlorid u. erhalten $k = 0,452 \cdot 10^{-4}$, $\Lambda_0 = 123,5$. Die DEE. der Lösungsmittel sind bei 25° fast gleich, so daß zur Erklärung des niedrigen k -Wertes im Äthylidenchlorid andere Ursachen, nämlich Unterschiede im Dipolmoment oder in der Polarisation beider Lösungsm. herangezogen werden müssen. (J. Amer. chem. Soc. 69. 3041—45. Dez. 1947. Los Angeles, Univ. of California, Chem. Dep.)

GABRIELE GÜNTHER. 400

D. M. Ritter, *Die Oxydationspotentiale einiger Vanillinderivate*. Der Einfl. von Substituenten auf die Normalpotentiale der irreversiblen Oxydation von Phenolen (FIESER, J. Amer. chem. Soc. 52. [1930.] 5204) beherrscht auch die Oxydationspotentiale von Verb. des Chinon-Hydrochinon-Typs, die reversible Redoxsysteme bilden. Andererseits sind die Oxydationspotentiale ein Maß für die Reaktionsfähigkeit von Seitenketten, z. B. der Carbonylgruppe im Vanillin. Mit dem Ziele der Gewinnung wirksamer Antioxydantien für die Stabilisierung von Gummi (vgl. DOEDE, C. 1940. I. 1913) u. Bzn. (vgl. LOWRY, EGLOFF, MORRELL, DREYER, Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 25. [1933.] 804) werden die krit. Oxydationspotentiale einiger vom Vanillin abgeleiteter Schiffsbasen im Vgl. mit Vanillin u. seinen einfachen Deriv. bestimmt. Zur Verwendung kommen *Vanillin* (I), F. 81—82°; *Vanillinsäure* (II), F. 207°; *Vanillin-nitril* (III), F. 86—87°; *Vanillinsäure-n-butylamidoesterchlorid* (IV) (vgl. J. Amer. chem. Soc. 68. [1946.] 2738); *Vanillinsäureamid* (V), 153—154°; *Vanillalanilin* (VI), F. 155 bis 156°; *Benzalanilin* (VII), F. 50,5—51,5°; *Vanillal-p-oxyanilin* (VIII), $C_{14}H_{13}O_3N$, aus p-Aminophenol u. I in A., gelbbraune Krystalle, F. 200,5—202°; *Vanill-l- α -naphthylamin* (IX), $C_{18}H_{15}O_2N$, aus α -Naphthylamin u. I in A., schwachgelbe Krystalle, F. 107—108°; *Vanillal- β -naphthylamin* (X), $C_{18}H_{15}O_2N$, wie vorst., F. 148—149°. Die krit. Oxydationspotentiale werden nach der Meth. von FIESER (J. Amer. chem. Soc. 52. [1930.] 4915) gemessen mit den Redoxsystemen $K_4Mo^{IV}(CN)_6/K_2Mo^V(CN)_6$, $K_3W^{IV}(CN)_6/K_3W(CN)_6$, $K_4Fe^{II}(CN)_6/K_3Fe^{III}(CN)_6$ in K-Na-Phosphat-Pufferlsg. in 36%ig. A. (p_H 7,03) bei 25°. Da das Potential der H_2 -Elektrode vom Lösungsm. der Pufferlsg. abhängig ist, wird die gesätt. Hg_2Cl_2 -Elektrode verwendet u. der Wert 0,702 V addiert. Das Normalpotential von VIII wird mit der FIESERSCHEN Meth. der diskontinuierlichen elektrometr. Titration bestimmt. Die gefundenen Werte ϵ_0 der krit. Oxydationspotentiale u. die berechneten Normalpotentiale ϵ_0 in V sind (ϵ_0/ϵ_0): I 1,082/1,218; II 0,865/1,001; III 1,133/1,269; IV 1,131/1,267; V 1,085/1,221; VI 0,892/1,028; VII 1,155/1,291; VIII 0,707/0,843; IX 0,879/1,015; X 0,858/0,994. Für die einfachen Vanillinderiv., bei denen Übergang eines Elektrons stattfindet, berechnen sich die Normalpotentiale durch Addition der FIESERSCHEN konstanten empir. Differenz 136 zu ϵ_0 . Bei den Vanillalderiv. sind die Verhältnisse komplizierter. Aus der Titrationskurve u. dem ϵ_0 -Wert von VIII, der nahe dem Wert $\epsilon_0 = 0,718$ für p-Aminophenol liegt, ergibt sich, daß zunächst Oxydation an der OH-Gruppe der Anilinkomponente unter Bldg. eines Radikals mit meßbarer Halbwertszeit erfolgt. Das Normalpotential aus diesem Teil der Titrationskurve liegt bei 0,8, in angenäherter Übereinstimmung mit dem Werte $\epsilon_0 = 0,707 + 136 = 0,843$. Noch bevor die Oxydation 50% erreicht, setzt die weitere Oxydation zum Chinon ein. Dieser Teil der Kurve ergibt das Normalpotential $\epsilon_0 = 0,972$ V. Die FIESERSCHE Differenz 136 ist nur anwendbar, wenn das Potential der zweiten Oxydationsstufe niedriger ist als das der ersten. Den Einfl. von Substitutionen in der Seitenkette zeigen die auf *Kreosol* mit der CH_3 -Gruppe als 0-Punkt bezogenen Potentialdifferenzen $\Delta\epsilon_0$ in V: $-CN + 0,308$, $-COOH + 0,040$, $-CONH_2 + 0,260$, $-C(OR)NH_2$ (so im Original) $+ 0,206$, $-CHO + 0,255$, $-CH = N-R + 0,040$, $-CH_2-CH = CH_2 - 0,068$, $-CH = CH-CH_2 \pm 0,00$, $-CH_3 \pm 0,00$. (J. Amer. chem. Soc. 69. 46—50. Jan. 1947. Seattle, Wash.) SIEGFRIED SCHMIDT. 400

J. O. Halford, *Vergleich der thermodynamischen Eigenschaften des gehemmten Rotators und harmonischen Oscillators*. Es ist möglich, die Unterschiede in den thermodynam. Eigg. des gehemmten inneren Rotators u. des harmon. Oscillators innerhalb enger Grenzen lediglich als Funktion der einzigen Variablen V/RT auszudrücken, worin V die Potentialschwelle der Hemmung bedeutet. In einer Tabelle sind die Differenzen der thermodynam. Größen $S-S_H$, $-(F-F_H)/T$, $(H-H_H)/T$ u. $C-C_H$ vom gehemmten Rotator u. harmon. Oscillator als Funktion von V/RT gegeben, woraus sich

unter Benutzung einer Tabelle für den harmon. Oscillator die Werte für den gehemmten Rotator ergeben. Die Abweichungen vom wahren Wert betragen nicht mehr als 0,02 cal/grad/Mol. Äthan wird als Beispiel gegeben. (J. chem. Physics 15, 364—67. Juni 1947. Ann Arbor, Mich., Univ.) SCHÜTZA. 400

J. G. Aston und G. J. Szasz, *Die Thermodynamik des Butadiens-1.2 aus calorimetrischen und spektroskopischen Daten.* Methylallen wurde durch fraktionierte Dest. gereinigt, nach dem Schmelzverh. ergaben sich 0,11 Mol.-% Verunreinigungen. Die spezif. Wärme wird im Temp.-Bereich 14—284° K gemessen, für die gemessenen Dampfdrucke wird im Temp.-Bereich von 200—280° K die Gleichung $\log p_{\text{mm}} = -1413,58/T + 1,48588 \log T - 0,00357508 T + 5,23045$ gegeben, die die Werte mit einer Abweichung von höchstens $\pm 0,05$ mm von den Versuchswerten wiedergibt. Der F. liegt bei 136,95° K ($-136,21^{\circ}$ C), die Schmelzwärme beträgt $1663,8 \pm 1,0$, die Verdampfungswärme bei 273,25° K u. 498,1 mm Druck $5834,8 \pm 6$ cal. Die Entropie des fl. Butadiens am F. beträgt $29,108 \pm 0,085$, für den idealen gasförmigen Zustand bei 273,25 u. 290° K $68,40$ u. $69,45 \pm 0,18$. Für den korr. Kp.₇₆₀ werden $10,84^{\circ}$ angegeben. Für die Rotationshemmung der Methylgruppe werden aus spektroskop. Daten 1650 ± 400 cal berechnet. (J. Amer. chem. Soc. 69, 3108—14. Dez. 1947. State College, Pa., State Coll.) SCHÜTZA. 400

J. G. M. Bremner und G. D. Thomas, *Die Übertragung thermodynamischer Werte von der aliphatischen auf die aromatische Reihe.* Nicht nur die Enthalpien, sondern auch die Freien Energien u. dementsprechend auch die Entropien zeigen bei den aliphat. KW-stoffen additives Verh., wenn man nicht den Bindungen, sondern Gruppen wie $-\text{CH}_3$, $=\text{CH}_2$, $=\text{CH}-$ u. $=\text{C}=\text{C}$ Inkremente zuteilt. An den Beispielen *n*-Butan = 2 Propan — Äthan u. 2.4-Dimethylhexan = 2 Isobutan + 2 Propan — 3 Äthan wird gezeigt, daß die aus den Gleichungen sich ergebenden Werte der Freien Energien u. Enthalpien von den wahren Werten Abweichungen in der Größe von etwa 1 kcal zeigen. Benutzt man die den Bindungsäquivalenten entsprechenden Gleichungen $n\text{-C}_4\text{H}_{10} = 3\text{C}_2\text{H}_6 - 2\text{CH}_4$ u. $\text{C}_6\text{H}_{12}(\text{CH}_3)_2 = 2n\text{-C}_4\text{H}_{10} + \text{C}_6\text{H}_6 - 2\text{CH}_4$, so liegen die Abweichungen der Freien Energie bei 4—8 kcal. Die Additivität der thermodynam. Größen steht offensichtlich in engem Zusammenhang mit den den einzelnen Gruppen zuzuordnenden Schwingungsfrequenzen, die in verschied. Verbb. nahezu konstant sind. Sucht man aliphat. mit alicycl. Verbb. in Beziehung zu setzen, etwa $3\text{C}_4\text{H}_{10} = \text{C}_6\text{H}_{12} + 3\text{C}_2\text{H}_6$, so treten bei erhalten gebliebener Additivität der Enthalpie Entropieänderungen von etwa 15 cal/grad auf. Die Cyclisierung selbst ist mit einer Entropieabnahme von etwa 20 cal/grad verbunden, ferner treten Entropieänderungen infolge Symmetriezahländerungen sowie unterschiedlicher Moll.-Zahlen auf. In ähnlicher Weise werden aliphat. u. aromat. Verbb. in Beziehung gebracht. Hier ergibt sich die bis zu 1000° K konstante Resonanzenergie zu etwa 36,5 kcal, die auftretende Entropieänderung wird hier ebenfalls auf verschied. Vorgänge aufgeteilt. (Trans. Faraday Soc. 43, 779—85. Nov./Dez. 1947. Billingham, Imperial Chemical Industries Ltd.) SCHÜTZA. 400

N. A. Trifonow, *Physikalisch-chemische Analyse binärer flüssiger Systeme aus der Form der Isothermen der Oberflächenspannung.* Vf. berechnet, daß bisher im ganzen bei etwa 260 hauptsächlich organ. Systemen die Oberflächenspannung gemessen wurde, u. zwar 17 n., 207 mit assoziierten nicht einwirkenden Komponenten, 35 irrationale, jedoch kein einziges rationales System (TIMMERMANS, Les solutions concentrées, Paris 1936). Von den bisher aufgestellten Isothermengleichungen der Oberflächenspannung wählt Vf. keine der theoret., sondern die spezif. Gleichung STACHORSKY (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 34, [1928.] 111), die, obzwar thermodynam. nicht unterbaut, prakt. bequem u. passend die Isothermen n. Systeme erfaßt. Es wird angegeben, daß 15 rationale u. über 50 irrationale Systeme untersucht wurden, wobei alle 3 Haupttypen in den rationalen Systemen realisiert wurden (mit einem oberen, mittleren, unteren singulären Zwischenpunkt). Wenn der Weg zum u. vom singulären Punkt konvex oder konkav (zur x-Achse) verläuft, so ergibt das im ganzen 12 Typenformen, von denen die 3 Formen mit herunterhängenden Verbindungskurven (A → singul. Punkt oben, Mitte, unten → B) die wahrscheinlichsten sind, im ganzen jedoch 10 Formen als anscheinend realisiert aufgezeichnet sind. Am charakteristischsten von den rationalen Systemen sind die Systeme Piperidin-Äthylsenföhl (wahrscheinlichster Kurventyp, singul. Punkt oben) u. Essigsäureanhydrid-W. (ebenso, singul. Punkt unten). Von den irrationalen Systemen wurden 7 Typenformen (singul. Punkt oben 3 Typen, Mitte 4 Typen) realisiert: 1) SnCl₄-Äthylacetat, 2) Chloral-A., 3) Piperidin-Phenol, 4) W-Chloral, Anilin-Essigsäureanhydrid, 5) Säuren-Diphenylamin, 6) Piperidin-Essigsäure, 7) Äthylanilin-Essigsäureanhydrid. — Die dargestellten Isothermenformen können bei weiterer Verfeinerung der Meth. in der physikochem. Analyse mit der Messung der

inneren Reibung konkurrieren. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 55. 41—44. 1/1. 1947. Rostow, Staatl. Univ.; Kasan, Zweigstelle der Akad. der Wiss. der UdSSR.)
v. WILPERT. 400

D. D. Eley und D. C. Pepper, *Das zähelastische Verhalten von Cordit. I. Mitt. Plastisches Fließen unter Druck bei hohen Spannungen.* Mit dem Parallelplattenplastometer wird Nitrocellulose in Nitroglycerinlsg. bei 17—70° u. bei Drucken zwischen 6 u. 161 at auf Fließfähigkeit geprüft. Die Fließgeschwindigkeit, ausgedrückt durch $\Phi = \Delta h/h_0 \Delta t$ (worin h Schichtdicke u. t Zeit bedeuten), wird als Funktion der Spannung f in kg/cm^2 aufgetragen. Unterhalb eines bestimmten Druckes f_0 hat die Kurve einen Verlauf, wie er nach der Theorie von EYRINK zu erwarten ist, nämlich $\ln \Phi = a + bf$, worin a u. b Konstanten sind. Bei höheren Drucken dagegen ist die Form der Kurve $\Phi = A(f-f_0)$ (worin A eine temp.-abhängige Konstante darstellt) nicht mit EYRINKS Theorie vereinbar. (Trans. Faraday Soc. 43. 559—68. Aug./Sept. 1947. Cambridge, Univ., Dep. Coll. Sci.)
UMSTÄTTER. 400

D. D. Eley und D. C. Pepper, *Das zähelastische Verhalten von Cordit. II. Mitt. Die plastische und elastische Dehnung von Fäden bei geringen Spannungen.* (I. vgl. vorst. R.f.) An Fäden von 0,7 cm Durchmesser u. 30 cm Länge, die in einem Kondensatormantel zur Temperierung senkrecht mit Gewichtsbelastung aufgehängt waren, wurden Dehnungs-Zeit-(Kriech-)Kurven aufgenommen. In einem Temp.-Bereich von 20—78° u. bei Belastungen von 2,6—5,2 kg/cm^2 ergaben sich starke elast. Hysteresiseffekte. In erster Näherung ist die Summe aller schnellen elast. u. langsamen elast. sowie plast. Verformungen gleich der totalen Dehnung. Die raschen elast. Verformungen sind wahrscheinlich auf die Orientierung der kurzen Kettenglieder der Nitrocellulose zurückzuführen. Der verzögerte Elastizitätsmodul ist eine Folge der Orientierung der Kettensegmente. Sowohl die verzögerte Elastizität als auch die plast. Fließvorgänge werden als Aktivierungsvorgänge betrachtet, die EYRINKS Theorie in befriedigender Weise wiedergeben. (Trans. Faraday Soc. 43. 568—83. Aug./Sept. 1947. Cambridge, Univ., Dep. Coll. Sci.)
UMSTÄTTER. 400

D. D. Eley und D. C. Pepper, *Das zähelastische Verhalten von Cordit. III. Mitt. Die plastische und elastische Torsion von Fäden bei geringen Spannungen.* (II. vgl. vorst. R.f.) Mit einer einfachen Torsionsvorr., bei der der geprüfte Faden in einem Kondensatormantel zur Temperierung hängt, ist die Torsion von Cordit untersucht u. in schnell-elast., verzögert-elast. u. plast. Komponenten getrennt worden. Bei Zimmertemp. stimmen die daraus abgeleiteten Elastizitätskonstanten gut mit den aus Dehnungsverss. gewonnenen überein, bei höheren Temp. besteht ein Unterschied. Der zeitliche Verlauf bei verzögertem elast. u. plast. Fließen ist ähnlich dem Verh. bei Dehnungsversuchen. Bei andauerndem plast. Fließen hängt die Härtung nicht nur von der Deformation, sondern auch von der Zeit ab. (Trans. Faraday Soc. 43. 583—91. Aug./Sept. 1947. Cambridge, Univ., Dep. Coll. Sci.)
UMSTÄTTER. 400

D₂. Präparative organische Chemie. Naturstoffe.

Walter Seibert, *Über den Mechanismus der Reaktion von Kishner-Wolff-Staudinger.*

1. Mitt. VI. entwickelt theoret. Vorstellungen über den Mechanismus der Rk. von KISHNER-WOLFF-STAUDINGER. Er nimmt als erste Stufe der Rk. die Abdissoziation eines Protons aus der Aminogruppe des zu spaltenden Hydrazons an, wonach das gebildete Anion mesomer reagieren soll: $[R_1R_2 = C = N - NH]^- \leftrightarrow [R_1R_2 = \bar{C} - N = NH]^-$. Von letzterem Carbeniation ist als einem Monoalkyldiiminderiv. die Neigung zur N_2 -Abspaltung verständlich. Durch diese Theorie erklärt sich leicht die Möglichkeit einer „Aktivierung“ der Rk. durch gewisse konstitutionelle Voraussetzungen (z. B. sind Hydrazone mit α -ständiger CO- oder COOH-Gruppe bereits durch Erhitzen mit verd. NaOH spaltbar). Für die Katalysatoren der Rk. ist wesentlich ihre Fähigkeit zu reversibler Protonaufnahme.

Versuche: Diacetylmonohydrazon lieferte mit $2n\text{NaOH}$ Methyläthylketon. — Diacetylmonosemicarbazon lieferte als Nebenprod. (im Destillationsrückstand nach Ansäuern) 5,6-Dimethyl-3-oxo-1,2,4-triazin, $C_6H_8ON_3$. Aus W. oder starker Essigsäure langsame Krystallisation, zu Drusen vereinigte Prismen, F. 222—223° Zers. (Sintern ab 110°). — Diacetyldihydrazon (Aktivierung durch C=N-Bindung) lieferte nach 70std. Erhitzen mit 10%ig. NaOH 50% der Theorie an Methyläthylketazin, Kp. 167 bis 172° (aus wss. Lsg. durch KOH abzuscheiden). — Benzilmonohydrazon lieferte mit verd. NaOH in 7,5 Stdn. 73% der Theorie an Desoxybenzoin. — Benzildihydrazon ließ sich in 40 Stdn. mit 4n methanol. KOH spalten (Einfl. des Phenylrestes) mit fast theoret. Ausbeute an Diphenyläthan. — Aus Glyoxylsäuresemicarbazon bildete sich

mit $2n\text{NaOH}$ in 6 Stdn. neben Essigsäure das 3.5-Dioxy-1.2.4-triazin, $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2\text{N}_3$, durch Ansäuern der heißen wss. Lsg. seines Na-Salzes (Nadeln), rechteckige Blättchen, schwer lösl. in A. u. Aceton, mit NaOH (Phenolphthalin) als lbas. Säure titrierbar, F. 272°. — Glyoxylsäuresemicarbazon ließ sich ferner durch 2std. Erhitzen mit Hydrazinhydrat (I) in Essigsäure (82% der Theorie) überführen u. lieferte mit Piperidin nach 7,5 Stdn. bei 140–180° Essigsäure, die als N-Acetylpiiperidin gefaßt wurde. — Isatin- β -hydrazon ergab nach Erhitzen mit $2n\text{NaOH}$ durch Ausäthern Oxindol, daneben aus den angesäuerten Mutterlaugen das Azin des Isatins, $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$, aus Pyridin, Zers. oberhalb 270°. — Aus Benzaldehydhydrazon wurden nach 50std. Erhitzen mit I 27% der Theorie an Toluol gewonnen (Einfl. des Phenylrestes). — Mit NaNH_2 oder Na ergab Benzaldehydhydrazon in absol. Bzl. (ohne Verdünnungsmittel Explosion!) das in der Luft selbstentzündliche Na-Salz des Hydrazons, bei dessen therm. Zersetzung Verkohlung eintrat. Die benzol. Lsg. des Na-Salzes lieferte mit Äthyljodid Benzaldazin, $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_2$, Öl, Kp.₁₈ 140–142°, F. ca. 18–20°. — o-Nitrobenzaldehydhydrazon ließ sich in 1/2 Stde. mit I spalten (o-Nitrogruppe!) unter Bldg. von o-Nitrotoluol. Daneben fand Vi. 2.2'-Diaminobenzaldazin, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4$, aus A. oder Eisessig F. 244°. — Glyoxal sowie dessen Disemicarbazon lieferte nach 4std. Erhitzen mit I wenig Acetaldazin, Kp. 95–96°, $n_D^{20} = 1,4440$. — Önantholhydrazon wurde durch I nicht verändert. — 3-Methylpyrazolon-(5) ergab mit 33%ig. NaOH nur Spuren von Buttersäure. — 1.1-Dimethylcyclohexandion-(3.5)-disemicarbazon konnte nur durch kräftiges Erhitzen mit KOH im Cu-Kolben in 1.1-Dimethylcyclohexan überführt werden, Ausbeute 36% der Theorie, Kp. 118,5–118,7°; $n_D^{20} = 1,4290$; $D_4^{20} = 0,78085$; Mol.-Refr. berechnet 36,94, gefunden 37,05. (Chem. Ber. 80. 494–502. Dez. 1947. Hannover, Reichsinst. für Erdölforsch.)

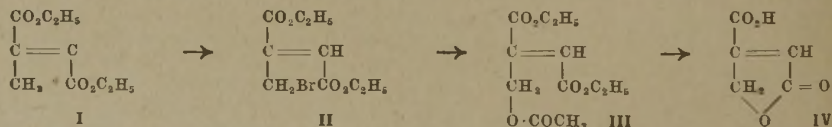
HAUPT. 450

B. M. Tolbert, Darstellung von kohlenstoffradioaktivem Methyljodid und Methanol aus Kohlendioxyd. Zur Darst. von radioakt. CH_3OH u. CH_3J werden folgende Rkk. angewendet: $\text{Ba } ^{14}\text{C}^*\text{O}_2 \xrightarrow{\text{konz. H}_2\text{SO}_4} \text{C}^*\text{O}_2$ (Ausbeute 100%) + 3H_2 , $\xrightarrow[\text{460 at}]{\text{KCu Al}_2\text{O}_3\text{ als Katalys.}}$

$\text{C}^*\text{H}_3\text{OH}$ (80%) $\xrightarrow[\text{-H}_2\text{O}]{\text{J}_2 + \text{roter P}_4}$ $\text{C}^*\text{H}_3\text{J}$ (80–90%). Die Umsetzungen werden in einer Spezialapp. ausgeführt, die an Hand einer Abb. beschrieben wird. Der Katalysator enthält 10% CuO u. 2% KOH auf gekörntem Al_2O_3 . Bei Verwendung eines Katalysators mit 10–20% Cu auf gepulvertem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ erhält man nur die Hälfte der Ausbeute von der mit vorst. Katalysator erzielten. In einer Tabelle werden die Ausbeuten bei der Red. von CO_2 bei 285° u. 450 at in Abhängigkeit von der Zeit angegeben. (J. Amer. chem. Soc. 69. 1529–39. Juni 1947.)

PETERS. 510

N. R. Campbell und T. H. Hunt, Ungesättigte Lactone. Einige Ester der Acon- und Cumalinsäure. Ausgehend von Mesoconsäurediäthylester (Methylfumarstäurediäthylester) (I) über die Monobromverb. (II) durch Bromieren mit N-Bromfumarsteinsäureimid u. die Acetoxyverb. III wurde ein neuer Weg zur Darst. der Aconsäure (IV) beschrieben u. damit auch die Stellung der Doppelbindung festgestellt. Die Ultraviolettaborption



von IV wurde mit der der Mesacon- u. Itaconsäure verglichen, auch wurde die Darst. von IV aus Itaconsäure (Methylenbernsteinsäure) studiert, die bromiert u. dann in IV übergeführt wurde (s. auch MEILLY, Liebigs Ann. Chem. 171. [1874.] 153.). Ester der Cumalinsäure sind bereits von Pechmann (Liebigs Ann. Chem. 264. [1891.] 279) u. anderen Autoren dargestellt worden, wobei eine Lsg. von Cumalinsäure in Schwefelsäure mit dem gewünschten Alkohol umgesetzt u. Cumalinsäure in gleicher Rk. aus Äpfelsäure hergestellt wurde. Chlorwasserstoff statt Schwefelsäure gibt weitaus geringere Ausbeute. Methyl- u. Äthylester der Aconsäure sind von MEILLY (l. c.) beschrieben worden. Die Darst. erfolgt über die Silbersalze. Die Dosis letalis wird für verschied. Ester der Cumalin- u. Aconsäure angeführt. — Natriumaconat, aus Itaconsäure in wenig W. durch Bromieren bei 50° u. anschließend Einw. von Natriumbicarbonat u. Natriumcarbonat bei 50°. Das aconsaure Natrium kristallisiert aus u. wird mit 95%ig. A. gewaschen, Ausbeute 59%. — Silberaconat (V), aus dem Na-Salz in W. mit Silbernitrat bei 40°, Ausbeute 94%. — Aconsäure, aus dem Na-Salz in trockenem Ae. mit trockenem Chlorwasserstoff, Nd. mit Ae. extrahiert, F. 162°, Ausbeute 97%. — Aconsäureäthylester, $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_4$, aus V u. Äthyljodid 4 Stdn. bei 100°, Kp.₁₅ 132°, aus Me-

thanol bei -10° , F. 64° . — *Aconsäure-n-propylester*, $C_8H_{10}O_4$, aus V in sd. n-Propylbromid, nach Abdest. des überschüssigen n-Propylbromids in Ae. aufgenommen, Kp._{0,1} $80-88^{\circ}$, aus Bzl. + Cyclohexan, F. 34° . — *Aconsäureisopropylester*, $C_8H_{10}O_4$, aus V u. Isopropylbromid über 3 Stdn. bei 100° , Kp._{0,1} $70-71^{\circ}$, oder aus V u. Isopropyljodid in sd. Bzl. nach kurzer heftiger Rk., über $1\frac{1}{2}$ Stdn. — *Aconsäure-n-butylester*, $C_9H_{12}O_4$, aus V u. n-Butyljodid in Bzl. bei 100° über 1 Stde., Kp._{0,1} 91° . — *Aconsäureisobutylester*, $C_9H_{12}O_4$, aus V u. Isobutylbromid in sd. Bzl. über $1\frac{1}{2}$ Stdn., Kp._{0,1} 86 bis 88° , aus PAe., F. 114° . — *Aconsäurebenzylester*, $C_{12}H_{10}O_4$, aus V u. Benzylchlorid in sd. Bzl. über 1 Stde. Kp._{0,04} 140° , aus Cyclohexan, F. $59-60^{\circ}$. — *Aconsäurecyclohexylester*, $C_{11}H_{14}O_4$, aus Aconsäure u. Cyclohexanol in konz. Schwefelsäure bei 18° über 20 Stdn., anschließend in Eis eingerührt u. mit Ae. extrahiert, aus Pentan u. PAe., F. 68° . — *Cumalinsäureisopropylester*, $C_9H_{10}O_4$, aus Äpfelsäure in rauchender Schwefelsäure bei 90° , nach dem Abkühlen Zugabe von Isopropanol u. Sieden über 1 Stde., mit Eis verrührt u. ausgeäthert, Kp._{0,1} $102-110^{\circ}$, aus PAe., F. 44° . *Cumalinsäure-n-butylester*, $C_{10}H_{12}O_4$, aus Äpfelsäure in rauchender Schwefelsäure u. n-Butanol, Kp._{0,1} $120-124^{\circ}$, aus PAe., F. 41° . — *Cumalinsäure-n-propylester*, $C_9H_{10}O_4$, a) aus Äpfelsäure, rauchender Schwefelsäure u. n-Propylalkohol, Ausbeute 20%. b) Aus Cumalinsäure in konz. Schwefelsäure u. n-Propylalkohol bei 90° , Kp._{0,1} $96-100^{\circ}$, aus PAe., F. 59 bis 60° . Ausbeute 57%. c) Cumalinsäure, n-Propylalkohol in Toluol u. 2 Tropfen konz. Schwefelsäure langsam dest., Ausbeute 34%. d) Chlorwasserstoff als Katalysator gibt keinen Ester. — *Cumalinsäureisobutylester*, $C_{10}H_{12}O_4$, aus Cumalinsäure, Isobutylalkohol u. konz. Schwefelsäure, Kp._{0,1} $120-126^{\circ}$, aus PAe., F. 62° . — *Cumalinsäurebenzylester*, $C_{13}H_{10}O_4$, aus cumalinsäurem Silber u. Benzylchlorid in sd. Bzl. Kp._{0,05} $140-150^{\circ}$, aus Ae., F. 92° . — *Cumalinsäurecyclohexylester*, $C_{12}H_{14}O_4$, aus Cumalinsäure u. Cyclohexanol in konz. Schwefelsäure über 3 Tage bei gewöhnlicher Temp., aus PAe., F. 70° . — γ -*Brommesaconsäurediäthylester*, $C_8H_{13}O_4Br$, aus Mesaconsäurediäthylester u. N-Brombernsteinsäureimid in sd. CCl_4 über 30 Stdn.; Zusatz von PAe. fällt Spuren von Bernsteinsäureimid; Kp._{0,1} 91° ; die Reaktionszeit kann durch Zugabe von Benzoesäure auf 1 Stde. herabgesetzt werden. — *Aconsäure*, $C_8H_8O_4$. γ -*Brommesaconsäurediäthylester* mit Kaliumacetat in sd. A. über 1 Stde. ergibt die γ -Acetoxyverb. (Kp._{0,1} 96°). Diese wird mit Bariumhydroxyd in W. über $1\frac{1}{2}$ Stdn. bei gewöhnlicher Temp. gerührt, nach Filtration mit 5n Schwefelsäure versetzt u. nach Entfernung des $BaSO_4$ über $\frac{1}{2}$ Stde. auf 70° erhitzt. Extraktion mit Ae., F. 164° . — *Methylester*, aus dem Silbersalz mit Jodmethyl, F. 82° . (J. chem. Soc. [London] 1947. 1176-79. Sept. Ware, Allen & Hanburys Ltd.)

PÖHLS. 850

M. Sutter und E. Schlittler, *Pikrotoxin*. I. Mitt. Über α - und β -Isopropyl- δ -oxylävulin-säure. Die Strukturauflklärung der beim Abbau eines Naturstoffes isolierten Säure $C_8H_{14}O_4$ ergab die bisher nicht bekannte β -Isopropyl- δ -oxylävulin-säure (I) (aus Ae. + Pentan derbe Nadelbüschel, F. $109,5-110,5^{\circ}$). Ferner wurden I sowie die isomere α -Isopropyl- δ -oxylävulin-säure (II) synthetisiert. — *Mono-3.5-dinitrobenzoat des I-Methylesters*, $C_{16}H_{18}O_8N_2$. I wird mit Diazomethan verestert u. mit 3.5-Dinitrobenzoylchlorid in absol. Bzl. + Pyridin 1 Stde. am Rückfluß gekocht. Aus Pentan + wenig Chlf. gelbliche Nadeln, F. $121-121,5^{\circ}$. — Die Oxydation von I mit CrO_3 , Bleitetraacetat, Perjodsäure, Ba-Hypobromit u. Bromwasser (im Sonnenlicht) ergibt in allen Fällen *d,l*-Isopropylbernsteinsäure, $C_7H_{12}O_4$, aus Chlf. + Pentan Nadelbüschel, F. $115,5-116^{\circ}$. — Die Hydrierung von I mit PtO_2 in Eisessig liefert ein Öl, das mit konz. HCl leicht in ein Lacton $C_8H_{14}O_3$ (III), übergeführt werden kann. Aus Ae. + Pentan Nadeln, F. $91,5-92^{\circ}$. — *Mono-3.5-dinitrobenzoat von III*, $C_{11}H_{10}O_8N_2$, gelbe Nadeln aus Bzl. + Pentan, F. $114,5$ bis 115° . — *d,l*- α -Oxy- β -isopropylglutarlactonsäure, $C_9H_{12}O_4$, entsteht bei der CrO_3 -Oxydation von III in Eisessig sowie bei der Oxydation von I mit $FeCl_3$ in wss. Essigsäure. Aus Ae. + Pentan Krystalle, F. $123-124^{\circ}$; gibt mit Diazomethan den öligen *Methylester*, $C_9H_{14}O_4$. — Die Synth. von I geht vom Isopropylbernsteinsäureanhydrid (Kp.₇₄₃ $256-258^{\circ}$) aus, das durch Kochen mit absol. A. in das Gemisch der beiden Isopropylbernsteinsäureester (Kp.₁₂ $156-158^{\circ}$) übergeführt wird. Durch Umsatz mit Thionylchlorid wird daraus das Gemisch der Isopropylbernsteinsäurechloride (Kp.₁₂ $109-111^{\circ}$) gewonnen. Das Chloridgemisch wird mit Diazomethan in Ae. behandelt u. der rohe Diazocarbonsäureester mit Eisessig bei 95° eine Stde. stehen gelassen. Der Aufarbeitungsrückstand wird mit K_2CO_3 u. Methanol + W. verseift u. ergibt I. — Die β -Isopropylglutarsäure (IV) kann aus I auf folgendem Wege erhalten werden: I-Methylester wird mit Perjodsäure in Dioxan oxydiert u. die so gewonnene Isopropylbernsteinsäure (zähes Öl, Kp._{0,05} $133-134,5^{\circ}$) mit Thionylchlorid umgesetzt. Das Chlorid $C_8H_{10}O_3Cl$ (Kp.₁₂ $101-102^{\circ}$) wird diazomethyliert u. das Diazoketon in Methanol mit Ag_2O in den Dimethylester von IV (Kp.₁₂ $117-118^{\circ}$) übergeführt. Verseifung ergibt IV (aus Ae. + Pentan Nadelbüschel, F. $101-101,5^{\circ}$). — Zur Darst. der *d,l*- α -Isopropyl-

δ -oxylävulinsäure (II) wird Allylisopropylessigsäuremethylester in CCl_4 ozonisiert u. mit W. gespalten. Die so gewonnene Isopropylbernsteinsäure, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$ (dickfl. Öl, $\text{Kp.}_{0,06}$ 125—126°) wird mit Thionylchlorid in ihr Chlorid, $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_3\text{Cl}$, Kp._{12} 101—102,5°, übergeführt u. dieses diazomethyliert. Umwandlung des Diazoketons analog I führt zu II, einem dicken, schwach gelben Öl, das Silberdiammin- u. FEHLINGsche Lsg. reduziert. II sowie sein 3,5-Dinitrobenzoat konnten nicht kryst. erhalten werden. — Die Hydrierung von II mit PtO_2 in Eisessig bei 120° liefert ein öliges neutrales Oxylazon; dessen 3,5-Dinitrobenzoat, $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_2$ (gelbliche Nadelbüschel aus Bzl. + Pentan) zeigt F. 106—107°. (Helv. chim. Acta 30. 403—12. 1/2. 1947. Forschungslabor. der Ciba A. G.) HENKEL 870

Erich Baer, Phosphorylcholin. Das Verf. von BAER u. MCARTHUR (J. biol. Chemistry 154. [1944. 1451] zur Herst. von Phosphorylcholin wird unter Vermeidung der Verwendung von Au- u. Pt-Salzen in der Weise abgeändert, daß man Cholinchlorid mit Diphenylphosphorylchlorid in Ggw. von Pyridin bei Zimmertemp. umsetzt u. das entstandene sirupöse Diphenylphosphorylcholinchlorid (I) der Formel $\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OPO}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$ mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ verseift. Beim Aufarbeiten erhält man das Ba-Salz des Phosphorylcholinchlorids, $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_4\text{NClPBa}$, in 60—63%ig. Ausbeute, das für die meisten biolog. Unterss. genügend rein ist (Reinheitsgrad 96—97%). Mit Ammoniumreineckat läßt sich I in Diphenylphosphorylcholinreineckat, $\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}_4\text{PCr}$, F. 162—164°, u. dieses mit Ag_2SO_4 in Diphenylphosphorylcholinsulfat, $(\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{NP})_2\text{SO}_4$, viscose M. (Dihydrat, Krystalle) überführen. (J. Amer. chem. Soc. 69. 1253—54. Juni 1947. Toronto, Canada, Univ.) ANDERS. 900

Robert E. Lutz und James W. Wilson III, Malariaheilmittel. Aliphatische Aminoketone und -alkohole. Fünf neue aliphat. Aminoketone u. die aus ihnen durch Red. entstehenden Alkohole wurden auf folgendem Wege dargestellt: $\text{RCOOH} \rightarrow \text{RCOCl} \rightarrow \text{RCOCHN}_2 \rightarrow \text{RCOCH}_2\text{Br} \rightarrow \text{RCOCH}_2\text{NR}_2 \rightarrow \text{RCH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{NR}_2$. Die Verb. waren ohne nennenswerte Wirksamkeit gegen Malaria.

Versuche: 1-Bromtridecanon-(2), $\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{OBr}$, aus Lauroylchlorid (Kp._{100} 184 bis 188°) in Ae. u. Diazomethanlsg. in Ae. bei 0°, langsame Zugabe einer äther. HBr-Lsg. bei 18°, aus A., F. 53°, Ausbeute 92%. — 1-N-(Diäthylamino)-tridecanon-2, Hydrochlorid (I), $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{ON}\cdot\text{HCl}$, aus voriger Verb. u. Diäthylamin in absol. Ae., sehr hygrokop. Krystalle, F. 73°, Ausbeute 54,5%. — 1-N-(Diäthylamino)-tridecanol-2, Hydrochlorid, $\text{C}_{17}\text{H}_{37}\text{ON}\cdot\text{HCl}$, durch Red. von I in 95%ig. A. mit PtO_2 , F. 76—78°, Ausbeute 80%. — 1-N-Morpholinotridecanon-2, Hydrochlorid (II), $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{O}_2\text{N}\cdot\text{HCl}$, analog I, aus Bzl., F. 126—127°, Ausbeute 39%. — 1-N-Morpholinotridecanol-2, Hydrochlorid, $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{O}_2\text{N}\cdot\text{HCl}$, durch Red. von II analog I, aus Butanon, F. 149—150°, Ausbeute 82,5%. — 1-Bromnonadecanon-2, $\text{C}_{19}\text{H}_{37}\text{OBr}$, aus Stearinsäure u. Thionylchlorid über das Säurechlorid u. dessen Behandlung mit Diazomethan in Ae. u. HBr in Ae., F. 69 bis 72°. — 1-(N-Piperidyl)-nonadecanon-2, Hydrochlorid, $\text{C}_{24}\text{H}_{47}\text{ON}\cdot\text{HCl}$, aus voriger Verb. u. Piperidin in absol. Ae., aus Methanol-Aceton (1:9), F. 111—113°. — α -Cyclohexyl- β -di-n-amyloxyäthanol, $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{ON}$, aus Cyclohexancarbonsäurechlorid (Kp._{765} 184 bis 188°) u. Diazomethan bei 0—5°, Einw. von 42%ig. äther. HBr u. Red. des Rohaminoketons mit einer 1,9nAl-Isopropylat-Lsg., Öl, Kp._2 161—170°, $n_D^{25} = 1,4631$ bis 1,4632. — 1-N-Diäthylamino-3,3-diphenylpropanol-2, Hydrochlorid (III), $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{ON}\cdot\text{HCl}$, aus Diphenylacetylchlorid analog der vorigen Verb. über das Brommethylketon (aus Ligroin u. Isopropylalkohol, F. 69—70°), Umsetzung mit Diäthylamin, aus Methanol-Aceton (1:4), F. 187—188°, Ausbeute 45%. — 1-N-Diäthylamino-3,3-diphenylpropanol-2, Hydrochlorid, $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{ON}\cdot\text{HCl}$, durch Red. von III mit PtO_2 in 95%ig. A., Ausbeute 62,5%, aus Isopropylalkohol, F. 161—162°. — 3,3-Diphenyl-1-(N-morpholinyl)-propanol-2, Hydrochlorid (IV), $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}\cdot\text{HCl}$, analog III, Ausbeute 52%, aus Methanol-Aceton (3:7) u. Methanol-Isopropylalkohol (1:9), F. 224—225° Zers. — 3,3-Diphenyl-1-(N-morpholinyl)-propanol-2, Hydrochlorid, $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}\cdot\text{HCl}$, Red. von IV analog III, Ausbeute 88%, aus A., F. 185—186°. (J. org. Chemistry 12. 767—70. Nov. 1947. Univ. of Virginia, Cobb Chem. Labor.) HENKEL 930

Robert E. Lutz und Newton H. Shearer, Malariaheilmittel. Einige Piperazin-derivate. (Vgl. vorst. Ref.) Vff. stellten neue N,N'-disubstituierte Piperazine dar. Neben einigen KW-stoff-Resten dienten als Substituenten die Gruppen ArCOCH_2 - u. $\text{ArCOCH}_2\text{CH}_2$ -. Auf diese Weise wurden zwei N,N'-dialkylierte Piperazine, zwei Mono-N-alkylpiperazylmethylketone u. mehrere N,N'-Piperazyl-bis-acetophenone bzw. -propiophenone dargestellt. Die Ketone wurden durch Red. in die entsprechenden Alkohole übergeführt. Die Wrkg. gegen Vogel malaria war durchweg nur geringfügig.

Versuche: 1-Benzylpiperazin (I), aus H_2O -freiem Piperazin u. Benzylchlorid in absol. A., Ausbeute 45%, Kp._6 128—135°. — 1-n-Amylpiperazin (II), $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{N}_2$, analog

mit Amyljodid in Methanol, Ausbeute 52%, hygroskop. Öl, Kp.₉ 105—110°, $n_D^{20} = 1,4650-1,4659$; *Dihydrochlorid*, $C_9H_{20}N_2 \cdot 2HCl$, aus Isopropylalkohol Nadeln, F. 267 bis 269°. — *1,4-Bis-[4'-isopropylbenzyl]-piperazin*, $C_{22}H_{34}N_2$, aus Piperazin u. p-Isopropylbenzylchlorid in Methanol, aus A. hexagonale Nadeln, F. 84—85°; *Dihydrochlorid*, aus A. rechteckige Platten, F. 274—275° (im Vakuum). — *1-n-Amyl-4-(4'-brombenzyl)-piperazindihydrochlorid*, $C_{16}H_{25}N_2 \cdot Br \cdot 2HCl$, aus p-Brombenzylbromid u. II in Ae., Ausbeute 56%, aus A., F. 275—277° (im Vakuum). — *1-n-Amyl-4-(p-chlorphenacyl)-piperazindihydrochlorid* (III), $C_{17}H_{25}ON_2 \cdot Cl \cdot 2HCl$, aus einer Suspension von p-Chlorphenacylbromid (IV) in Ae. u. II, Ausbeute 79%, aus A. rhomb. Prismen F. 235° Zers. — α -(4'-Chlorphenyl)- β -(1-n-amy-4-piperazyl)-*äthanoldihydrochlorid*, $C_{17}H_{27}ON_2 \cdot Cl \cdot 2HCl$, durch Red. von III mit Al-Isopropylat u. nachfolgende Hydrolyse, in 10nNaOH, Ausbeute 31%, rhomb. Krystalle aus A., F. 241—242° (im Vakuum). — *1-Benzyl-4-(4'-chlorphenacyl)-piperazindihydrochlorid* (V), $C_{16}H_{21}ON_2 \cdot Cl \cdot 2HCl$, aus IV u. I in Ae., Ausbeute 87%, aus A. kub. Prismen, die bei 237—239° im Vakuum sintern. — α -(4'-Chlorphenyl)- β -(1-benzyl-4-piperazyl)-*äthanol*, $C_{15}H_{23}ON_2 \cdot Cl$, Red. von V analog der von III, Ausbeute 59%, aus A. flockige Krystalle, F. 152°. — *1,4-Diphenacypiperazin*, $C_{20}H_{22}O_2N_2$, Zufügung von Piperazin zu einer Suspension von Phenacylbromid in A., aus A.-Essigester kub. Prismen, F. 141—142°. — *1,4-Bis-(4'-chlorphenacyl)-piperazin* (VI), $C_{20}H_{20}O_2N_2 \cdot Cl_2$, aus IV u. Piperazin in A., F. 156—158°, Ausbeute 88%. — *1,4-Bis-[\beta-(4'-chlorphenyl)- β -oxyäthyl]-piperazin*, $C_{20}H_{24}O_2N_2 \cdot Cl_2$, Red. von VI mit 2,5nAl-Isopropylat, aus Toluol, F. 186—187°. — *1,4-Bis-(β -benzoyläthyl)-piperazindihydrochlorid* (VII), Darst. nach der Meth. von MANNICH u. LAMMERING (Ber. dtsch. chem. Ges. 55, [1922.] 3510), aus 50%ig. A., F. 205° Zers., Ausbeute 65%. — *1,4-Bis-(γ -oxy- γ -phenylpropyl)-piperazin*, $C_{22}H_{30}O_2N_2$, durch Red. von VII mit Al-Isopropylat, Reinigung über das Dihydrochlorid, aus Butanon u. A., F. 158—161°. — *1,4-Bis-(γ -[4'-chlorphenyl]- γ -ketopropyl)-piperazindihydrochlorid*, $C_{22}H_{24}O_2N_2 \cdot Cl_2 \cdot 2HCl$, durch Kochen einer Mischung von konz. HCl, absol. A., Piperazin, p-Chloracetophenon u. Paraformaldehyd, weißer Nd., aus W. Nadeln, F. 212° Zers., Ausbeute 77%. (J. org. Chemistry 12, 771—75. Nov. 1947.) HENKEL 930

James W. Wilson III, Robert E. Lutz und Robert H. Jordan, *Malariaheilmittel*. *Einige neue langkettige aliphatische Diaminoalkohole*. (Vgl. vorst. Ref.) Ausgehend vom *Sebacylchlorid* (I) stellten Vff. eine Reihe von Di-(aminomethylketonen) nach dem Schema $ClCO(CH_2)_8COCl \rightarrow N_2CHCO(CH_2)_8COCHN_2 \rightarrow BrCH_2CO(CH_2)_8COCH_2Br \rightarrow R_2NCH_2CO(CH_2)_8COCH_2NR_2$ dar. Dazu wurde I in bekannter Weise diazomethyliert u. hydrobromiert. Das so entstandene *1,12-Dibromdodecandion-2,11* (II) wurde mit verschied. sek. Aminen kondensiert, die Ketone dann zu den entsprechenden Di-(aminoalkoholen) reduziert. Bes. interessant war das *1,12-Di-(N-1',2'.3'.4'-tetrahydroisochinolinyl)-dodecandiol-2,11* (III), dessen zwei diastereoisomere Formen isoliert wurden, von denen die eine eine geringe, aber deutliche Wirksamkeit gegen Vogel malaria zeigt.

Versuche: *1,12-Dibromdodecandion-2,11* (II), $C_{12}H_{20}O_2Br_2$, durch Diazomethylierung von I in absol. Ae. (eine Probe des nicht isolierten Di-[diazomethylketons] schmolz bei 84—86°) u. Umsetzung mit äther. HBr, hellgelbe Krystalle, aus A., F. 102 bis 103°. — *1,12-Bis-(diäthylamino)-dodecandiol-2,11*, $C_{20}H_{44}O_2N_2$, aus II u. Diäthylamin in absol. Ae. u. Red. des erhaltenen Ketons, eines roten Öls, das kein kryst. Hydrochlorid bildete, mit Al-Isopropylat (65 Stdn.), Öl, kryst. nicht als Hydrochlorid, Kp.₂ 198—199°, $n_D^{25} = 1,4618$; *Dipikrat*, aus A., F. 118—121°. — *1,12-Bis-(diäthylamino)-2,11-dimethyldodecandiol-2,11*, $C_{22}H_{48}O_2N_2$, aus dem vorst. rohen Di-(diäthylaminoketon) mit CH_3MgJ in Ae., Kp.₂ 215—218°, $n_D^{25} = 1,4631$. — *1,12-Bis-(di-n-butylamino)-dodecandiol-2,11*, $C_{28}H_{60}O_2N_2$, aus II u. Dibutylamin in Ae., Red. des Ketons mit 3nAl-Isopropylat, Kp.₂ 235—240°, $n_D^{20} = 1,4657$. *Dipikrat*, aus A., sintert bei 129°. — *1,12-Bis-(benzylmethylamino)-dodecandion-2,11*, *Dihydrochlorid*, $C_{28}H_{40}O_2N_2 \cdot 2HCl$, aus II u. Benzylmethylamin in Ae., Hydrochlorid aus Aceton mit äther. HCl, aus Isopropylalkohol, F. 157—158°, Ausbeute 35%. — *1,12-Di-(N-piperidyl)-dodecandion-(2,11)* (IV), $C_{22}H_{40}O_2N_2$, aus Piperidin u. II, dünne rhomb. Platten aus verd. A., F. 39 bis 40°. *Dihydrochlorid*, aus Isopropylalkohol + Ae., F. 177—178°. *Dipikrat*, aus A., F. 127—128°. *Dihydrobromid*, aus Isopropylalkohol, F. 189—190°. — *1,12-Di-(N-piperidyl)-dodecandiol-2,11*, $C_{22}H_{41}O_2N_2$, durch Hydrierung der freien Base IV mit PtO_2 , aus verd. A. oder Aceton, F. 80—80,5°; *Dihydrochlorid*, aus Aceton mit alkohol. HCl, Krystalle aus Isopropylalkohol, F. 246,5—247,5°; *Dipikrat*, F. 151—152°. — *1,12-Di-(N-morpholinyl)-dodecandion-2,11*, $C_{20}H_{36}O_4N_2$, analog IV, blattförmige Schuppen, F. 72—73°; *Dihydrochlorid*, aus Isopropylalkohol, F. 189—190°. — *1,12-Di-(N-1'.2'.3'.4'-tetrahydroisochinolinyl)-dodecandion-2,11*, $C_{30}H_{40}O_2N_2$, aus Tetrahydroisochinolin u. II in Ae., Krystalle aus Methanol u. Ligroin + Essigester, F. 77—78°. — *1,12-Di-(N-*

1'2'3'4'-tetrahydroisochinolyldodecandiol-2.11 (IIIa u. B), C₃₀H₄₄O₂N₂, durch Red. des vorigen mit PtO₂ in Methanol (63Stdn.), Krystalle, A aus Methanol, Ligroin-Essigester u. Isopropylalkohol, F. 120—121°; B aus den Mutterlaugen, F. 102—103°. Die Red. in Essigester erforderte 7 Tage u. ging in lNHCl überhaupt nicht. (J. org. Chemistry 12, 776—80. Nov. 1947.) HENKEL. 930

Herbert H. Hodgson und A. P. Mahadevan, Eine Erklärung der Sandmeyer-Reaktion. 9. Mitt. Das Verhalten diazotierten 2.4.6-Trichlor- und 2.4.6-Tribromanilins gegenüber dem Sandmeyer-Reagens. (8. Vgl. J. chem. Soc. [London] 1946, 745.) Wird 2.4.6-Trichlor- oder 2.4.6-Tribromanilin (I) mit Nitrosylschwefelsäure + Eisessig diazotiert u. anschließend mit einer Lsg. von Cuprochlorid oder -bromid versetzt, wird in n. Rk. u. leicht 1.2.3.5-Tetrachlor- oder -Tetrabrombenzol gebildet. Wird jedoch die konz. Diazoniumlsg. mit W. verd., so wirken die Cuprosalze reduzierend unter Bldg. von 1.3.5-Trichlor- oder 1.3.5-Tribrombenzol. Kupfer(II)-chlorid bzw. -bromid werden im Reaktionsgemisch nachgewiesen. Mit Kaliumjodid dagegen werden stets die entsprechenden Jodide durch Austausch der Diazoniumgruppe gegen Jod erhalten, gleichgültig ob eine mineralische konz., verd., oder eine neutrale Lsg. verwendet werden. Kaliumperbromid gibt 2.4.6-Tribrombenzoldiazoniumperbromid, das beim Erhitzen mit Eisessig in 1.2.3.5-Tetrabrombenzol übergeführt wird. Der Austausch der Diazoniumgruppe gegen die Hydroxylgruppe bei den Trihalogenanilinverb. ist außerordentlich schwer, denn durch Kochen einer wss. Schwefelsäuren Lsg. dieser Diazoniumsalze mit Kupfersulfat werden mit 75%ig. Ausbeute nur 1.3.5-Trichlor- u. -Tribrombenzol erhalten. — Zersetzung des 2.4.6-Tribrombenzoldiazoniumsulfats. a) In konz. Säure. I wird bei 0° in konz. Schwefelsäure mit einer Lsg. von Na-Nitrit in konz. Schwefelsäure diazotiert u. die Diazoniumlsg. bei 0° in Eisessig eingerührt. Nach 45 Min. Lsg. in Cuprochlorid + konz. HCl: 1-Chlor-2.4.6-tribrombenzol, aus wss. A. Nadeln, F. 91°. — Diazoniumlsg. in Cuprobromid + HBr: 1.2.3.5-Tetrabrombenzol, C₆H₂Br₄, aus wss. A. Nadeln, F. 98°. — Diazoniumlsg. mit festem KJ: 2.4.6-Tribromjodbenzol, aus A. Nadeln, F. 105°. b) In verd. Säure. I wird wie unter a) diazotiert, die Diazoniumlsg. jedoch in Eis eingerührt u. mit CaCO₃ neutralisiert. Zum Filtrat Cuprochlorid in HCl: 1.3.5-Tribrombenzol, C₆H₃Br₃, aus wss. A. Nadeln, F. 120°. Mit Cuprobromid entsteht dieselbe Verb., mit KJ hingegen 2.4.6-Tribromjodbenzol vom F. 105°. — c) In kochender neutraler Lsg. werden nur Spuren von 1.3.5-Tribrombenzol gebildet. d) In neutraler Lsg. mit Kupfersulfat u. Cuprooxyd. I wird diazotiert, die Lsg. verd., neutralisiert u. mit einer wss. Lsg. von Kupfersulfat u. rotem Cuprooxyd versetzt. Anschließendes Sieden ergibt 1.3.5-Tribrombenzol. e) In verd. Schwefelsäure mit Kupfersulfat wie unter d), aber mit Schwefelsäurezusatz, 1.3.5-Tribrombenzol mit 75%ig. Ausbeute. — Zers. des 2.4.6-Trichlorbenzoldiazoniumsulfats ergab in gleicher Weise wie unter a) bis e) 1.2.3.5-Tetrachlorbenzol, F. 51°, 2.4.6-Trichlorjodbenzol, F. 54°, 1.3.5-Trichlorbenzol, F. 63—64°. (J. chem. Soc. [London] 1947, 173—74. Febr. Huddersfield, Technical Coll.)

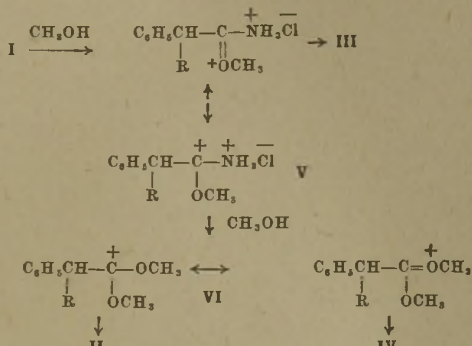
PÖHLS. 1010

René Reynaud, Über die Hydrierungs- und Oxydationsprodukte (mit KMnO₄) von α -Methyl-p-isopropylhydrozimtaldehyd. Bei der Hydrierung von α -Methyl-p-isopropylhydrozimtaldehyd (auch Cyclamenaldehyd, u. vom Vf. Cyclamenal genannt) in Ggw. von RANEY-Ni erhält man bei 195° u. 120 at Druck 2 Fraktionen I u. II; I hat Kp._{12.5}¹⁰⁰ bis 101°, D.₄¹⁶ = 0,838, n_D¹² = 1,469; II Kp.₁₅₋₁₆ 152—154°, D.₄^{13.9} = 0,917 u. n_D^{13.9} = 1,4821. Unter diesen Reaktionsbedingungen ist die Hydrierung noch nicht vollständig, I u. II enthalten noch arom. Verunreinigungen. Durch Hydrierung bei 260° u. 190° at Druck erhält man ein alkoholfreies Reaktionsprod. vom Kp. 209—211° u. n_D²² = 1,477. Kp.₁₇ 94—95°. Ein ähnliches Reaktionsprod. erhält man durch Hydrierung von I bei n. Temp. mit Pt-Schwarz nach VAVON, Kp.₁₇ 94—95°, n_D²³ = 1,488, Elementaranalyse: 85,8% C u. 14,10% H, entspricht C₁₂H₂₆. Die Hydrierung von II in Ggw. von Pt-Schwarz nach VAVON ergibt Hexahydrocyclamenol, Kp.₁₉ 152—152,5°, n_D²⁴ = 1,468, Elementaranalyse: 78,8% C, 13,34% H, wahrscheinliche Formel: C₁₃H₂₆O (78,7% C, 13,2% H). — Die Oxydation von Cyclamen mit KMnO₄ in Acetonlsg. gibt leicht die entsprechende Carbonsäure, F. 38,5—39°, Kp.₄ 156—157°. Mit Methylalkohol u. H₂SO₄ erhält man den Methyl ester, Kp.₂₇ 141—142°, n_D²³ = 1,492, aus dem Säurechlorid u. NH₃ das Cyclamen-carbonsäureamid, F. 119,5—120,5°. Die freie Säure kann auch durch Synth. mit Hilfe von Malonsäure nach einem A. P. gewonnen werden, die Konstanten sind dieselben wie oben. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 225, 190—91. 21/7. 1947.)

KALIX. 1050

S. M. McElvain und Calvin L. Stevens, Bildung von Estern und Orthoestern bei der Alkohololyse von Iminoesterhydrochloriden, ein Vorschlag für den Reaktionsmechanismus. (Vgl. C. 1945. I. 1358; 1941. I. 767.) Bei der Alkohololyse von Iminoesterhydrochloriden

$R(C_6H_5)CH(OCH_3) = NH_2Cl$ (I) mit Methanol gehen nach Unterss. der Vff. 3 Konkurrenzrkk. nebeneinander her: einmal die Bldg. von Orthoestern (II) u. NH_2Cl , zum anderen die Entstehung von Amidin (III) u. Methylchlorid oder auch von Estern (IV) u. Dimethyläther. Die Ausbeute an II nimmt mit wachsender Größe des Substituenten R ab, bei $R = C_2H_5$ wird überhaupt kein Orthoester gebildet. Vff. stellen für die Alkoholyse einen Mechanismus auf. Bei diesem wird als erste Stufe die Anlagerung eines Protons an I zum Zwischenprod. V angenommen, dieses bildet mit dem Methoxyanion III, mit Methanol das Carboniumion VI. Die Beschaffenheit von R bestimmt dann die Art der Rk. der mesomeren Formen von VI mit Methoxyanion, also die vorzugsweise Bldg. von II oder IV. Der vorgeschlagene Mechanismus erklärt alle beobachteten Eigenarten der Alkoholyse. — BF_3 bewirkt katalyt. eine Zers. der II zu IV, da bei der Alkoholyse der BF_3 -I-Verbb. auch kein Amid entstehen kann, sind hier die IV die einzigen Reaktionsprodukte. — α -Phenylbutyramid, aus α -Phenylbuttersäure mit $SOCl_2$ u. Eingießen des Reaktionsprod. in gekühlteskonz. NH_3 , aus Äthylacetat F. 81—85°. — α -Phenylbutyronitril, aus dem Amid mit Thionylchlorid, Kp.₉ 110 bis 112°, $D_4^{25} = 0,9742$, $n_D^{25} = 1,5075$. — α -Phenylpropionitril, durch Methylierung von Benzylcyanid nach BALDINGER u. NIEUWLAND (J. Amer. chem. Soc. 55, [1933.] 2851). Kp.₆ 92—94°, $n_D^{25} = 1,5084$. — α -Phenyliminopropionsäuremethylesterhydrochlorid, $C_{10}H_{11}ONCl$, aus der vorst. Verb. in Methanol mit HCl u. Fällen mit Aether. — α -Phenyliminopropionsäuremethylester, $C_{10}H_{13}ON$, Kp.₁ 72—73°, $D_4^{25} = 1,0216$, $n_D^{25} = 1,5185$. — α -Phenylorthopropionsäuremethylester, $C_{12}H_{16}O_3$, aus dem salzsauren Iminoester u. Methanol bei Zimmertemp., Kp._{0,5} 70—71,5°, $n_D^{25} = 1,4928$, $D_4^{25} = 1,0334$, neben α -Phenylpropionsäureester u. -amid. (J. Amer. chem. Soc. 69, 2663—66. Nov. 1947. Madison, Wis., Univ.)

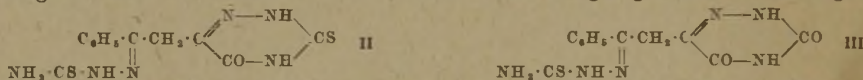


S. M. McElvain und Calvin L. Stevens, *Untersuchung neuer Wege zur Darstellung von α -halogenierten Orthoestern.* (Vgl. auch vorst. Ref.) α -Halogenierte Orthoisobuttersäurester (I), die als Zwischenprod. bei der Darst. von Dimethylketenacetalen wichtig sind, können auf den gewöhnlichen Wegen nicht erhalten werden. Vff. beschreiben neue Verss. zur Darst. der I. N-substituierte Iminoester der α -Chlorisobuttersäure (II), $(CH_3)_2CCl \cdot C(OR') = NHR$, werden aus den N-substituierten Isobuttersäureamiden durch Rk. mit PCl_5 [$\rightarrow (CH_3)_2CClCl = NR$] u. Umsetzung mit Na-Alkoholaten gewonnen, ihre Alkoholyse zu I-Verbb. gelingt jedoch nicht. Die entsprechenden Hydrochloride konnten nicht erhalten werden, bei $R' = CH_3$ oder C_2H_5 werden die II durch äther. HCl zu α -Chlorisobuttersäureamiden (III) zers., bei $R' = C_6H_5$ erfolgt bei der gleichen Behandlung keine Reaktion. Der Oxyäthylester ($R' = CH_2CH_2OH$) cyclisiert sich bei höherer Temp. leicht zu einer mehrbas. Verb. (IV), die mit einem 2. Mol Ester reagiert unter HCl-Abspaltung, Bldg. von polymerisierbarem Methyliminoacrylsäureester, III u. Äthylenchlorhydrin. — Als weiteren Weg versuchten Vff. vom Chloreton (V) aus I zu synthetisieren. V selbst geht mit Na-Äthylat in α -Äthoxyisobuttersäureester über, als Zwischenprod. nehmen Vff. ein Äthylenoxyd an. Dagegen lassen sich das aus V dargestellte 1.1.1-Trichlor-2-methylpropen-2 (VI) u. 1.1.1.2-Tetrachlor-2-methylpropan (VII) mit Na-Äthylat unter Allylumlagerung in β -Äthoxyorthoisobuttersäureäthylester umwandeln, I-Verbb. wurden jedoch auch auf diesem Wege nicht erhalten. *N*-Methylisobutyramid, aus Isobutyrylchlorid u. Methylaminlg. unter 10°, Kp.₂₇ 120 bis 121°, $n_D^{20} = 1,4350$, $D_4^{25} = 0,953$. — *N*-Äthylisobutyramid, F. 65—67°. — α -Chlor-*N*-methyliminoisobuttersäureäthylester, $C_7H_{14}ONCl$, aus α -Chlor-*N*-methyliminoisobutyrylchlorid u. alkohol. Na-Äthylat, Kp.₂₁ 163—164°, Kp.₂₁ 66—67°, $n_D^{20} = 1,4427$, $D_4^{25} = 0,991$. — α -Chlor-*N*-äthyliminoisobuttersäureäthylester, $C_8H_{16}ONCl$, Kp.₄ 60 bis 61°, $n_D^{20} = 1,4335$, $D_4^{25} = 0,960$. — α -Chlor-*N*-äthylisobutyramid, aus dem Iminoester in Ae. mit HCl, Kp.₁₆ 83—84°, F. 40—42°. — α -Chlor-*N*-methylisobutyramid, $C_6H_{10}ONCl$, Kp.₁₈ 81—82°, $D_4^{25} = 1,087$, $n_D^{25} = 1,4615$. — α -Chlor-*N*-äthyliminoisobuttersäurephenylester, $C_{12}H_{16}ONCl$, aus α -Chlor-*N*-äthyliminoisobutyrylchlorid u. Na-Phenolat in Dioxan, Kp.₉ 114—115°, $n_D^{20} = 1,5100$, $D_4^{25} = 1,047$. — α -Chlorisobuttersäure.

KRESSE. 1110

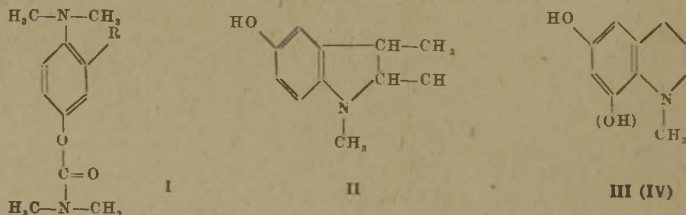
phenylester, C₁₀H₁₁O₂Cl, aus dem Iminoester mit 10%ig. HCl, Kp.₁₀ 111—112°, n_D²⁰ = 1,4988. α-Äthoxyisobuttersäureäthylester, aus V mit 3 Mol Na-Äthylat, Kp. 156—159°, n_D²⁰ = 1,4090, D.₄²⁵ = 0,932; α-Äthoxyisobuttersäure, Kp.₁₇ 103—104°, n_D²⁰ = 1,4208. Die gleiche Verb. entstand auch aus V-Acetat u. Na-Äthylat. — VI, aus V mit SOCl₂, Kp. 132—134°, n_D²⁰ = 1,4770, D.₄²⁵ = 1,270. — 1.1.3-Trichlor-2-methylpropen-1, aus VI u. HCl im Bombenrohr bei 200°, Kp. 154—156°, n_D²⁰ = 1,495. — 1.1-Dichlor-2-methyl-3-äthoxypropan, aus VI mit 1 Mol Na-Äthylat, Kp. 165—166°, n_D²⁰ = 1,4600. — β-Äthoxyorthoisobuttersäureäthylester, aus VI u. 3 Mol Na-Äthylat im Bombenrohr bei 190°, Kp.₂₄ 100—110°, Kp. 194—200°, n_D²⁰ = 1,4310. — VII, aus V u. PCl₅ bei längerem Erhitzen auf 80°, F. u. Kp. 163—168°, reizt Augen- u. Nasenschleimhäute. VII gibt mit der entsprechenden Menge Na-Äthylat (+ 1 Mol zur Umwandlung in VI) die gleichen Prodd. wie VI selbst. (J. Amer. chem. Soc. 69. 2667—70. Nov. 1947. Madison, Wis., Univ.) KRESSE. 1110

Eugène Cattelain und Pierre Chabrier, Unterschiede in den Reaktionen des Semicarbazids und des Thiosemicarbazids von Benzoylbrenzweinsäure. Die Benzoylbrenzweinsäure (I), C₆H₅·CO·CH₂·CO·COOH, bindet trotz der Ggw. von 2 CO-Gruppen nur 1 Mol. Semicarbazid, dagegen 2 Moll. Thiosemicarbazid. I-Semicarbazon, F. 170°, ist auch nicht in der Lage, an die noch freie CO-Gruppe 1 Mol. Thiosemicarbazid zu binden. Zur Entscheidung darüber, ob im I-Semicarbazon die α- oder γ-ständige Carbonylgruppe in Rk. getreten ist, wurde zunächst Ringbildg. versucht, da Semicarbazone von α-Ketonsäuren unter Wasserabspaltung Dioxotriazine bilden. Diese Rk. ist jedoch nicht möglich, so daß nur γ-Bindung in Frage kommt. Das I-Bis-thiosemicarbazon, F. 168°, verhält sich wie die bisher bekannten Thiosemicarbazone von α-Ketonsäuren. Bei längerer Einw. von verd. warmen Alkalien findet Ringbildg. unter Entstehung von



Benzoylmethylthiooxytriazinthiosemicarbazon (II), F. 250°, statt. Diese Verb. kann leicht in 3-Stellung unter Bldg. eines Thioäthers alkyliert werden, dessen Hydrolyse in saurer Lsg. unter Abgabe von Alkylmercaptan Benzoylmethylidoxotriazinthiosemicarbazon (III) liefert. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 224. 1571—72. 2/6. 1947.) KALIX. 1150

John H. Gardner und Joseph R. Stevens, Einige Urethane von phenolischen quaternären Ammoniumsalzen. In Fortsetzung früherer Synthesen von Verb. mit physostigminartiger Wirksamkeit (vgl. STEVENS u. BEUTEL, C. 1941. I. 3079) werden die Jodmethylate einer Reihe in 3-Stellung substituierter 4-Dimethylaminophenyldimethylurethane (I) dargestellt. Ähnliche Derivv. von 5-Oxy-1.2.3-trimethylindolin (II) u. von 6- u. 8-Oxy-1-methyl-1.2.3.4-tetrahydrochinolin (III u. IV) werden ebenfalls aufgebaut. Das Dimethylurethanjodmethylat von IV zeigt die größte Giftigkeit von 0,24 mg/kg.



Versuche: Resorcinmonoisopropyläther (V), C₉H₁₂O₂, nach KLARMANN, GATGAS u. SHTERNOW (J. Amer. chem. Soc. 53. [1931.] 3397), Kp.₃₅ 122—125°, Ausbeute 27,1%. — Resorcindiiisopropyläther, C₁₂H₁₈O₂, Kp.₃ 89,5—95°, Ausbeute 11,5%. — 4-Amino-3-isopropoxyphenol, C₉H₁₃O₂N, durch alkal. Kupplung von V mit diazotierter Sulfanilsäure u. alkal. Spaltung des in 93,4%ig. Ausbeute erhaltenen Azofarbstoffs mit Hydrosulfit bei 60° nach dem Neutralisieren mit Eisessig als hellbraune Krystallmasse, F. 130—142° (Zers.), Ausbeute 72,4%. — 4-Dimethylamino-3-isopropoxyphenol, C₁₁H₁₇O₂N, aus dem letztgenannten mit CH₃J in sd. A. in Ggw. von Na₂CO₃ u. durch trockne Dest. des quaternären Salzes, braune Kr. stalle, F. 96—98°, Ausbeute 36,4%. — 4-Dimethylamino-3-isopropoxyphenyldimethylurethanchlorhydrat, C₁₄H₂₃O₃N₂Cl, aus dem letztgenannten mit Dimethylcarbamylchlorid in Pyridin auf dem Wasserbad, nach dem fraktionierten Fällen der alkal. Lsg. mit Ae. Krystalle, F. 153—154°, Ausbeute 35,2%. — 4-Dimethylamino-3-isopropoxyphenyldimethylurethanjodmethylat, C₁₅H₂₃O₂N₂J,

aus dem freien Amin mit CH_3J in Aceton, aus absol. A., F. 177° (Zers.), Ausbeute 72,3%. — 4-Dimethylamino-3-methoxyphenyldimethylurethanchlorhydrat, $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}_2\text{Cl}$, F. 162—164°; Jodmethylat, $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}_2\text{J}$, F. 169,5—170°. — 4-Dimethylamino-3-chlorphenyldimethylurethanchlorhydrat, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_2$, F. 137,5—138,5°; Jodmethylat, $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2\text{ClJ}$, F. 133—133,5°. — 4-Dimethylamino-3-phenylphenoldimethylurethanchlorhydrat, $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$, F. 163,5—164°; Jodmethylat, $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}_2\text{J}$, F. 166—167°. — 4-Dimethylamino-3-äthyl-5-methylphenyldimethylurethanchlorhydrat, $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$, F. 133 bis 134°; Jodmethylat, $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{N}_2\text{J}$, F. 129—131°. — *m*-Cyclohexenylanisol, $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}$, aus der GRIGNARD-Verb. von *m*-Bromanisol mit Cyclohexanon in sd. Ae., Kp. 285—290°, Ausbeute 33,8%. — *m*-Cyclohexylanisol, $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}$, durch Hydrieren in Ggw. von Pd, Kp., 148—152°, Ausbeute 83,5%. — *m*-Cyclohexylphenol, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}$, durch Entmethylieren mit konstant sd. HBr in sd. Eisessig, F. 52°, Ausbeute 94,8%. — 4-Dimethylamino-3-cyclohexylphenyldimethylurethanchlorhydrat, $\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$, F. 167—168°. — Jodmethylat, $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{O}_2\text{N}_2\text{J}$, F. 169—172°. — *asymm.* Methyl-*p*-anisylhydrazin, durch Nitrosieren des durch unvollständige Methylierung nach SPÄTH u. BRUNNER (Ber. dtsch. chem. Ges. 58. [1925.] 522) von *p*-Anisidin mit Dimethylsulfat erhaltenen Gemisches von Mono- u. Dimethyl-*p*-anisidin u. Red. des erhaltenen Nitrosamins vom F. 45 bis 45,5° mit Zn-Staub in Eisessig, Kp., 120,5—134,5°. — 5-Methoxy-1.2.3-trimethylindol, $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{ON}$, aus dem letztgenannten mit Methyläthylketon u. Behandeln des mit Ae. extrahierten Hydrazons mit verd. H_2SO_4 in A., F. 93—95°, Ausbeute 63,8%. — 5-Oxy-1.2.3-trimethylindol, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{ON}$, durch Entmethylieren mit 48%ig. HBr in sd. Eisessig, nach der Sublimation bei 3 mm, F. 144,5—146°, Ausbeute 93,6%. — II, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{ON}$, aus dem letztgenannten mit Sn in sd. 20%ig. HCl, nach der Vakuumsublimation F. 107—109°, Ausbeute 48,5%. — 5-Oxy-1.2.3-trimethylindolindimethylurethanchlorhydrat, $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$, F. 173,5—174,5°; Jodmethylat, $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}_2\text{J}$, F. 187,5—191,5°. — 8-Oxy-1-methyl-1.2.3.4-tetrahydrochinolindimethylurethanchlorhydrat, $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$, aus IV, F. 107—109°; Jodmethylat, $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_2\text{J}$, F. 153—154°. — III, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{ON}$, aus 6-Oxychinolinjodmethylat, F. 111—112°, Ausbeute 31—49%. — 6-Oxy-1-methyl-1.2.3.4-tetrahydrochinolindimethylurethanchlorhydrat, $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$, F. 162,5—164°; Jodmethylat, $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_2\text{J}$, F. 190—195° (Zers.). (J. Amer. chem. Soc. 69. 3086—88. Dez. 1947. Phillipsburg, N. J., J. T. Baker Chem. Co. Res. Labor.)

GLD. 1230

Edward R. Atkinson und Parker B. Mitton, Die Chlorierung von Anthranilsäure. (Vgl. ATKINSON, MORGAN, WARREN u. MANNING, C. 1947. 35; u. ATKINSON u. LAWLER, C. 1940. II. 2607.) Die besten Ergebnisse wurden erhalten, wenn je g Anthranilsäure 25 cm³ Eisessig als Lösungsm. benutzt wurden. Völlig wasserfreie Bedingungen waren nicht erforderlich. Bei starkem Rühren der Reaktionsmischung spielte die Geschwindigkeit des Cl_2 -Einleitens keine Rolle, desgleichen eine vorherige Verdünnung des Cl_2 mit Luft. Die Chlorierung wurde bei 15—20° durchgeführt, bis die Lsg. um 1,0—1,4 g pro g Anthranilsäure zugenommen hatte. Längere Chlorierung verminderte die Ausbeute u. begünstigte die Bldg. höher chlorierter Nebenprod., die am besten von der festen Mischung von Mono- u. Dichloranthranilsäure durch Filtrieren getrennt wurden. 20 cm³ sd. 15%ig. HCl pro g roher Mischung, unter 40° getrocknet, wurden zur Trennung letzterer benutzt. 3.5-Dichlor-2-aminobenzoesäure, unlösl. in 15%ig. HCl, 41—50%ig. Ausbeute, F. 224 bis 226°. 5-Chlor-2-aminobenzoesäure, aus HCl-Lsg. durch Änderung des pH auf 6. Wurde das Filtrat der Reaktionsmischung in viel W. gegossen, so schieden sich nach 4 Tagen aus der Emulsion gelbe Kristalle in rotem Öl ab, aus denen 2.3.4.4.5.6-Hexachlorcyclohexadien-(2.5)-on-(I), Chloranil, Pentachlorphenol u. ein rotes Öl isoliert wurden, das hauptsächlich Hexachlorcyclohexadienon enthielt, welches bei Red. mit SnCl_2 in Essigsäure Pentachlorphenol lieferte. Diese Red. trat bei Zimmertemp. auch leicht ein, wenn nach ELTON (vgl. Recueil Trav. chim. Pays-Bas 44. [1925.] 1106) die Reaktionsmischung in Sulfitslg. gegossen wurde. — Bei Chlorierung in 15%ig. HCl (20 cm³ pro g) bei 15—20° bis zu einer Gewichtszunahme von 1,0—1,2 g pro g Anthranilsäure wurde in 80%ig. Ausbeute eine rohe Mischung, F. 210—220°, erhalten, wobei 5-Chlor-2-aminobenzoesäure in der Reaktionsmischung gelöst blieb. (J. Amer. chem. Soc. 69. 3142. Dez. 1947. Durham, N. H., Univ.)

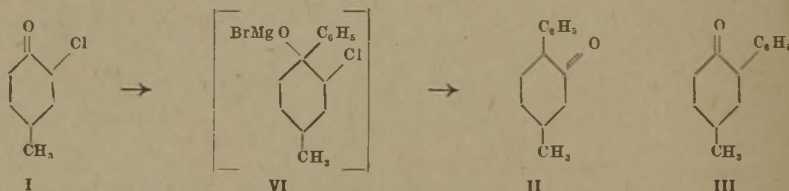
LINDENBERG. 1270

H. B. Williams und W. R. Edwards jr., Anomale Dichten von 1-*n*-Alkylcyclohexanolen. Vff. haben verschied. 1-*n*-Alkylcyclohexanole (I) dargestellt u. die DD. u. Brechungsindices der I gemessen. Trägt man die Werte dieser Eigg. in Abhängigkeit von der C-Atomanzahl der Seitenkette auf, so ergeben sich wie auch bei den Alkylcyclohexanen Kurven, deren Neigung sich bei 6 C-Atomen in der Seitenkette scharf ändert. Cycloptanderiv. zeigen diese Anomalie bei 7 C-Atomen (McLELLAN u. EDWARDS, J. Amer. chem. Soc. 66. [1944.] 409). Als mögliche Erklärung für dies Verh. nehmen Vff. an, daß sich die C-Seitenkette zur Erzielung einer dichtesten Packung

der Moll. um den Ring legt. Bei Cyclopentanderivv. wird mit einer 7 C-Atome langen Seitenkette der Ring vollkommen umkränzt sein, bei längeren Ketten werden die übrigen Atome anders gelagert. Wegen der dreidimensionalen Anordnung des Cyclohexanrings wird hier schon beim 6-C-Atom in der Seitenkette ster. Hinderung der beschriebenen Anordnung eintreten. — Die I wurden aus Cyclohexanon u. den betreffenden Alkylbromiden nach dem Verf. von ZELINSKI u. GUTT (Ber. dtsh. chem. Ges. 34. [1901.] 3950) dargestellt, alle Glieder waren farblose Fll. mit campherähnlichem Geruch. *1-Äthylcyclohexanol*, Kp.₇₆₀ 166,5°, Kp.₄₀₀ 147,0°, Kp.₁₀₀ 115,5°, Kp.₂₀ 77,0°, Kp.₁₀ 60,2°, Kp.₅ 51,2°, D.₄⁰ = 0,9444, D.₂₅⁴ = 0,9227, n_D²⁵ = 1,4621; *Phenylurethan*, F. 82,5°. — *1-n-Butylcyclohexanol*, Kp.₇₆₀ 208,0°, Kp.₂₀ 107,5°, Kp.₁₀ 89,5°, D.₄⁰ = 0,9248, D.₂₅⁴ = 0,9140, n_D²⁵ = 1,4636; *Phenylurethan*, F. 110,0°. — *1-n-Hexylcyclohexanol*, Kp.₄₀₀ 218,0° (leichte Zers.), Kp.₁₀₀ 172,4° (leichte Zers.), Kp.₂₀ 119,6°, Kp.₁₁ 112,0°, Kp.₇ 107,0°, D.₄⁰ = 0,9152, D.₂₅⁴ = 0,8980, n_D²⁵ = 1,4650; *Phenylurethan*, F. 84,5°. — *1-n-Heptylcyclohexanol*, Kp.₂₀ 131,8°, Kp.₁₁ 117,5°, Kp.₁ 103,5°, D.₄⁰ = 0,8945, D.₂₅⁴ = 0,8738, n_D²⁵ = 1,4625; *Phenylurethan*, F. 75,5°. — *1-n-Octylcyclohexanol*, Kp.₁₀ 129,0°, Kp.₂ 109,5°, D.₉⁰ = 0,8848, D.₂₅⁴ = 0,8631, n_D²⁵ = 1,4611; *Phenylurethan*, F. 76,5°. — *1-n-Dodecylcyclohexanol*, Zers. bei Dest. bei 1 mm Hg, D.₄⁰ = 0,8691, D.₂₅⁴ = 0,8451, n_D²⁵ = 1,4585; *Phenylurethan*, F. 73,5°. (J. Amer. chem. Soc. 69. 336—38. Febr. 1947. Baton Rouge, La., Univ.)

KRESSE. 1820

Melvin S. Newman und William T. Booth jr., *Die Reaktion von Phenylmagnesiumbromid mit 2-Chlor-4-methylcyclohexanon*. (Vgl. auch J. Amer. chem. Soc. 66. [1944.] 1550.) *2-Chlor-4-methylcyclohexanon* (I) liefert mit C₆H₅MgBr eine Mischung der beiden isomeren Phenylmethylcyclohexanone II u. III. Da die Zus. schwer bestimmbar ist, wurde die Mischung der Cyclohexanone red. u. nach der Wasserabspaltung, Dehydrierung u. Oxydation zu den entsprechenden Benzoesäuren in 3 Teile *m-Phenylbenzoesäure* (IV) u. 1 Teil *p-Phenylbenzoesäure* (V) getrennt. Es kann angenommen werden, daß III durch direkte Substitution des Cl-Atoms entsteht u. daß II durch Abspaltung von MgClBr aus dem Additionsprod. VI gebildet wird.

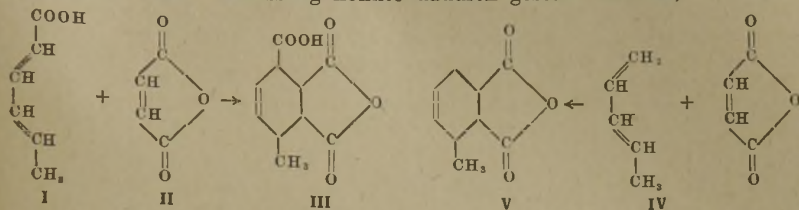


Versuche: I, C₇H₁₁OCl, durch Chlorieren von 4-Methylcyclohexanon, Kp.₁₀ 76 bis 78° neben wenig eines höher sd. Anteils vom Kp.₁₀ 96—98°, dessen Anteil sich beim Erhitzen u. Stehen auf 75% erhöht. — II + III, C₁₃H₁₆O, aus dem niedriger sd. Anteil u. C₆H₅MgBr in Ae., nach dem Ersetzen des Ae. durch Xylol kochen am Rückfluß u. Zers. mit NH₄Cl, Kp.₁ 116—117°, Ausbeute 67%; *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, C₁₉H₂₀O₄N₄, orangefarbene Platten vom F. 117—121° u. vom F. 89—112°. — *Phenylmethylcyclohexanol*, C₁₃H₁₈O, aus II + III nach MEERWEIN-PONNDORF, Kp.₄ 129—130°, Kp.₇₄₆ 277°, Ausbeute 98%. — *Phenylmethylcyclohexene*, C₁₃H₁₆, aus dem vorst. mit SOCl₂ in sd. Pyridin + Ae., Kp.₂ 105—106°, Ausbeute 88%. — *Methylbiphenyle*, C₁₃H₁₂, durch Dehydrieren mit S bei 200—240°, Kp.₉ 132—133°, Kp.₇₃₉ 264—265°, Ausbeute 60%; der Kp. entspricht den nach GOMBERG (vgl. J. Amer. chem. Soc. 48. [1926.] 1372 u. ELKS u. Mitarbeitern, J. chem. Soc. [London] 1940. 1284) dargestellten m- u. p-Isomeren. Hieraus durch Oxydation mit KMnO₄ 61% einer Säurefraktion vom F. 128—158°, die in Ae. gelöst, durch Schütteln mit 10%ig. Soda in das unlösl. Na-Salz der V, C₁₃H₁₀O₂, vom F. 222—224° u. das lösl. Na-Salz der IV, C₁₃H₁₀O₂, vom F. 158—160° getrennt werden kann. (J. org. Chemistry 12. 737—39. Sept. 1947. Columbus, O., State Univ., Chem. Labor.)

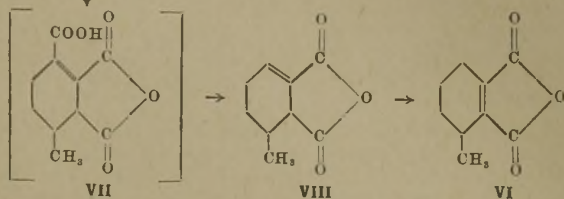
GOLD. 1860

Zeno W. Wicks, Olive W. Daly und Helen Lack, *Die Dienaddition von Maleinsäureanhydrid an Sorbinsäure*. Bei dem Vers., *Sorbinsäure* (I) u. *Maleinsäureanhydrid* (II) nach DIELS u. ALDER (Liebigs Ann. Chem. 470. [1929.] 62) zu *6-Carboxy-3-methyl-1.2.3.6-tetrahydrophthalsäureanhydrid* (III) in größeren Ansätzen zu vereinen, ergab sich die Schwierigkeit, daß die bei 60° beginnende Rk. durch ein schnelles Ansteigen der Temp. auf 240—250° zur Decarboxylierung des prim. gebildeten III führt. Nur bei Temp. unterhalb 130° war es möglich, Anzeichen für die Bldg. von III zu beobachten. Das zum Vgl. aus *Piperylen* (IV) hergestellte *3-Methyl-1.2.3.6-tetrahydrophthalsäureanhydrid* (V) war wohl im Kp. u. in der Summenformel mit dem aus

I u. II bei 240—250° erhaltenen Addukt ident., stellte aber nur ein Isomeres dar. Wie durch Absorptionsmessungen festgestellt werden konnte, enthielt dieses Addukt die Doppelbindungen in Konjugation, so daß ihm mit Sicherheit die Konst. VI zugeschrieben werden konnte. Diese Auffassung konnte dadurch gestützt werden, daß das nach



FARMER u. WARREN (J. chem. Soc. [London] 1929. 897) in Bzl. hergestellte III bei 150 bis 160° in exothermer Decarboxylierung, unter vorangegangener Verschiebung der Doppelbindung zu einem cycl.

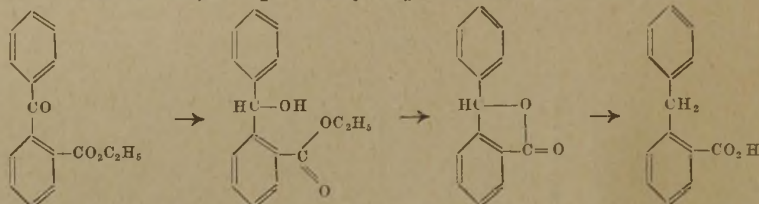


Analogon der Aconitsäure (vgl. VII) in 3-Methyl-2.3.4.5-tetrahydrophthalsäureanhydrid (VIII) übergeht, das teilweise oder vollständig zu 3-Methyl-3.4.5.6-tetrahydrophthalsäureanhydrid (VI) weiterisomerisiert. V konnte nicht zu VIII oder VI isomerisiert werden.

Versuche: $C_9H_{10}O_3$, aus I u. II unter Erwärmen auf 55° in einer auf 240—250° steigenden exothermen Rk. u. Fraktionierung des Reaktionsprod., Kp.₂ 117—118°, $n_D^{25} = 1,4969$, $D_4^{25} = 1,1669$, $M_D = 40,57$ (berechnet 40,57). Liefert beim Dehydrieren mit 5% 5%ig. Pd-Kohle bei 250° (6 Stdn.) 3-Methylphthalsäureanhydrid, $C_9H_8O_3$, aus Bzl. + PAe. F. 113—115°. — 6-Carboxy-3-methyltetrahydrophthalsäure, $C_{10}H_{12}O_6$, durch Eintragen von I in geschmolzene II bei 100—130° u. anschließendes Kochen mit W. F. 198—205° (unter Aufschäumen), nach mehrmaligem Krystallisieren aus W. F. 224—230° (unter Aufschäumen), Ausbeute 54%. — III, $C_{10}H_{10}O_6$, nach FARMER u. WARREN (l. c.), F. 178°, Ausbeute 64%. — V, $C_9H_{10}O_3$, aus IV u. II im Rohr bei 100° in Ggw. eines die Polymerisation verhindernden Harzes, Kp.₂ 119°, $n_D^{20} = 1,4932$, $D_4^{25} = 1,1666$, $M_D = 40,36$ (berechnet 40,57), Ausbeute 79%. — Ein Prod. der Zusa. $C_9H_{10}O_3$, vom Kp._{2,5} 121—122°, durch Erhitzen von III am Rückfluß, wobei die Temp. von 160° auf 190° steigt, unter CO_2 -Entw.; es entspricht in seinen Eigg. dem aus I u. II erhaltenen Prod., $n_D^{25} = 1,4963$, $D_4^{25} = 1,1666$, $M_D = 41,66$ (berechnet 40,57). (J. org. Chemistry 12. 713—17. Sept. 1947. New York, N. Y., Interchemical Corp. Res. Labor.) GOLD. 1920

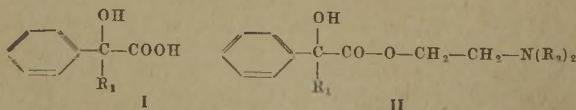
Robert H. Levin und Janet Hall Pendergrass, Die Hydrierung von m- und p-Oxybenzoesäure. Bei der Hydrierung von p-Oxybenzoesäure unter niedrigem Druck entsteht zum überwiegenden Teil Cyclohexancarbonsäure neben geringen Mengen der zunächst zu erwartenden p-Oxycyclohexancarbonsäure. In gleicher Weise entsteht durch Hydrierung von 6-Oxy-1-naphthoesäure bei Ggw. von Platinoxid als Katalysator ausschließlich die Oktahydronaphthoesäure-(1); ebenso führt die Hydrierung der 6-Oxy-1.2.3.4-tetrahydro-1-naphthoesäure stets zur Entfernung der Oxygruppe in 6-Stellung. Bei der Hydrierung der p-Oxybenzoesäure unter hohem Druck überwiegt bei Ggw. von Nickelkatalysatoren die Bldg. von Cyclohexanon. Wird jedoch der Äthylester in Ggw. von Pd auf Strontiumcarbonat hydriert, so entsteht nach MARTIN u. ROBINSON (C. 1945. I. 543) der trans-p-Oxycyclohexancarbonsäureäthylester. Vermutlich geht die cis-p-Oxycyclohexancarbonsäure leicht in das Lacton über, das dann bei fortschreitender Hydrierung Cyclohexancarbonsäure ergibt. Hierfür sprechen die Ergebnisse von ADKINS, WOJCIC u. COVERT (J. Amer. chem. Soc. 55. [1933.] 1669), die o-Benzoylbenzoesäureäthylester zu o-Benzylbenzoesäure katalyt. hydrierten. Trifft dieser Mechanismus für die Hydrierung der p-Oxybenzoesäure zu, so muß saure Reaktionsbedingung die Bldg. der Cyclohexancarbonsäure begünstigen, dagegen bas. Rk. die Ausbeute an p-Oxycyclohexancarbonsäure steigern. Das ist in der Tat der Fall. In Eisessig als Lösungsm. bei Ggw. von Platinoxid entstehen 49% Cyclohexancarbonsäure, in A. u. einem Tropfen konz. HCl die gleiche Menge neben 3% der p-Oxysäure.

Dagegen erhöht sich die Ausbeute der p-Oxycyclohexancarbonsäure auf 49% u. die der Cyclohexancarbonsäure fällt auf 27%, wenn in A. in Ggw. von wenigen Tropfen 10%ig. KOH hydriert wird. Größere Alkalimengen verlangsamen die Red.; das Na-Salz der p-Oxybenzoesäure kann unter diesen Bedingungen nicht hydriert werden. Wird die wiedergewonnene p-Oxybenzoesäure einkalkuliert, so ist die Ausbeute an p-Oxycyclohexancarbonsäure im günstigsten Fall größer als 60%. Weiter wurde eine Anzahl von Derivv. der 4-Oxybenzoesäure, wie der Methyl ester, die p-Acetoxy- u. p-Methoxybenzoesäure in A. bei Ggw. von Platinoxid hydriert. Hier zeigt sich, daß die Bldg. der Cyclohexancarbonsäure nicht immer durch den sogenannten Lactonmechanismus erklärt werden kann, denn p-Acetoxy- u. p-Methoxybenzoesäure geben mit 70 bzw.



74%ig. Ausbeute die Cyclohexancarbonsäure. Wahrscheinlich wird bei der Hydrierung die p-Oxy-, Acetoxy- bzw. p-Methoxygruppe direkt durch Wasserstoff ersetzt. Bei einem Hydrierungsvers. an p-Oxybenzoesäureäthylester in Essigester bei niedrigem Druck in Ggw. von Pd auf Strontiumcarbonat werden 80% der theoret. Wasserstoffmenge innerhalb 7 Stdn. aufgenommen u. 44% 4-Oxycyclohexancarbonsäureester, 16% Cyclohexancarbonsäureester u. 27% unveränderte p-Oxybenzoesäure isoliert. p-Oxybenzoesäure u. das Na-Salz wurden unter hohem Druck in Ggw. von RANEY-Ni bei 200—250° hydriert. Aus dem Na-Salz-Vers. wurden 47% Cyclohexanol u. 3% 4-Oxycyclohexancarbonsäure isoliert; die freie Säure, in A. hydriert, ergab 27% Cyclohexanol, 4% Cyclohexancarbonsäure u. 15% 4-Oxycyclohexancarbonsäure. Wird m-Oxybenzoesäure mit Na u. A. red., so entsteht in 65%ig. Ausbeute 3-Oxycyclohexancarbonsäure (EINHORN, Liebigs Ann. Chem. 291, [1896.] 297), katalyt. hydriert entsteht nach EDSON (J. Soc. chem. Ind. 53, [1934.] 1381) ein Gemisch von cis- u. trans-3-Oxycyclohexancarbonsäure in 40%ig. Ausbeute, daneben 60% Cyclohexancarbonsäure. Vff. hydrierten die m-Oxybenzoesäure u. deren Derivv. in A. in Ggw. von Platinoxid. Dabei entstehen aus m-Oxybenzoesäure 64% cis- u. trans-3-Oxycyclohexancarbonsäure u. 31% Cyclohexancarbonsäure; in Ggw. von Alkali verringert sich die Ausbeute an Cyclohexancarbonsäure um 20%. 3-Oxybenzoesäuremethyl ester wird mit 70% zum cis- u. trans-3-Oxycyclohexancarbonsäureester hydriert; m-Acetoxybenzoesäure liefert ausschließlich Cyclohexancarbonsäure. — Hydrierung von p-Oxybenzoesäure bei niedrigem Druck. p-Oxybenzoesäure (0,1 Mol) in 50 ml 95%ig. A., 5 Tropfen 10%ig. Kalilauge u. 0,6 g Platinoxid bei gewöhnlicher Temp. hydriert. Wasserstoffaufnahme 89% der theoret. möglichen. Trennung vom Katalysator u. Wasserdampfdest. des Filtrats, Destillat alkal. gemacht u. eingeengt, angesäuert u. mit Ae. extrahiert. — Cyclohexancarbonsäure, C₆H₁₂O₂, Ausbeute 27%. Rückstand der Wasserdampfdest. gibt beim Abkühlen mit Eis unveränderte p-Oxybenzoesäure vom F. 206—208°; 20%. Aus der Mutterlauge nach Einengen im Vakuum ein Gemisch von cis- u. trans-4-Oxycyclohexancarbonsäure, C₆H₁₂O₃, F. 106—116°, das mindestens 50% der cis-Form enthält; durch wiederholte Krystallisation aus Chf. erhalten, F. 152°. — In ähnlicher Weise hydriert ohne Zusatz von Kalilauge: p-Oxybenzoesäureäthylester zum p-Oxycyclohexancarbonsäureäthylester, C₈H₁₆O₃, Ausbeute 14%, u. Cyclohexancarbonsäureäthylester, C₈H₁₆O₂, Ausbeute 50%. — p-Methoxybenzoesäure zur Cyclohexancarbonsäure, Ausbeute 74%, identifiziert als Cyclohexancarbonsäureamid, C₇H₁₃ON. (J. Amer. chem. Soc. 69, 2436 bis 2438. Okt. 1947. Kalamazoo, Mich.) PÖHL'S. 1940

K. Hoffmann und H. Schellenberg, Über die Darstellung von basischen Estern, 3. Mitt. (I. vgl. MIESCHER u. HOFFMANN, C. 1941. 2. 193; II. vgl. HOFFMANN, C. 1942. II. 32.) α -Oxysubstituierte Essigsäuren (I) wurden dargestellt aus Benzoylameisensäureäthylester nach GRIGNARD mit Alkyl-, Allyl- bzw. Cyclohexylhalogeniden



(Reinigung der Ester durch Dest. u. Verseifung). Durch Umsetzung von I mit Chloräthylidimethyl- bzw. -diäthylamin (vgl. MEIER u. HOFFMANN, C. 1945. I. 576) wurden

bas. Ester (II) erhalten, die in quaternäre Ammoniumverbb. übergeführt wurden. Die Ester wurden pharmakol. geprüft u. zeigten atropinähnlichen Charakter.

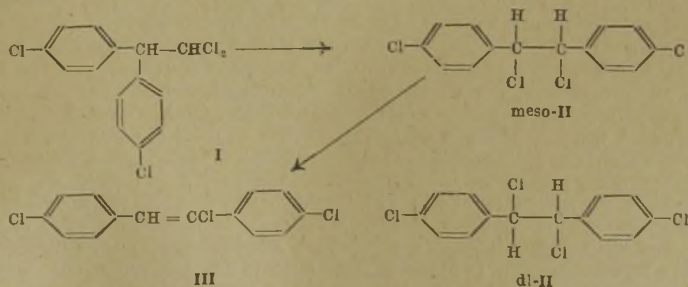
Versuche: *Phenyläthoxyessigsäure*, Krystalle aus wss. A., F. 126°, *Dimethylaminoäthylester-Brommethylat*, C₁₅H₂₄O₃NBr, F. 183—185°; *Diäthylaminoäthylester-Hydrochlorid*, C₁₆H₂₆O₃NCl, F. 125—126°; *Brommethylat*, Öl. — *Phenylallyloxyessigsäure*, C₁₁H₁₂O₃, Krystalle aus wss. A., F. 105°; *Dimethylaminoäthylester-Brommethylat*, C₁₆H₂₄O₃NBr, F. 206—207°. — *Phenyl-n-propyloxyessigsäure*, C₁₁H₁₄O₃, durch Hydrierung der vorigen in NaOH in Ggw. von RUBE-Ni-Katalysator, Krystalle aus Methanol-Ligroin, F. 87—89°; *Dimethylaminoäthylester-Brommethylat*, C₁₆H₂₆O₃NBr, F. 217—218°; *Diäthylaminoäthylester-Hydrochlorid*, C₁₇H₂₈O₃NCl, F. 169—170°; *Brommethylat*, Öl. — *Phenyl-n-butyloxyessigsäure*, C₁₂H₁₆O₃, Krystalle aus wss. Aceton, F. 94—96°; *Dimethylaminoäthylester-Brommethylat*, C₁₇H₂₈O₃NBr, F. 192—195°. — *Phenyl-n-amyoxyessigsäure*, C₁₃H₁₈O₃, Krystalle aus wss. A., F. 121—123°; *Dimethylaminoäthylester-Brommethylat*, C₁₈H₃₀O₃NBr, F. 192—193°; *Diäthylaminoäthylester-Hydrochlorid*, C₁₉H₃₂O₃NCl, F. 141—142°; *Brommethylat*, Öl. — *Phenylcyclohexyloxyessigsäure*, C₁₄H₁₈O₃, Krystalle aus wss. A., F. 161—162°; *Diäthylaminoäthylester-Brommethylat*, C₂₁H₃₄O₃NBr, F. 187—189°; *Jodmethylat*, F. 186—187°; *Chlormethylat*, F. 202—203°. (Helv. chim. Acta 30, 292—95. 1/2. 1947. Basel, Ciba AG., Forschungslabor., Pharmazeut. Abtlg.)

LINDENBERG. 2070

K. Hoffmann und H. Schellenberg, *Über die Darstellung von basischen Estern*. 4. Mitt. (3. vgl. vorst. Ref.) Aus Benzyleyanid u. 1,5-Dichlor-3-dimethylaminopentan (vgl. HALM u. Mitarbeiter, C. 1943. II. 899) in Toluol in Ggw. von NaNH₂ wurde *1-Phenyl-1-cyan-4-dimethylaminocyclohexan* dargestellt, isoliert als *Hydrochlorid*, C₁₅H₂₁N₂Cl, Kp._{0.25} 143—145°, Krystalle aus absol. A., F. 245—246°. Letzteres lieferte bei Verseifung mit H₂SO₄ u. A. unter Zusatz von NH₄Cl im Einschlußrohr bei 150° (vgl. E. P. 556 976; C. 1945. II. 1637) *1-Phenyl-1-carbäthoxy-4-dimethylaminocyclohexan* (I) (vgl. RUBIN u. WISHINSKY, J. Amer. chem. Soc. 68, [1946.] 828), Kp._{0.2} 139—143°, u. dessen *Hydrochlorid*, C₁₇H₂₆O₂NCl, umgelöst aus Essigester-A., F. 176°. I besaß bei pharmakol. Prüfung geringere spasmolyt. Wrkg. als Phenylcyclohexyloxyessigsäurediäthylaminoäthylester (Trasentin H) u. war bezüglich Analgesie dem 1-Methyl-4-phenyl-4-carbäthoxypiperidin (Dolantin) unterlegen. (Helv. chim. Acta 30, 295—97. 1/2. 1947.)

LINDENBERG. 2070

Elmer E. Fleck, *Wasserfreies Ferrichlorid als Umlagerungskatalysator für einige chlorierte Diphenyläthane*. 1,1-Dichlor-2,2-bis-(p-chlorphenyl)-äthan (I) liefert mit wasserfreiem FeCl₃ bei 115—120° unter Entw. von HCl u. Umlagerung *Meso-α,α'-4,4'-tetrachloräthylbenzol* (II) (vgl. auch ELBS u. FÖRSTER, J. prakt. Chem. 47, [1893.] 44 u. FORREST, STEPHENSON u. WALTERS, J. chem. Soc. [London] 1946. 333). II geht mit alkoh. Lauge in die *cis*-Form des *α,α'-4,4'-Trichlorstilbens* (III) über, während mit wasserfreiem FeCl₃ bei 200° *trans*-III entsteht. Beide Stilbene liefern bei der Chromsäureoxydation *4,4'-Dichlorbenzol* (IV), dessen Konst. sichergestellt werden konnte. Bei dem Vers., II durch Chlorieren von *4,4'-Dichlorstilben* (V) darzustellen, entsteht neben dem bei der Umlagerung gebildeten *meso*-II das niedriger schmelzende *dl*-II, das beim Schmelzen mit FeCl₃ in *meso*-II übergeht (vgl. auch LINCKE, Ber. dtsh. chem. Ges. 10, [1877.] 1000). Da DDT mit FeCl₃ in das nicht zur Umlagerung geneigte 1,1-Dichlor-2,2-bis-(p-chlorphenyl)-äthylen übergeht, ist die Möglichkeit gegeben, I neben DDT festzustellen.



Versuche: *meso*-II, C₁₄H₁₀Cl₄, aus I vom F. 109—110° mit sublimiertem FeCl₃ bei 110 ± 1° im Rohr neben 0,1—0,5 Mol HCl, aus Eisessig F. 227—228°. — *trans*-III, C₁₄H₈Cl₄, aus *meso*-II mit wenig FeCl₃ oder aus dem Umlagerungsprod. bei 210° (5 Min.),

aus A. gelbe Nadeln, F. 95—96°, neben einem roten Pulver; liefert mit Tetranitromethan eine gelborange Färbung. — *cis*-I_H, C₁₄H₉Cl₃, aus *meso*-II mit sd. alkoh. KOH, Verdünnen mit W. u. Extrahieren mit Ae., aus A. Nadeln, F. 59—60°; liefert mit Tetranitromethan eine gelbe Färbung. — IV, aus *cis*-III oder *trans*-III mit CrO₃ in sd. Eisessig, aus Aceton hellgelbe Nadeln, F. 196—197°. — 2-(4-Chlorphenyl)-3-(4-chlorphenyl)-chinoxalin, C₂₀H₁₂N₂Cl₂, aus IV mit o-Phenylendiamin in sd. Eisessig, aus Eisessig, F. 187—188°. — *meso*-II, durch Chlorieren von IV in CCl₄ bei Zimmertemp. als Nd., aus Eisessig, F. 227—228°; liefert mit alkoh. KOH *cis*-III vom F. 59—60°. Aus der CCl₄-Lsg. neben weiterem *meso*-II *di*-II, aus A. Prismen, F. 95—96°. — *meso*-II ferner aus *dl*-II mit 1—2% FeCl₃ bei 110°, aus Eisessig, F. 227—228°. — *Mesodichlorstilben*, aus *dl*-Dichlorstilben analog mit FeCl₃, aus Essigsäure, F. 193—194°. (J. org. Chemistry 12. 708—12. Sept. 1947. Baltville, Md., US. Dep. of Agriculture, Agricultural Res. Administration, Bur. of Entomol. and Plant Quarantine.) GOLD. 2210

Herbert L. Gee und John Harley-Mason, Verbesserte Herstellung von 4,4'-Diaminobenzil und 2,2'-Dioxybenzil. p-Acetaminobenzaldehyd wurde durch sd. alkoh. Kaliumcyanidlg. in 4,4'-Diacetaminobenzoin übergeführt, das mit Kupfersulfat u. Pyridin zum Benzil oxydiert wurde. Durch Verseifen mit HCl entstand das gewünschte 4,4'-Diaminobenzil (I). Die Ausbeute beträgt nur 30%, aber das Ausgangsmaterial, der p-Aminobenzaldehyd, hergestellt aus p-Nitrotoluol mit Natriumpolysulfid u. Alkali, ist leicht u. bequem zugänglich. p-Aminobenzaldehyd u. 4-Acetamino-2-methoxybenzaldehyd gehen mit sd. alkoh. Kaliumcyanidlg. keine Benzoinkondensation ein. 2,2'-Dioxybenzil wurde in quantitativer Ausbeute durch Erhitzen der Dimethoxyverb. mit Pyridinhydrochlorid dargestellt. — 4,4'-Diacetaminobenzoin, C₁₅H₁₃O₃N₂, aus p-Acetaminobenzaldehyd (aus p-Aminobenzaldehyd u. Essigsäureanhydrid, zweimal aus wss. A.) in sd. alkoh. Kaliumcyanidlg. über 2 Stdn., aus Eisessig, F. 244—246°. — 4,4'-Diaminobenzil (I), aus 4,4'-Diacetaminobenzoin in einer Lsg. aus Kupfersulfat, Pyridin u. W. bei 100° über 2 Stdn., aus Eisessig, dann mit sd. HCl verseift, aus A., F. 169°. — 2,2'-Dioxybenzil, aus 2,2'-Dimethoxybenzil u. Pyridinhydrochlorid über 2 Stdn. bei 180°, gelöst in 10%ig. Natronlauge u. mit verd. Säure gefällt, aus Eisessig, F. 154—155°. (J. chem. Soc. [London] 1947. 251. Febr. Cambridge, Univ.)

PÖHLS. 2260

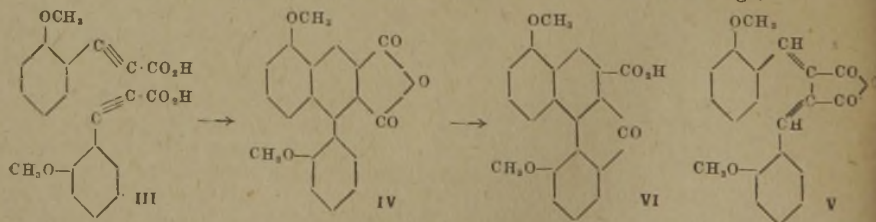
Robert S. Yost und Charles R. Hauser, Salzbildung des Diphenylmethans und verwandter Verbindungen durch Kaliumamid. Kondensationen mit Carboxylverbindungen. 39. Mitt. über Kondensationen. (38 vgl. HAUSER, C. 1948. I. 1196.) Gemäß dem Gleichgewicht $(C_6H_5)_2 \cdot CH_2 + KNH_2 \rightleftharpoons (C_6H_5)_2 \cdot CHK (I) + NH_3$ wird das Diphenylmethan in fl. NH₃ u. Ae. durch KNH₂ in das Kaliumsalz übergeführt. Die Salzbdg. wird aber erst vollkommen, wenn das NH₃ verdampft wird u. I, suspendiert in Ae., zurückbleibt. I gibt mit Kohlensäure in 95%ig. Ausbeute Diphenylessigsäure; mit Äthylcarbonat entsteht Diphenylessigsäureäthylester. Hierbei wird ein Teil des I zur Salzbdg. für den Ester verwendet. Beweisend ist die Umsetzung des Esters mit Benzoylchlorid zum β -Ketoester C₆H₅ · CO · C(C₆H₅)₂ · CO₂ · C₂H₅. I kann mit Benzoesäuremethylester benzyliert werden unter Bldg. von α -Diphenylacetophenon, (C₆H₅)₂ · CH · CO · C₆H₅. Auch hier wird ein Teil des I zur Salzbdg. für das Endprod. benutzt. Wie bei der Carbäthoxylierung wird die beste Ausbeute (55%) erreicht bei Anwendung von 2 Mol I auf 1 Mol Ester, aber im Gegensatz zur Carbäthoxylierung wird diese Ausbeute schon in Ggw. von fl. NH₃ erreicht. I setzt sich auch mit Benzoylchlorid um, die Ausbeute an Keton jedoch beträgt nur 26%; außerdem bildet sich leicht das dibenzylierte Prod. C₆H₅ · C(OCOC₆H₅) = C(C₆H₅)₂. Benzylierungen von Diphenylmethylnatrium mit Benzoylchlorid, Benzylbenzoat u. Benzonitril führen zum entsprechenden Keton mit Ausbeuten von 57, 38 u. 68%. Der β -Ketoester, α -Diphenylbenzoylacetat ist bemerkenswert beständig, im Gegensatz zum benzylierten Diphenylessigsäure-tert.-butylester, der durch Säure in α -Diphenylacetophenon mit 40%ig. Ausbeute gespalten wird, ebenso wie der acetylierte Diphenylessigsäure-tert.-butylester, der durch Säurespaltung α -Diphenylacetophenon ergibt. Einw. von Chlorameisensäureäthylester auf das Kaliumsalz des Diphenylessigsäureäthylesters führte nur in geringer Ausbeute zum erwarteten Diphenylmalonester. Fluoren mit Kaliumamid in das Kaliumsalz übergeführt, gibt in 89%ig. Ausbeute mit Kohlensäure die Fluoren-9-carbonsäure. Das Fluorenkalium konnte, wie das Diphenylmethan, auch carbäthoxyliert u. benzyliert werden. — Diphenylessigsäure, aus Diphenylmethan in Ae. u. KNH₂ in fl. NH₃. NH₃ verdampft u. in äther. Suspension von I feste Kohlensäure eingetragen, Reaktionsmischung in W. eingerührt u. aus der wss. Lsg. mit HCl die Diphenylessigsäure gefällt. Kristalle, F. 147—148°. Ausbeute 90%. — Fluoren-9-carbonsäure, in gleicher Weise, F. 225—227°; Ausbeute 89%. — Diphenylessigsäureäthylester, aus I u. Äthylcarbonat in sd. Äther. In Eis u. Eisessig eingerührt, ätherische Lsg. nach Wa-

schen mit W., Bicarbonatlg. u. Trocknen, dest. mit VIGREUX-Kolonne. Diphenylmethan, Kp.₂ 100—111°. Rückstand der Dest. aus A. weiße Krystalle, F. 58—59°. Ausbeute 52%. 45% Ausbeute werden erhalten, wenn die Umsetzung in Ggw. von fl. NH₃ erfolgt. Oder aus Diphenylessigsäure, A. u. konz. H₂SO₄, F. 58—59°, Ausbeute 86%. — *Diphenylessigsäure-tert.-butylester*, C₁₈H₂₀O₂, aus der Diphenylessigsäure über das Säurechlorid mit tert. Butylalkohol in Ggw. von Dimethylanilin, F. 80—81°, Ausbeute 52%. — *α,α-Diphenylacetylphenon*, aus I u. Benzoesäuremethylester in fl. NH₃ u. Äther. Nach Verdampfen des NH₃ 2 Stdn. in sd. Äther. Anschließend Aufarbeitung wie beim Diphenylessigsäureäthylester, F. 135,5—136,5°, Ausbeute 55%; *Benzoylderivat*, F. 152 bis 153°. Oder aus I u. Benzoesäuremethylester in sd. Ae., Ausbeute 41%. Oder aus I u. Benzoylchlorid in Ae., Ausbeute 26%. Oder aus K-Diphenylessigsäure-tert.-butylester u. Benzoylchlorid in sd. Toluol. Spaltung des rohen tert.-Butyl-*α,α*-diphenylbenzoylacetats mit sd. 47%ig. Jodwasserstoffsäure. Aus A. F. 134—135°. Ausbeute 40%. — *α,α-Diphenylaceton*, aus K-Diphenylessigsäure-tert.-butylester u. Acetylchlorid. Spaltung des rohen tert.-Butyl-*α,α*-diphenylacetylacetats in sd. Bzl. mit p-Toluolsulfonsäuremonohydrat, Kp.₃ 146—148°. Aus PAe., F. 45—46°; Ausbeute 15%. *Semicarbazon*, F. 168—169°. — *α,α-Diphenylbenzoylessigsäureäthylester*, C₂₃H₂₆O₃, aus K-Diphenylessigsäure u. Benzoylchlorid, aus A., F. 148—149°; Ausbeute 42%. (J. Amer. chem. Soc. 69. 2325—27. Okt. 1947. Duke Univ.) PÖHLS. 2310

F. E. King und D. Holmes, *Synthetische Mydriatica*. *Diphenylchloracetylchlorid* als Ausgangsstoff für die Herstellung von Benzilsäureestern tertiärer Aminoalkohole. Durch Einw. von Diphenylchloracetylchlorid (I) (aus Benzilsäure u. Phosphorpentachlorid) auf tert. Aminoalkohole, wie *β*-Dimethylaminoäthanol, 4-Diäthylaminobutan-2-ol, trans-2-Dimethyl- bzw. 2-Diäthylaminocyclohexanol u. Phenyl-*β*-dimethylaminoäthylcarbinol, ihre Hydrochloride oder Chlormethylate, wurden die entsprechenden Chloracetate hergestellt u. diese durch Erhitzen mit W. in die Benzilsäureester übergeführt. Mit Jodmethyl entstanden die Jodmethylate. trans-2-Dimethylaminocyclohexanol gibt mit I leicht den entsprechenden Chlorest, das Chlormethylat reagiert dagegen nicht. Bei der Umsetzung von Phenyl-*β*-dimethylaminoäthylcarbinol mit I bildet sich nicht, wie bei den übrigen Aminoalkoholen, der bas. Ester, sondern es entsteht das ungesätt. *γ*-Phenylallyldimethylamin, das durch Red. in das durch seine Salze bekannte *γ*-Phenylpropyldimethylamin übergeführt wurde. Dagegen geben 2 Moll. Phenyl-*β*-dimethylaminoäthylcarbinol mit 1 Mol. I mit guter Ausbeute den entsprechenden Chlorest, der mit kochendem W. das gewünschte Benzilat, isoliert als Chlormethylat, bildet. Keiner dieser neu gewonnenen Ester zeigt eine prakt. verwertbare, atropinähnliche Wirkung. — *Acetylbenzilsäuremonohydrat*, aus Benzilsäure in Essigsäureanhydrid bei 90° über 10 Stdn., aus A. nach Zusatz von W., F. 97°, Ausbeute 68%. Acetylierung in Ggw. von Schwefelsäure oder Natriumacetat ergibt keine höhere Ausbeute. *Acetylbenzilsäure*, aus dem Monohydrat in Ae. mit Kupfersulfat, F. ca. 103°. — Benzilsäure u. Acetylchlorid bei gewöhnlicher Temp. ergeben große farblose Tafelchen, F. 117—118°, wahrscheinlich Diphenylchloressigsäure. — Verss., aus der wasserfreien Acetylbenzilsäure mit Thionylchlorid das Säurechlorid herzustellen, führten zu keiner analysenreinen Verbindung. — *Diphenylchloracetylchlorid*, aus Benzilsäure u. Phosphorpentachlorid, Kp._{0,15} 139—143°. F. 50—51°, Ausbeute 75%. — *β-Dimethylaminoäthanol*, aus Äthanolamin nach Neutralisieren mit wasserfreier Ameisensäure u. Parformaldehyd bei 100° unter CO₂-Entw., dann bei 130—140° über 30 Min., Kp.₇₄₅ 100 bis 138°; *Pikrolonat* C₄H₁₁ON·C₁₀H₈O₅N₄, aus A. lange Nadeln, F. 195—197°; *Cholinjodid*, aus wss. *β*-Dimethylaminoäthanol in sd. Methanol u. Jodmethyl über 30 Min., nach dem Eindampfen aus Methanol Platten, F. ca. 262—264°; *Cholinchlorid*, aus dem. Jodid in wss. Methanol mit Silberchlorid, aus Aceton u. wenig A. Nadeln, F. >300°. — *Benzilsäure-β-dimethylaminoäthylesterchlormethylat*, C₁₈H₂₂O₃N, CH₃Cl, aus I u. Cholinchlorid bei 110° über 1 Stde. unter HCl-Entw., keine Krystallbildung. Durch kochendes W. Überführung des Chloracetats in den Benzilsäureester, aus Methylacetat Prismen, F. 216°. — *Diphenylchloressigsäure-4-diäthylamino-2-butylesterhydrochlorid*, C₂₂H₂₈O₂NCl·HCl, aus 4-Diäthylaminobutan-2-ol-Hydrochlorid u. I bei 100° über 50 Min. unter HCl-Entw., aus Aceton rechtwinklige Prismen, F. 120°, oder aus dem freien Aminoalkohol u. I bei 100°. — *Benzilsäure-4-diäthylamino-2-butylester*, C₂₂H₂₈O₃N, aus vorst. Chloracetat-hydrochlorid durch kurzes Erwärmen mit W., aus PAe. in dicken Prismen, F. 44°; *Pikrolonat*, C₂₂H₂₈O₃N·C₁₀H₈O₅N₄, F. 141°; *Chlormethylat*, C₂₂H₂₈O₃N·CH₃Cl, über das Jodmethylat mit Silberchlorid, aus A. u. Äthylacetat Prismen, F. 173—175°. — *trans-2-Dimethylaminocyclohexanol*, aus Cyclohexen (Org. Syntheses V, 31), Kp.₁₃ 83—85,5°, Ausbeute 93%; *Pikrat*, C₉H₁₇ON·C₆H₃O₇N₃, aus A. kleine schwache gelbe Nadeln, F. 149—150°; *Jodmethylat*, aus A. + Äthylacetat in starken Ruten, F. 217—217,5°; *Chlormethylat*, aus A. + Äthylacetat in Nadeln, F. 253—254° (Zers.). — *Diphenylchlor-*

essigsäure-2-dimethylaminocyclohexylesterhydrochlorid, $C_{22}H_{26}O_2NCl \cdot HCl$, aus 2-Dimethylaminocyclohexanol u. I nach exothermer Rk. bei $105-110^\circ$ über $2\frac{1}{2}$ Stunden. Nach Zugabe von Aceton kurzes Sieden, aus Aceton + Methanol kleine Plättchen, F. $185,5-186,5^\circ$ (Zers.). — Benzilsäure-2-dimethylaminocyclohexylesterhydrochlorid, $C_{22}H_{27}O_3N \cdot HCl$, aus vorst. Chloresterydrochlorid in sd. W. über 5 Min., aus verd. A. in Ruten, F. $230-231^\circ$ (Zers.). Ausbeute 90%. Der freie Ester kryst. nicht; Pikrat, $C_{22}H_{27}O_3N \cdot C_6H_5O_2N_3$, aus A. + Aceton tief gelbgefärbte Plättchen, F. $186-187^\circ$; Jodmethylat, $C_{22}H_{27}O_3N \cdot CH_3J \cdot H_2O$, aus A. + Äthylacetat Plättchen, F. $145-146^\circ$; Chlormethylat, $C_{22}H_{27}O_3N \cdot CH_3Cl$, aus Aceton + Methanol Plättchen, F. $217-217,5^\circ$; Jodäthylat, $C_{22}H_{27}O_3N \cdot C_2H_5J \cdot CH_3OH$, aus dem Dimethylaminobenzilat mit Äthyljodid in Ae. über 8 Stdn., aus verd. Methanol in glänzenden Plättchen, F. $144-145^\circ$; Chloräthylat, $C_{22}H_{27}O_3N \cdot C_2H_5Cl$, aus Aceton + Methanol Prismen, F. $185-186^\circ$ (Zers.). — Diphenylchloressigsäure-2-diäthylaminocyclohexylesterhydrochlorid, $C_{24}H_{30}O_2NCl \cdot HCl$, aus I u. 2-Diäthylaminocyclohexanol bei $100-105^\circ$ über 30 Min., nach Zugabe von Aceton kurzes Sieden, aus Äthylacetat u. wenig Methanol Würfel, F. $193-194^\circ$. Oder aus 2 Mol 2-Diäthylaminocyclohexanol u. 1 Mol I in trockenem Bzl. (12 Stunden) Nach Abtrennen des Diäthylaminocyclohexanolhydrochlorids wird die Benzollsg. mit HCl gesätt. u. eingedampft, aus Aceton u. Ae., F. $190-192^\circ$. — Benzilsäure-2-diäthylaminocyclohexylesterhydrochlorid, $C_{24}H_{31}O_3N \cdot HCl$, aus dem Chloresterydrochlorid in sd. W. (2 Min.), aus verd. A. Prismen, F. $204-205^\circ$ (Zers.). — Benzilsäure-2-diäthylaminocyclohexylester, $C_{24}H_{31}O_3N$, aus dem Hydrochlorid mit NH_3 in Ae., dest. bei $0,025$ mm, Luftbad 195° ; Pikrat, $C_{24}H_{31}O_3N \cdot C_6H_5O_2N_3$, aus A. + Aceton gelbe Nadeln, F. $169-169,5^\circ$; Chlormethylat, $C_{24}H_{31}O_3N \cdot CH_3Cl$, über das Jodmethylat aus Methanol + Aceton in sehr kleinen Oktaedern, F. $200-200,5^\circ$. — *trans*- γ -Phenylallyldimethylaminhydrochlorid, $C_{11}H_{15}N \cdot HCl$, aus I u. Phenyl- β -dimethylaminoäthylcarbinolhydrochlorid bei 115° unter HCl-Entw. (7 Stunden). Nach Lösen in sd. Äthylacetat u. Fällen mit Ae. aus A. + Äthylacetat lange, dünne Plättchen, F. $190,5-191^\circ$; Pikrat, $C_{11}H_{15}N \cdot C_6H_5O_2N_3$, schwachgelbe Plättchen, F. $124-125^\circ$; Jodmethylat, $C_{11}H_{15}N \cdot CH_3J$, aus A. schwachgelbe Plättchen, F. $182-183^\circ$. Hydrierung in Ggw. von Pd-Tierkohle führt zum γ -Phenylpropyldimethylaminhydrochlorid, F. $139-146^\circ$; Pikrat, F. $100-101^\circ$. — Benzilsäure- γ -dimethylamino- α -phenylpropylester, $C_{25}H_{27}O_3N$, aus I (1 Mol) in Ae. u. Phenyl- β -dimethylaminoäthylcarbinol (2 Mol). Nach Abtrennen des Phenyl- β -dimethylaminoäthylcarbinolhydrochlorids (F. $135-136^\circ$) wird die Ae.-Lsg. mit HCl gesätt. u. eingedampft. Rückstand mit sd. W. hydrolysiert u. anschließend mit NH_3 alkal. gemacht, Dest. bei $0,02$ mm u. Außentemp. $175-180^\circ$, aus PAe. sternförmige Büschel, F. $98,5-99,5^\circ$, Ausbeute 80%; Chlormethylat, $C_{25}H_{27}O_3N \cdot CH_3Cl$, über das Jodmethylat, aus Aceton u. wenig A. lange dünne Nadeln, F. $211-212^\circ$. — Phenyl- β -dimethylaminomethylcarbinol, $C_{10}H_{15}ON$, durch Hydrierung von Dimethylaminoacetophenon (Kp.₁₄ 122 bis $122,5^\circ$, aus Dimethylamin u. Bromacetophenon, Ausbeute 60%) in A. in Ggw. von Platinoxid, schwachgelb gefärbtes Öl, Kp.₁ $94-97^\circ$, $n_D^{26} = 1,517$, Ausbeute 78%; Jodmethylat, $C_{10}H_{15}ON \cdot CH_3J$, aus A. in Prismen, F. 226° ; Hydrochlorid, $C_{10}H_{15}ON \cdot HCl$, aus A. + Äthylacetat, kleine glänzende Plättchen, F. $150-151^\circ$. — Diphenylchloressigsäure- β -dimethylamino- α -phenyläthylesterhydrochlorid, aus I (1 Mol) u. Phenyl-dimethylaminomethylcarbinol (2 Mol) in Ae., aus Äthylacetat Nadeln, F. $142-143,5^\circ$, nicht analysieren. (J. chem. Soc. [London] 1947. 164-68. Febr. Oxford, Dyson Perrins Labor.)

Fawzy Ghali Baddar, *Phenylpropionsäuren*. 1. Mitt. Die Dimerisierung von *o*-Methoxyphenylpropionsäure. *o*-Methoxyphenylpropionsäure (III), leicht herstellbar aus 1,2-Dibrom-2-(*o*-methoxyphenyl)-propionsäure (II) in sd. alkoh. Kalilauge, dimerisiert



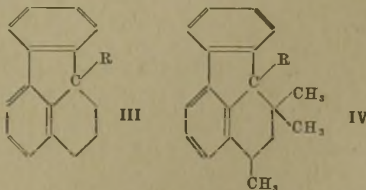
sich in sd. Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid unter Bldg. von 2'.5-Dimethoxy-1-phenylnaphthalin-2.3-dicarbonsäureanhydrid (IV). Dasselbe Anhydrid wird auch durch Bestrahlen oder Erwärmen von Di-(*o*-methoxybenzyliden)-bernsteinsäureanhydrid (V)

erhalten, wodurch die Konst. bewiesen ist. Die der Verb. IV zugehörige Säure gibt beim Decarboxylieren 2'.5-Dimethoxy-1-phenylnaphthalin u. dieses bei der Entmethoxylierung 2'.5-Dioxy-1-phenylnaphthalin. IV wird durch Aluminiumchlorid in Nitrobenzol in 1'.5-Dimethoxy-3.4-benzfluorenon-1-carbonsäure (VI) übergeführt, die zum 1'.5-Dimethoxy-3.4-benzfluorenon decarboxyliert wird.

Versuche (FF. uncorr.): *cis-o-Methoxyzimtsäure* (I), aus verd. A. Würf. F. 94—95° (STOERMER u. FRIEMEL, Ber. dtsh. chem. Ges. 44. [1911.] 1843). — 1.2-Dibrom-2-(*o*-methoxyphenyl)-propionsäure (II), durch Bromieren von I in CCl₄, aus Bzl., F. 160—165°. — *o*-Methoxyphenylpropionsäure (III) C₁₀H₈O₃, aus II in sd. 20%ig. alkoh. Kalilauge, aus Bzl. Krystalle, F. 128—129°, Ausbeute ca. 50%. — 2'.5-Dimethoxy-1-phenylnaphthalin-2.3-dicarbonensäureanhydrid (IV), C₂₀H₁₄O₅, aus III in sd. Essigsäureanhydrid (3 Stdn.), aus Eisessig in strohgelben prismat. Krystallen, F. 245—246°, Ausbeute 85%. — 1'.5-Dimethoxy-3.4-benzfluorenon-1-carbonsäuremethyl ester, C₂₁H₁₆O₅, aus IV in Nitrobenzol mit AlCl₃ bei -5°. Die entstandene Säure VI wird wegen ihrer Schwerlöslichkeit in den meisten organ. Lösungsmitteln direkt mit Methyljodid in Aceton in Ggw. von trockenem Kaliumcarbonat verestert. Aus Dioxan, dann aus A. prismat. Nadeln, F. 190,5—191,5°. Ausbeute 54%. Durch Verseifen mit alkoh. Kalilauge entsteht VI, schwierig aus Bzl. in rotbraunen Nadeln, F. 258—259°. — 1'.5-Dimethoxy-3.4-benzfluorenon, C₁₈H₁₄O₃, aus VI in sd. Chinolin in Ggw. von Kupferbronze, aus verd. Essigsäure u. Dioxan + A. rote prismat. Nadeln, F. 176°. — 2'.5-Dimethoxy-1-phenylnaphthalin-2.3-dicarbonensäure, aus IV in KOH bei 200—210° (20 Min.), Ausbeute 80%, F. 245—246° unter Bldg. von IV. Anhydridbdg. in sd. Essigsäureanhydrid; Dimethylester, C₂₂H₂₀O₆, aus der Dicarbonensäure in Dioxan mit Diazomethan in Ae., aus Bzl. + PAe. Krystalle, F. 133—134°. — 2'.5-Dimethoxy-1-phenylnaphthalin, C₁₈H₁₆O₂, aus der 2.3-Dicarbonensäure in Chinolin bei 200—210° in Ggw. von Kupferbronze (3 Stdn.), Kp.₅ 190—200°, aus Methanol oder A. monokline Krystallaggregate, F. 95—96°, Ausbeute 40%. Verd. alkoh. Lsg. zeichnet sich durch starke blaue Fluorescenz aus. Daneben 2'.5-Dimethoxy-1-phenylnaphthalin-2-(oder 3-)carbonsäure, C₁₉H₁₆O₄, aus Bzl. + PAe. schwach gelbe Prismen, F. 229,5—230,5°; Methyl ester, C₂₀H₁₈O₄, aus der Säure mit Diazomethan, aus A. gelbe Flocken, F. 165,5—166,5°. — 2'.5-Dioxy-1-phenylnaphthalin, C₁₆H₁₂O₂, aus dem Dimethyläther in einem sd. Gemisch aus Eisessig u. HJ (5 Stdn.), aus Bzl. schwachgelbe Krystalle, F. 187—188°; grüne Farbkr. mit alkoh. FeCl₃. — 1-Phenylnaphthalin-2.3-dicarbonsäureimid, C₁₈H₁₁O₂N, aus dem 2.3-Dicarbonsäureanhydrid durch Erhitzen mit Ammoniumcarbonat, aus Ä., seidige Nadeln, F. 249°, Ausbeute 85%. — 2'.5-Dimethoxy-1-phenylnaphthalin-2.3-dicarbonsäureimid, C₂₀H₁₆O₄N aus IV u. Ammoniumcarbonat wie oben, aus Dioxan + A. Blättchen, F. 273—274°. — 3.4-Benzfluorenon, C₁₇H₁₂, aus 3.4-Benzfluorenon-1-carbonsäure durch Dest. mit Zinkstaub, aus Methanol Blättchen, F. 126—127°. (J. chem. Soc. [London] 1947. 224—27. Febr. Kairo, Fuad I. Univ.) PÖHLIS. 2700

K. Hoffmann und E. Tagmann, Über Fluoranthenderivate. Aus 1.2.3.4-Tetrahydrofluoranthen (I) (vgl. v. BRAUN u. MANZ, Ber. dtsh. chem. Ges. 63. [1930.] 2608) bzw. aus 2.2.4-Trimethyl-1.2.3.4-tetrahydrofluoranthen (II) (vgl. FRANCE, TUCKER u. FORREST, J. chem. Soc. [London] 1945. 7) wurden bei 80—120° in Toluol oder Xylol in N₂-Atmosphäre mit tert. Aminoalkylchloriden in Ggw. von NaNH₂ (oder erst Erwärmen mit NaNH₂ allein u. dann mit dem Chlorid) Derivv. von I (Typ III) bzw. von II (Typ IV) über Extraktion mit verd. wss. H₃PO₄-Lsg. u. alkal. Ausäthern erhalten, die fast alle dickfl. Öle waren, u. die auf ihre pharmakol. Wrkg. untersucht wurden.

Versuche: Derivv. des 1.2.3.4-Tetrahydrofluoranthens: 1-Dimethylaminoäthyl-deriv., aus I u. β-Chloräthyl-N-dimethylamin, Kp._{0,09} 150—154°, F. 78—80°; Hydrochlorid, C₂₆H₂₄NCl, F. 263°; Brommethylat, F. 215—216°. — 1-Diäthylaminoäthyl-deriv., C₂₂H₂₇N, aus I u. β-Chloräthyl-N-diäthylamin, Kp._{0,1} 170—172°; Hydrochlorid, F. 240—241°; saures Sulfat, F. 168—170°; Nitrat, F. 158—160°; Phosphat (mit 1 H₂O), F. 160—163°; Pikrat, C₂₈H₃₀O₆N₄, F. 201—204°. — 1-Dibutylaminoäthyl-deriv., aus I u. β-Chloräthyl-N-dibutylamin, Kp._{0,005} 165°; Hydrochlorid, C₂₆H₃₆NCl, F. 179—180°. — 1-Piperidinäthyl-deriv., aus I u. β-Chloräthylpiperidin, Kp._{0,07} 175—185°; Hydrochlorid, C₂₆H₂₉NCl, F. 278°. — 1-Morpholinäthyl-deriv., aus I u. β-Chloräthylmorpholin, Kp._{0,005} 178°, F. 85—88°; Hydrochlorid, C₂₂H₂₆ONCl, F. 228—232°; Pikrat, C₂₈H₂₈O₆N₄,



F. 202—203°. — 1-Diäthylaminopropylderiv., C₂₃H₂₉N, aus I u. γ -Chlorpropyl-N-diäthylamin, Kp._{0,04} 165—166°; Hydrochlorid, C₂₃H₃₀NCl, F. 194—195°; Pikrat, C₂₉H₃₂O₇N₄, F. 154—156°. — 1-Piperidinpropylderiv., C₂₄H₂₉N, aus I u. γ -Chlorpropylpiperidin, Kp._{0,05} 180—185°; Hydrochlorid, F. 215°; Brommethylat, F. 90°. — 1-Morpholinpropylderiv., aus I u. γ -Chlorpropylmorpholin, Kp._{0,02} 185—190°; Hydrochlorid, C₂₃H₂₈ONCl, F. 223—226°. — Deriv. des 2.2.4-Trimethyl-1.2.3.4-tetrahydrofluoranthens: 1-Dimethylaminoäthylderiv., aus II u. β -Chloräthyl-N-dimethylamin, Kp._{0,02} 141—143°; Hydrochlorid, C₂₃H₃₀NCl, F. 220—222°. — 1-Diäthylaminoäthylderiv., aus II u. β -Chloräthyl-N-diäthylamin, Kp._{0,02} 140—145°; Hydrochlorid, C₂₅H₃₄NCl, F. 205—207°. (Helv. chim. Acta 30. 288—92. 1/2. 1947. Basel, Ciba-A.G., Forschungslabor., Pharmazeut. Abt.)
LINDENBERG. 2900

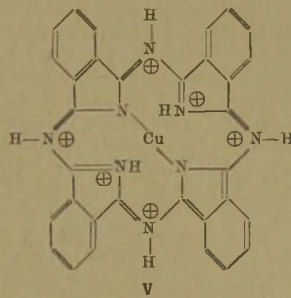
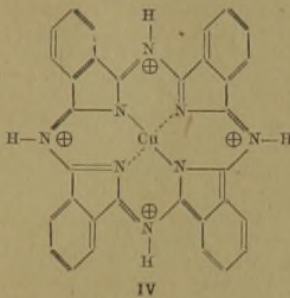
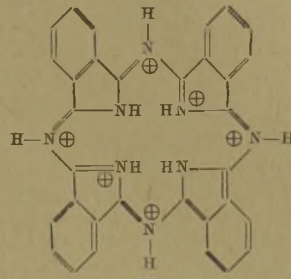
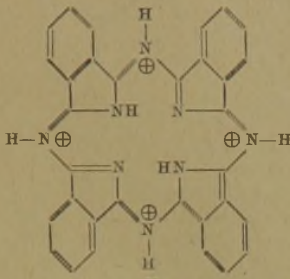
R. Paul und S. Tchelitcheff, Darstellung des Furyläthylens. Darst. der Verb. durch Kondensation von Furfurol mit Malonsäure u. 2malige Decarboxylierung unter Bldg. von Furyläthylencarbonsäure als Zwischenprodukt. Bei Zusatz von Chinolin zum Gemisch von Furfurol u. Malonsäure läßt sich das Furyläthylen in einem Reaktionsgang gewinnen. Beim Erhitzen auf 200° vollzieht sich unter Abspaltung von W. die erste Stufe der Reaktion. Zur Decarboxylierung läßt man die Temp. auf 150° absinken u. setzt wasserfreies CuSO₄ zu. Unter Entbindung von CO₂ dest. hierbei das Furyläthylen langsam über, Kp. 93—99°. In analoger Weise Darst. von Styrol aus Benzaldehyd u. von Octen-1 sowie von Dodecen-1 aus Önanthaldehyd bzw. Undecylaldehyd. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 453—54. Mai/Juni 1947. Vitry-sur-Seine, Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Labor. de Recherches.)
ZOPFF. 3051

R. F. Holdren, Reaktion von einigen Furanderivaten mit Formaldehyd und Aminhydrochloriden. Vf. hat verschied. Furanderiv. (I) mit Formaldehyd (II) u. verschied. Aminhydrochloriden (III) unter den früher (HOLDREN u. HIXON, J. Amer. chem. Soc. 66. [1946.] 1198) beschriebenen Bedingungen umgesetzt. I-Verbb., die eine negative Gruppe am Kern enthalten, reagieren nicht. Bei Furfurylalkohol (IV), seinem Acetat u. seinem Cyanäthyläther bewirkt die saure Rk. der III meist Verharzung, in anderen Fällen konnten die entstandenen Verbb. nicht durch Dest. isoliert werden. — Furfurylcyanäthyläther, nach der Meth. von BRUSON u. RIENER (C. 1945. I. 765) mit 40%ig. KOH als Katalysator — in Ggw. von Benzyltrimethylammoniumhydroxyd erfolgte keine Rk. — Kp.₁ 100—101°, Kp.₂ 109—110°, n_D³⁰ = 1,4742, D.³⁰ = 1,090. — 5-Dimethylaminomethylfurfurylalkohol, C₈H₁₃O₂N, aus IV, II u. Dimethylaminhydrochlorid, Kp.₃ 110—111°, n_D²⁵ = 1,4968, D.²⁵ = 1,07; Hydrochlorid, C₈H₁₄O₂NCl, Prismen aus Methanol, F. 120—121°, hygroskopisch. — 5-N-Morpholinomethylfurfurylalkohol, C₁₀H₁₅O₃N, analog wie die vorst. Verb. mit Morpholinhydrochlorid, viscoses, leicht gelbes Öl, Kp.₁ 128—130°, Kp.₂ 134—135°, n_D³⁰ = 1,5195, D.³⁰ = 1,12; Hydrochlorid, C₁₀H₁₆O₃NCl, Platten aus A., F. 136—136,5° (J. Amer. chem. Soc. 69. 464—65. Febr. 1947. New Orleans, La., Tulane Univ.)
KRESSE. 3051

Gennady M. Kosolapoff, Phosphitisomerisation bei der Synthese von Thiophenphosphinsäuren. Der bei der Umsetzung von Na-Dibutylphosphit mit α -Chlormethylthiophen entstehende Dibutylphosphinsäureester (Kp.₃ 147—150°) liefert bei der Hydrolyse mit HCl α -Thienylmethanphosphinsäure, was einen Weg zur Darst. der schwer erhaltlichen Verb. darstellt (vgl. SACHS, Ber. dtsh. chem. Ges. 25. [1892.] 1514). Gelbliche Platten aus W., F. 108—109°. (J. Amer. chem. Soc. 69. 2248. Sept. 1947. Dayton 7, O., Monsanto Chemical Co., Central Res. Dep.)
ZOPFF. 3071

M. V. Sirur, M. S. Muthanna, S. K. Bhattacharyya und J. C. Grosh, Untersuchungen über physikalisch-chemische Eigenschaften von Phthalocyaninen. Die Bestimmung der Molekulargewichte von freiem Phthalocyanin und einiger seiner Metallderivate. Es wird über die kryoskop. Best. des Mol.-Gew. von metallfreiem Phthalocyanin (I), sowie die seiner Cu-, Ag-, Li- u. AlCl-Komplexe in konz. H₂SO₄ vom Kp.₆₉₀ 318—319°, enthaltend 0,1% W. (F. 0,11°) bzw. 1% W. (F. 4,15°) (vgl. HANTZSCH, Z. physik. Chem. 68. [1910.] 204 u. früher), u. von Dilithium-I in absol. A. nach der Kp.-Meth. berichtet. Aus dem Quotienten von berechnetem u. gemessenem Mol.-Gew., der bei vollständiger Dissoziation der in H₂SO₄ gebildeten Salze des I u. seiner Derivv. einen Aufschluß über die Anzahl der gebildeten Ionen gibt (vgl. HANTZSCH, l. c.; ODDO u. SCANDOLA, Z. physik. Chem. 62. [1908.] 243; 66. [1909.] 138), ergibt sich folgendes Bild: I, C₃₂H₁₈N₈, liefert in H₂SO₄ + 0,1% W. das Ion II u. in H₂SO₄ + 1% W. das 6fach positiv geladene Ion III. In analoger Weise kann auf Grund der Anzahl der gebildeten Ionen angenommen werden, daß I-Cu, C₃₂H₁₆N₈Cu, in 0,1% W. bzw. 1% W. enthaltender H₂SO₄ in Form der II u. III analog aufgebauten Ionen IV bzw. V vorliegt. I-Li, C₃₂H₁₆N₈Li₂,

I-Ag, C₃₂H₁₆N₈Ag, u. I-AlCl, C₃₂H₁₆N₈AlCl·H₂O, werden sowohl in 0,1% als auch in 1% W. enthaltender H₂SO₄ unter Bldg. des Ions II entmetallisiert, was mit der allg.

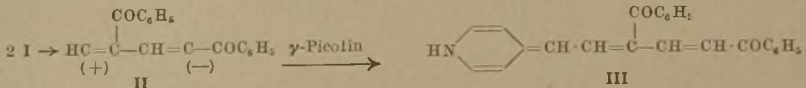


Kenntnis über I-Derivv. in Übereinstimmung steht. (Proc. nat. Inst. Sci. India 13. 141—50. April/Juni 1947.) GOLD. 3091

Raymond P. Mariella, Kondensationen von unsymmetrischen Ketonen. 1. Mitt. Kondensationen mit Äthylformiat. Während bei der Kondensation von Äthylformiat (I) mit Methyläthylketon (II) die Methylengruppe von II angegriffen wird (C. 1941. II. 1154 u. JOSHI, KAUSHAL u. DESHAPANDE, J. Indian chem. Soc. 18. [1941.] 479), kondensiert sich I mit Methylisobutylketon (III) zu $\text{CHOH} = \text{CHCOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$. Daß hier der Angriff an der Methylengruppe des Ketons erfolgt, beweist Vf. durch Umsetzung der Oxymethylenverb. mit Cyanacetamid u. Überführung des Kondensationsprod. über mehrere Zwischenstufen in Picolinsäure. In gleicher Weise wie III reagieren auch andere β -Aryl- oder β -Alkylmethyläthylketone, II selbst setzt sich in analoger Weise mit Äthylacetal u. Äthylmethoxyacetal um. Allgemeine Regeln für den Angriffspunkt bei der Kondensation können noch nicht gegeben werden — Na-Salz des Oxymethylenmethylisobutylketons, aus I u. III mit Na-Draht in Äther. — 3-Cyan-6-isobutylpyridon-2, (IV), C₁₀H₁₂ON₂, aus der vorst. Verb. mit Cyanacetamid bei Ggw. von Piperidinacetat in W., Prismen aus A., F. 149—150°. — 3-Carboxy-6-isobutylpyridon-2 (V), C₁₀H₁₃O₃N, aus IV durch Verseifung mit konz. HCl, aus W., F. 170—171°. — 2-Isobutyl-6-oxypyridin (VI), C₈H₁₃ON, durch Decarboxylierung von V bei 350°, F. 102—103°; FeCl₃-Rk. dunkelrot. — 2-Isobutyl-6-chlorpyridin (VII), C₈H₁₂NCl, aus VI u. POCl₃, Kp. 91—92°, $n_D^{25} = 1,5060$. — 2-Isobutylpyridin (VIII), durch Hydrierung von VII in A.-HCl bei Ggw. von Pd-Kohle, Kp. 177—179°, $n_D^{25} = 1,4832$; Pikrat, C₁₄H₁₆O₄N₄, gelbe Nadeln, F. 280—281° Zers.; Chloraurat, C₉H₁₄NCl₄Au, gelbes Pulver, F. 84—86°; Chloroplatinat, C₁₆H₂₈N₂Cl₆Pt, gelbe Prismen, F. 191—193°. — Durch alkal. KMnO₄ wird VIII zu Picolinsäure oxydiert; Hydrochlorid, C₈H₈O₂NCl, F. 210—212°. — 3-Cyan-5,6-dimethylpyridon-2, C₈H₈ON₂, aus dem Na-Salz des Methyloxymethylenäthylketons u. Cyanacetamid analog IV, aus A., F. 270—272° Zers. (J. Amer. chem. Soc. 69. 2670—72. Nov. 1947. Evanston, Ill., Northwestern Univ.) KRESSE. 3221

A. W. Johnson, Reaktion von α - β -Äthylketonen mit Verbindungen, die aktive Methyl- oder Methylengruppen enthalten. Vf. hat N-Heterocyden, die aktive Methyl- oder Methylengruppen enthalten, mit Phenyläthylketon (I) u. analogen Verb. umgesetzt. In polaren Lösungsmitteln entstehen dabei in einigen Fällen fast quantitativ aus 2 Mol. I u. 1 Mol. N-Verb. tiefgefärbte Addukte, während in unpolaren Lösungsmitteln Gemische gebildet werden. Am wahrscheinlichsten ist bei der Rk. nach Ansicht des Vf. die intermediäre Bldg. des Zwitterions II, das sich mit der bas. Komponente (z. B.

γ -Picolin) zu III umsetzt; die Farbe des Addukts kommt durch Resonanz mit den polaren Grenzformen (mit Ladungen am N u. Keto-O) zustande. Die Struktur von III wurde durch oxydativen Abbau bewiesen. — Bei vielen anderen N-Heterocyclen



bestanden die Addukte aus äquimol. Mengen I u. Base, mit NH_4 -Acetat entsteht aus I 3-Benzoyl-6-phenylpyridin neben *symm.* Tribenzoylbenzol.

Versuche: Zur Darst. der Addukte wurden die Komponenten in Methanol. Lsg. erwärmt oder bei Zimmertemp. stehen gelassen. — 4-(3'-5'-Dibenzoylpentadien-(2'-4')-yliden)-1,4-dihydropyridin (III), $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$, aus γ -Picolin u. I, rotviolette Nadeln aus 2-Äthoxyäthanol, F. 202—203°. Oxydation von III mit 50%ig. HNO_3 führt zu Benzoesäure u. Isonicotinsäure, Pikrat $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{O}_6\text{N}_4$, gelbe Nadeln aus W., F. 214—215°. — 4-(3'-5'-Dibenzoyl-1'-methylpentadien-(2'-4')-yliden)-1,4-dihydropyridin, $\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}$, aus 4-Äthylpyridin u. I, aus Methanol, F. 232—233°. — 4-(3'-5'-Di-*m*-methoxybenzoylpentadien-(2'-4')yliden)-1,4-dihydropyridin, $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N}$, aus γ -Picolin u. *m*-Methoxyphenyläthylketon (IV), rotviolette Nadeln aus 2-Äthoxyäthanol, F. 195—196°. — *o*-Chlorphenyläthylcarbinol, $\text{C}_6\text{H}_7\text{OCl}$, aus Na-Acetylid in fl. NH_3 u. *o*-Chlorbenzaldehyd in Ac., gelbe Fl., Kp.₂₆ 147—148°, $n_D^{24} = 1,5669$. — *o*-Chlorphenyläthylketon, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCl}$, aus der vorst. Verb. mit CrO_3 in W. unterhalb 15°, aus PAe. gelbe Nadeln, F. 67—68°. Phenyl-1-hexylketon, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}$, aus 1-Phenyl-2-hexin-1-ol in Aceton mit CrO_3 in verd. H_2SO_4 unterhalb 15°, schwach gelbe Fl., Kp.₁ 104°, $n_D^{22} = 1,5451$. — 4-(3'-5'-Di-*o*-chlorbenzoylpentadien-(2'-4')yliden)-1,4-dihydropyridin, $\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{NCl}_2$, aus γ -Picolin u. 4-Chlorphenyläthylketon, violette Nadeln aus 2-Äthoxyäthanol, F. 140—141°. — *o*-(3'-5'-Diacetylpentadien-(2'-4')yliden)-1,4-dihydropyridin, $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$, aus γ -Picolin u. Methyläthylketon, rotbraune Nadeln aus Methanol, F. 202—203°. — 1,3,3-Trimethyl-2-(3'-benzoylallyliden)-dihydroindol, $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{ON}$, aus 2,3,3-Trimethylindoleninmethyljodid (V) mit I u. Zugabe von K-Acetat, gelbe Nadeln aus wss. Methanol, F. 130—131°. Oxydation der Verb. mit HNO_3 gab 4,6-Dinitro-1,3,3-trimethylazindol, F. 146—147°. — 1,3,3-Trimethyl-2-(3'-*m*-methoxybenzoylallyliden)-dihydroindol, aus V mit IV u. Zugabe von K-Acetat, rote Platten aus Methanol, F. 182—183°. — 3-Äthyl-2-(3'-5'-di-*m*-methoxybenzoylpentadien-(2'-4')yliden)-benzthiazolin, $\text{C}_{30}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{NS}$, aus 2-Methylbenzthiazoläthyljodid mit IV u. Zugabe von K-Acetat, rote Nadeln aus 2-Äthoxyäthanol, F. 171—172°. — 3,5-Diphenyl-2-(2'-benzoylvinylyl)pyrrol, $\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{ON}$, aus 2,4-Diphenylpyrrol (VI) u. I, orangefarbene Prismen aus Methanol, F. 212°. — Bis-[3,5-diphenylpyrrol-(2)]- α -phenyltrimethincyaninbromid, aus vorst. Verb. u. VI in Eisessig mit HBr, violette Prismen aus Chlf., F. 245—246°. — 3,5-Diphenyl-2-(buten-(1')-on-(3')-yl)-pyrrol, $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{ON}$, aus VI u. Methyläthylketon, orange Prismen aus Methanol, F. 207°. — Bis-[3,5-diphenylpyrrol-(2)]- α -methyltrimethincyaninbromid, aus der vorst. Verb. u. VI in Äthylacetat mit HBr in Eisessig, grüne Platten aus Äthylacetat + Ae., F. 224°. — 1-Phenyl-3-methyl-4-(buten-(1')-on-(3')-yl)-5-pyrazolon, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$, aus 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon u. Methyläthylketon, gelbe Krystalle aus Methanol, F. 181°. — 2-Methyl-3-(2'-benzoylvinylyl)-indol, $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{ON}$, aus 2-Methylindol u. I, orangefarbene Prismen aus Methanol, F. 181°. — 3-Benzoyl-6-phenylpyridin, aus I u. NH_4 -Acetat in Essigsäure, Platten aus A., F. 86—87°, daneben entsteht *symm.* Tribenzoylbenzol, F. 119°. (J. chem. Soc. [London] 1947, 1626—31. Dezember. Blackley, Manchester, Imp. Chem. Ind. Ltd.)

KRESSE. 3221

Reynold C. Fuson, Robert A. Bauman, Edgar Howard jr. und Elliot N. Marvell. Die Synthese des 5-Oxy-8-nitrochinolins und einiger seiner Derivate. Bei Unters. über Malariaheilmittel stellen Vf. fest, daß sich das 5,6-Dimethoxy-8-nitrochinolin (I) mit Alkalien oder Säuren sehr leicht zum 5-Oxy-6-methoxy-8-nitrochinolin (II) (hellrot, F. 236—238° Zers.) spalten läßt. II ist leicht in verd. Laugen u. Säuren lösl., in den meisten organ. Lösungsmitteln jedoch unlöslich. Verss., I aus II mit $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ oder CH_3N_2 zu regenerieren, blieben erfolglos. Doch gab das rote Ag-Salz von II mit CH_3J in geringer Ausbeute I. — 5-Chlor-6-methoxy-8-nitrochinolin (III), aus II mit POCl_3 , cremefarben, F. 203,5—205°. — Aus III u. Mononatriumglykolat oder durch Zugabe von KOH zu einer Suspension von III (bzw. der analogen Br-Verb.) in Glykol u. 5 std. Erhitzen auf 165° erhält man 5-(2'-Oxyäthoxy)-6-methoxy-8-nitrochinolin (IV), $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{N}_2$, hellgelbe Krystalle aus Bzl. + Ligroin, F. 122—123°; Acetylderiv., $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_2$, aus IV + Essigsäureanhydrid + Pyridin, blaßgelbe Krystalle aus verd. CH_3OH , F. 70—71°. — 8-Amino-5-(2'-oxyäthoxy)-

6-methoxychinolin (V), $C_{12}H_{14}O_3N_2$, durch Hydrierung von IV mit PtO_2 unter Druck in absol. A., aus W. Krystalle, F. 104—105°; Ausbeute 84%; Pikrat, $C_{18}H_{17}O_{10}N_5$, aus absol. A., F. 174—176°. — 2-[8'-(6'-Diäthylaminohexylamino)-6'-methoxychinolyl-(5')-oxy]-äthanol, $C_{22}H_{35}O_3N_3$, als instabiles, gelbes Öl beim Erhitzen von V u. 6-Diäthylamino-1-bromhexan auf 135° unter N_2 u. anschließender Chlf.-Extraktion erhalten, Kp._{0,1-0,3} 150—160°. — 2-Nitro-5-chloracetanilid (VI), gewonnen durch Nitrierung von m-Chloracetanilid in Essigsäureanhydrid + Essigsäure, Krystalle aus A., F. 117—118°, lösl. in Benzol. — 2-Nitro-5-chloranilin, durch Erhitzen von VI mit Na-Methylat in absol. CH_3OH , goldene Blättchen, F. 127,5—128°. — 5-Chlor-8-nitrochinolin (VII) (vgl. FOURNEAU, Bull. Soc. chim. France, Mém. 47. [1930.] 738), aus voriger Verb. durch SKRAUPSCHE Synthese. — 5-Methoxy-8-nitrochinolin (VIII), $C_{10}H_8O_3N_2$, aus VII u. Na-Methylat in absol. CH_3OH , gelbe Krystalle aus CH_3OH , F. 119,5—120°. — 5-Oxy-8-nitrochinolin (IX), $C_9H_6O_3N_2$, durch Spaltung von VIII mit konz. HCl oder durch Hydrolyse von VII mit KOH, orange bzw. gelbe Krystalle, F. 258—260° Zers.; Acetat, $C_{11}H_8O_4N_2$, aus IX mit Essigsäureanhydrid + Pyridin, aus PAe., Nadeln, F. 114—114,5°. — 6-Oxy-8-nitrochinolin (X), $C_9H_6O_3N_2$, durch 40 std. Erhitzen einer Mischung von 6-Methoxy-8-nitrochinolin, 42% HBr in Eisessig auf 140°, aus A. braune Nadeln, F. 242° Zers.; Acetat, $C_{11}H_8O_4N_2$, analog dem von IX, aus Bzl. + PAe., Nadeln, F. 111,5 bis 112°. — 5,6-Dioxy-8-nitrochinolinhydrochlorid, $C_9H_6O_4N_2 \cdot HCl$, gewonnen durch Erhitzen von I mit konz. HCl auf 150° im Einschlußrohr, orangefarbene Krystalle aus A., F. 233—238° Zers. (J. org. Chemistry 12. 799—806. Nov. 1947. Univ. of Illinois, Noyes Chem. Labor.)

HENKEL. 3221

William Braker, Edward J. Pribyl, John T. Sheehan, Ervin R. Spitzmiller und W. A. Lott, Substituierte Sulfanilamidopyrimidine. Zur Herst. substituierter Sulfanilamidopyrimidine werden die in den nachst. Abschnitten I—V beschriebenen Verff. angewandt. — I. Durch vielstd. Einw. von Alkoxyessigsäurealkylestern auf Aceton oder Methoxyaceton bei niedriger Temp. in Ggw. von Na u. Bzl. erhält man in 30 bis 70%ig. Ausbeute folgende Derivv. des 2,4-Pentandions: 1,1-Diäthoxy-, $C_9H_{16}O_4$, Kp.₃ 78—82°; 1,5-Dimethoxy-, $C_7H_{12}O_4$, Kp.₃ 81—84°; 1,1-Dimethoxy-, $C_7H_{12}O_4$, Kp.₄ 67 bis 70°, u. 1-Methoxy-5,5-diäthoxy-, $C_{10}H_{18}O_5$, Kp.₄ 105—106°. — II. Bei vielstd. Erhitzen von substituierten Malonestern oder Acetessigestern mit Guanidincarbonat, gegebenenfalls in Ggw. von A., entstehen in 45—83%ig. Ausbeute folgende Derivv. des 2-Aminopyrimidins: 4,6-Dioxy-5-äthoxy-, $C_6H_8O_3N_3$, F. > 320°; 4,6-Dioxy-, $C_4H_6O_2N_3$, F. > 330°; 4,5-Dimethyl-6-oxy-, $C_6H_8ON_3$, F. 330°; 4-Methyl-6-oxy-, $C_5H_7ON_3$, F. 299—300°; 4-Methoxymethyl-6-oxy-, $C_6H_9O_2N_3$, F. 266—267°; 4-Oxy-5,6-trimethylen-, $C_7H_8ON_3$, F. 346°; 4-Äthoxymethyl-5-äthoxy-6-oxy-, $C_9H_{15}O_3N_3$, F. 221°; 4-Methyl-5-β-äthoxyäthyl-6-oxy-, $C_9H_{15}O_2N_3$, F. 238—239°; 4-Diäthoxymethyl-6-oxy-, $C_8H_{15}O_2N_3$, F. 195°; 4-Methoxymethyl-5-methoxy-6-oxy-, $C_8H_{11}O_3N_3$, F. 196°; 4-Methyl-5-methoxyäthyl-6-oxy-, $C_8H_{13}O_2N_3$, F. 230—232°; 4-Oxy-5-äthoxy-, $C_6H_8O_2N_3$, F. 245—246°, u. 4,6-Dioxy-5-äthyl-, $C_6H_8O_2N_3$, F. 320°. — III. Läßt man $POCl_3$ bei niedriger oder erhöhter Temp. auf die unter II genannten Verbb. einwirken, so werden die Kernhydroxylgruppen durch Cl ersetzt. Das Verf. führt zu folgenden Derivv. des 2-Aminopyrimidins: 4-Methoxy-6-chlor-, $C_6H_8ON_3Cl$, F. 165—166°; 4,5-Dimethyl-6-chlor-, $C_6H_8N_3Cl$, F. 215—216°; 4-Diäthoxymethyl-6-chlor-, $C_9H_{14}O_2N_3Cl$, F. 100—101°; 4-Methyl-5-methoxyäthyl-6-chlor-, $C_8H_{12}ON_3Cl$, F. 134—135°; 4-Methoxymethyl-5-methoxy-6-chlor-, $C_8H_{10}O_2N_3Cl$, F. 99—100°; 4-Methyl-5-β-äthoxyäthyl-6-chlor-, $C_8H_{14}ON_3Cl$, F. 147—148°; 4-Chlor-5,6-trimethylen-, $C_7H_8N_3Cl$, F. 196—197°; 4-Methoxymethyl-6-chlor-, $C_6H_8ON_3Cl$, F. 131—132°; 4-Äthoxymethyl-5-äthoxy-6-chlor-, $C_8H_{14}O_2N_3Cl$, F. 79 bis 80°; 4-Methyl-6-chlor-, $C_5H_8N_3Cl$, F. 181—182° (Zers.); 4,6-Dichlor-5-äthoxy-, $C_6H_7ON_3Cl_2$, F. 181—182°; 4-Chlor-5-äthoxy-, $C_6H_8ON_3Cl$, F. 166—167° (Zers.); 4-Chlor-, $C_6H_8N_3Cl$, F. 165—167° (Zers.); 4,6-Dichlor-, $C_8H_{12}N_3Cl_2$, F. 223—225°; 4,6-Dichlor-5-äthyl-, $C_6H_7N_3Cl_2$, F. 190—191°, u. 4-Diäthylamino-6-chlor-, $C_8H_{13}N_4Cl$, F. 104—105°. — IV. Wird in den unter III genannten Verbb. das Cl durch H oder durch andere Reste ersetzt, oder werden die unter I beschriebenen 2,4-Pentandionderivv. mit Guanidincarbonat kondensiert, so lassen sich folgende Derivv. des 2-Aminopyrimidins gewinnen: 4-Methyl-6-methoxy-, $C_6H_9ON_3$, F. 153—154°; 4-Methyl-6-äthoxy-, $C_7H_{11}ON_3$, F. 89 bis 90°; 4-Methyl-6-propyloxy-, $C_8H_{13}ON_3$, F. 59—61°; 4-Methyl-6-amyloxy-, $C_{10}H_{17}ON_3$, F. 51—52°; 4-Methyl-6-phenoxy-, $C_9H_9ON_3$, F. 194—195°; 4-Methyl-6-methoxymethyl-, $C_7H_{11}ON_3$, F. 114—116°; 4-Methyl-6-dimethoxymethyl-, $C_8H_{13}O_2N_3$, F. 74—75°; 4-Methyl-6-äthoxymethyl-, $C_8H_{13}ON_3$, F. 106—107°; 4-Methyl-6-diäthoxymethyl-, $C_{10}H_{17}O_2N_3$, F. 87,5—88,5°; 4-Methyl-6-β-methoxyäthoxy-, $C_8H_{15}O_2N_3$, F. 82—83°; 4-Methyl-5-β-oxyäthyl-, $C_7H_{11}ON_3$, F. 159—160°; 4-Methyl-5-β-äthoxyäthyl-, $C_9H_{15}ON_3$, F. 138—139°; 4-Methyl-5-β-methoxyäthyl-6-methoxy-, $C_9H_{15}O_2N_3$, F. 82—83°; 4-Methyl-5-β-äthoxyäthyl-6-methoxy-, $C_{10}H_{17}O_2N_3$, F. 94—95°; 4-Methyl-6-dimethylamino-, $C_7H_{12}N_4$, F. 169

bis 170°; 4-Methyl-6-diäthylamino-, $C_8H_{16}N_2$, F. 112—113°; 4-Methyl-6-β-diäthylamino-äthoxy-, $C_7H_{20}ON_2$, F. 42—43°; 4,5-Dimethyl-6-methoxy-, $C_8H_{11}ON_2$, F. 154—155°; 4,5-Dimethyl-6-methoxyäthoxy-, $C_9H_{15}O_2N_2$, F. 108—109°; 4,5,6-Trimethyl-, $C_7H_{11}N_3$, F. 203—204°; 4-Methoxy-6-diäthylamino-, $C_9H_{16}ON_2$, F. 84—85°; 4-Methoxy-5,6-trimethylen-, $C_8H_{11}ON_2$, F. 119—120°; 4-Methoxymethyl-, $C_6H_5ON_2$, F. 123—124°; 4-Methoxymethyl-5-methoxy-, $C_7H_{11}O_2N_2$, F. 137—138°; 4-Methoxymethyl-6-methoxy-, $C_7H_{11}O_2N_2$, F. 116—117°; 4-Methoxymethyl-5,6-dimethoxy-, $C_8H_{13}O_2N_2$, F. 132—133°; 4-Methoxymethyl-6-äthoxy-, $C_8H_{13}O_2N_2$, F. 90—91°; 4-Methoxymethyl-6-diäthoxyäthoxy-, $C_{11}H_{19}O_3N_2$, F. 65—66°; 4-Methoxymethyl-5-methoxy-6-äthoxy-, $C_9H_{15}O_3N_2$, F. 113—114°; 4-β-Methoxyäthoxy-, $C_7H_{11}O_2N_2$, F. 104—105°; 4,6-Dimethoxy-, $C_6H_5O_2N_2$, F. 94—95°; 4,6-Dimethoxy-5-äthyl-, $C_8H_{13}O_2N_2$, F. 90—91°; 4,6-Dimethoxyäthoxy-, $C_8H_{13}O_2N_2$, F. 99,5—100°; 4-Diäthoxyäthoxy-, $C_9H_{15}O_2N_2$, F. 134—135°; 4-Diäthoxyäthoxy-, $C_{10}H_{17}O_2N_2$, F. 84—85°; 4,5,6-Triäthoxy-, $C_{10}H_{17}O_3N_2$, F. 76—78°; 4-Äthylmercapto-, $C_6H_9N_2S$, F. 156—157°; 4,6-Diäthylmercapto-, $C_8H_{13}N_2S_2$, F. 52—53°, u. 4,6-Bisdiäthylamino-, $C_{10}H_{23}N_2$, F. 73—74°. — V. Durch Einw. von Acetylsulfanylchlorid auf die unter IV genannten Verbb. in Ggw. von Pyridin bei niedriger Temp. u. anschließende Verseifung durch Kochen mit 10%ig. NaOH werden in 30—89%ig. Ausbeute folgende Derivv. des 2-Sulfanilamidopyrimidins hergestellt (wobei die hinter den FF. in Klammern angegebenen FF. diejenigen der jeweiligen Acetylderivv. bedeuten): 4-Methyl-6-methoxy-, $C_7H_{11}O_3N_2S$, F. 201—202° (F. 253—254° Zers.); 4-Methyl-6-äthoxy-, $C_{13}H_{16}O_3N_2S$, F. 103—104° (F. 244,5—245°); 4-Methyl-6-propyloxy-, $C_{17}H_{23}O_3N_2S$, F. 153—154° (F. 211—212°); 4-Methyl-6-n-amyl-oxy-, $C_{16}H_{22}O_3N_2S$, F. 146—147° (F. 167—168°); 4-Methyl-6-phenoxy-, $C_{17}H_{16}O_3N_2S$, F. 181—182° (F. 212—213°); 4-Methyl-6-methoxyäthoxy-, $C_{13}H_{16}O_3N_2S$, F. 169—170° (F. 193,5—194,5°); 4-Methyl-6-dimethoxyäthoxy-, $C_{14}H_{18}O_4N_2S$, F. 172—173° (F. 200 bis 201°); 4-Methyl-6-äthoxyäthoxy-, $C_{14}H_{18}O_3N_2S$, F. 153—154° (F. 215—216°); 4-Methyl-6-diäthoxyäthoxy-, $C_{16}H_{22}O_4N_2S$, F. 146—147° (F. 187—189°); 4-Methyl-6-β-methoxy-äthoxy-, $C_{14}H_{18}O_4N_2S$, F. 184—185° (F. 189—190°); 4-Methyl-5-β-oxyäthyl-, $C_{13}H_{16}O_3N_2S$, F. 160—162° (F. 181—182°); 4-Methyl-5-β-äthoxyäthyl-, $C_{15}H_{20}O_3N_2S$, F. 194—195° (F. 200—201°); 4-Methyl-5-methoxyäthyl-6-methoxy-, $C_{15}H_{20}O_4N_2S$, F. 189—190° (F. 213 bis 214°); 4-Methyl-5-β-äthoxyäthyl-6-methoxy-, $C_{16}H_{22}O_4N_2S$, F. 150—151° (F. 204 bis 205°); 4-Methyl-6-dimethylamino-, $C_{13}H_{17}O_2N_2S$, F. 310—311° (F. 321—322°); 4-Methyl-6-diäthylamino-, $C_{15}H_{21}O_2N_2S$, F. 249—250° (F. 306—307°); 4-Methyl-6-β-diäthylamino-äthoxy-, $C_{17}H_{25}O_2N_2S$, F. 197—198°; 4,5-Dimethyl-6-methoxy-, $C_{13}H_{16}O_3N_2S$, F. 249 bis 250° (F. 253—254°); 4,5-Dimethyl-6-β-methoxyäthoxy-, $C_{15}H_{20}O_4N_2S$, F. 122—123° (F. 202 bis 203°); 4,5,6-Trimethyl-, $C_{13}H_{16}O_2N_2S$, F. 237—238° (F. 285—286°); 4-Methoxy-6-diäthylamino-, $C_{15}H_{21}O_2N_2S$, F. 150—151° (F. 168—169°); 4-Methoxy-5,6-trimethylen-, $C_{14}H_{16}O_3N_2S$, F. 228—229° (F. 249—250°); 4-Methoxymethyl-, $C_{12}H_{14}O_3N_2S$, F. 196 bis 197° (F. 220—221°); 4-Methoxymethyl-5-methoxy-, $C_{13}H_{16}O_4N_2S$, F. 158—159° (F. 211 bis 212°); 4-Methoxymethyl-6-methoxy-, $C_{13}H_{16}O_4N_2S$, F. 162—163° (F. 160—161°); 4-Methoxymethyl-5,6-dimethoxy-, $C_{14}H_{18}O_5N_2S$, F. 167—168° (F. 174—175°); 4-Methoxymethyl-6-äthoxy-, $C_{14}H_{18}O_4N_2S$, F. 144—145° (F. 164—165°); 4-Methoxymethyl-6-diäthoxyäthoxy-, $C_{17}H_{24}O_5N_2S$, F. 113—114° (F. 125—127°); 4-Methoxymethyl-5-methoxy-6-äthoxy-, $C_{15}H_{20}O_4N_2S$, F. 111—112° (F. 153—153,5°); 4-β-Methoxyäthoxy-, $C_{10}H_{16}O_3N_2S$, F. 234—235° (F. 242—243°); 4,6-Dimethoxy-, $C_{12}H_{14}O_4N_2S$, F. 177—178° (F. 240—241°); 4,6-Dimethoxy-5-äthyl-, $C_{14}H_{18}O_4N_2S$, F. 229—230° (F. 198—199°); 4,6-Dimethoxyäthoxy-, $C_{14}H_{18}O_4N_2S$, F. 160—161° (F. 166—168°); 4,6-Di-β-methoxyäthoxy-, $C_{16}H_{22}O_6N_2S$, F. 104° (F. 156—157°); 4-Äthoxyäthoxy-, $C_{15}H_{20}O_4N_2S$, F. 167—169° (F. 170—171°); 4-Äthoxyäthoxy-5-äthoxy-6-oxy-, $C_{15}H_{20}O_5N_2S$, F. 192—193° (F. 206—207°); 4,5-Diäthoxy-, $C_{14}H_{18}O_4N_2S$, F. 203,5—204,5° (F. 196—197°); 4,6-Diäthoxy-, $C_{14}H_{18}O_4N_2S$, F. 158 bis 159° (F. 222—223°); 4-Diäthoxyäthoxy-, $C_{15}H_{20}O_5N_2S$, F. 200—201° (F. 192°); 4-Diäthoxyäthoxy-6-methoxy-, $C_{16}H_{22}O_5N_2S$, F. 84—85° (F. 163—164°); 4,5,6-Triäthoxy-, $C_{16}H_{22}O_5N_2S$, F. 117—118° (F. 188—189°); 4-Äthylmercapto-, $C_{12}H_{14}O_2N_2S_2$, F. 263 bis 264° (F. 268—269°); 4,6-Diäthylmercapto-, $C_{14}H_{18}O_2N_2S_2$, F. 161—162° (F. 191—192°); 4,6-Bisdiäthylamino-, $C_{18}H_{28}O_2N_2S$, F. 178—179° (F. 197—198°), u. die Acetylverb. des 4-Diäthylamino-6-chlor-, $C_{14}H_{18}O_2N_2S_2Cl$, F. 221—222°. — Die pharmakol. Eig. der unter V beschriebenen Verbb. sind zum größten Teil bereits bekannt (vgl. VAN DYKE, TUPIKOVA, CHOW u. WALKER, J. Pharmacol. exp. Therapeut. 83, [1945.] 203). (J. Amer. chem. Soc. 69, 3072—78, Dez. 1947. New Brunswick, N. J., Squibb Inst. for Medical Res.)

NOUVEL 3252

R. B. Duff und E. G. V. Percival, Kohlenhydratschwefelsäureester. 4. Mitt. Bildung eines Derivates der 5,6-Anhydroglucose durch Hydrolyse eines Schwefelsäureesters. (3.

vgl. J. chem. Soc. [London] 1945. 119; 2. vgl. C. 1942. II. 1791.) Während bei der alkal. Hydrolyse des Ba-Salzes der Monoacetonglucose-6-schwefelsäure nur Monoacetonglucose u. 3.6-Anhydromonoacetonglucose erhalten worden waren, wurde nunmehr bei der Einw. von NaOCH₃ auf das Ba-Salz der 3-Methylmonoacetonglucose-6-schwefelsäure in Methanol bei 40° die 3-Methyl-5.6-anhydromonoacetonglucose isoliert, die bei weiterer Einw. von NaOCH₃ bei 90° 3.6-Dimethylmonoacetonglucose lieferte. Die Abspaltung des Schwefelsäurerestes erfolgt jedoch wesentlich langsamer als die der Toluolsulfogruppe aus der entsprechenden Tosylverbindung. 4.6-Benzyliden- α -methylglucosid gab mit ClSO₃H in Pyridin einen Schwefelsäureester, dessen Ba-Salz mit NaOCH₂ in Methanol 85% 4.6-Benzyliden- α -methylglucosid zurückerlieferte. Die Abspaltung der Schwefelsäure erfolgte hier also offenbar nicht über das Äthylenoxydderiv. als Zwischenprodukt. — Das Ba-Salz der 6-Methyl- β -methylgalaktosid-2-schwefelsäure wurde von NaOCH₃ bei 90° unter Dunkelfärbung u. Bldg. reduzierender Prodd. zersetzt. Vff. nehmen an, daß durch den Schwefelsäurerest in trans-Stellung zur glykosid. OCH₃-Gruppe diese gelockert u. auch durch Alkali verseifbar wird.

Versuche: 3-Methyl-1.2-monoacetonglucosuranose, C₁₀H₁₈O₆, Sirup, $n_D^{16} = 1,4740$, $[\alpha]_D^{18} = -54^\circ$ (Chlf.; c = 3,1); Ba-Salz der 3-Methyl-1.2-monoacetonglucosuranose-6-schwefelsäure, (C₁₀H₁₇O₆S)₂Ba, aus vorst. Verb. in Pyridin mit ClSO₃H in Chlf., aus Aceton mit PAe. $[\alpha]_D^{12} = -19^\circ$ (W.; c = 1,0). — 3-Methyl-1.2-monoacetonglucose, C₁₀H₁₈O₆, Sirup, $n_D^{15} = 1,4610$, $[\alpha]_D^{12} = -67^\circ$ (Chlf.; c = 4,0). — 3.6-Dimethyl-1.2-monoacetonglucosuranose, C₁₁H₂₀O₆, aus vorst. Verb. mit NaOCH₂ in Methanol 18 Stdn. bei 90°, Sirup, Kp._{0.01} 110–120°, $n_D^{14} = 1,4622$, $[\alpha]_D^{15} = -46,5^\circ$ (Chlf.; c = 4,5). — 3.6-Dimethylglucose, C₈H₁₆O₆, aus vorst. Verb. durch Hydrolyse mit 0,2nH₂SO₄, aus Essigester Krystalle, F. 115–116°, $[\alpha]_D^{15} = +61^\circ$ (W.; c = 0,8). — 6-Methyl-3.4-monoacetan- β -methylgalaktosid, C₁₁H₂₀O₆, aus Essigester + PAe. F. 72 bis 74°, $[\alpha]_D^{15} = +11^\circ$ (Chlf.; c = 1,4). Gab bei der Methylierung 2.6-Dimethyl-3.4-monoacetan- β -methylgalaktosid, F. 55–56°, $[\alpha]_D^{15} = +2^\circ$ (Chlf.; c = 1,0). Ba-Salz der 6-Methyl-3.4-monoacetan- β -methylgalaktosid-2-schwefelsäure, (C₁₁H₁₉O₆S)₂Ba, $[\alpha]_D^{15} = +10^\circ$ (W.; c = 1,0). — 6-Methyl- β -methylgalaktosid-2-schwefelsäures Ba, (C₈H₁₅O₆S)₂Ba, $[\alpha]_D^{15} = \pm 0^\circ$ (W.; c = 1). (J. chem. Soc. [London] 1947. 1675–78. Dez. Edinburgh, Univ.)

OHLE. 3400

Hans-Joachim Bielig, *Naturfarbstoffe*. 1. Mitt. Zusammenfassender Bericht deutscher Arbeiten der Jahre 1939–1946 über Carotinoide, Flavine, Pterine, Pyrrolfarbstoffe, Pyryliumfarbstoffe, Chinonfarbstoffe, Phenazinfarbstoffe, Curcumafarbstoffe, indigoide Farbstoffe, Azulene, Ommochrome u. a. weniger erforschte Naturfarbstoffe. (Naturforsch. Med. Dtschl. 1939–1946. 39. Teil I. 67–108. Nov. 1947. Heidelberg, KWI für medizin. Forschung.)

SCHICKE. 3600

Hans Fischer und Walter Siedel, *Naturfarbstoffe*. 2. Mitt. Pyrrolsynthesen und Gallenfarbstoffe. (1. vgl. vorst. Ref.) Übersicht über die in den Jahren 1939–1946 in Deutschland ausgeführten Arbeiten über Pyrrole, Pyromethene, Pyrroketone, Tripyrylmethen, Gallenfarbstoffe, Mesobiliviolin, Tripyrrene, Mesobilipurpurine u. den Mechanismus der GMELINSchen Rk., sowie über Mesobilifuscin u. Bilifuscin. (Naturforsch. Med. Dtschl. 1939–1946. 39. Teil I. 109–27. Nov. 1947. München, TH.)

SCHICKE. 3600

Hans Fischer † und Henning v. Dobeneck, *Naturfarbstoffe*. 3. Mitt. Porphyrinsynthesen, Pentidypent, Gallenfarbstoffbildung. (2. vgl. vorst. Ref.) Zusammenfassung der einschlägigen Arbeiten der Jahre 1939–1946 des FISCHERSchen Arbeitskreises. (Naturforsch. Med. Dtschl. 1939–1946. 39. Teil I. 129–39. München, TH.)

SCHICKE. 3600

Hans Fischer † und Martin Strell, *Naturfarbstoffe*. 4. Mitt. Chlorophyll. (3. vgl. vorst. Ref.) Sammelbericht der in den Jahren 1939–1946 von FISCHER u. Mitarbeitern durchgeführten Unterss. über die Feinstruktur des Chlorophylls, Rk. an exponierten Stellen, neue Porphyrine (Vinyl- u. Formylporphyrine), die Einführung von Substituenten in β -Stellung bei Chlorinen, Konst. u. opt. Eigg. (Purpurine, neue Ringsysteme an Chlorinen), über Chlorophyll b, Protochlorophyll u. Bacteriochlorophyll sowie über den Stand der Totalsynthese des Chlorophylls. (Naturforsch. Med. Dtschl. 1939–1946. 39. Teil I. 141–86. Nov. 1947. München, TH.)

SCHICKE. 3600

D₃. Makromolekulare Chemie.

Theodor Wagner-Jauregg, Herbert Arnold und Theo Lennartz, *Über Polymerisationsreaktionen von Dienen*. VI. Mitt. Dehydrierende Polymerisation des Isoprens mit Nickel-Clarit. (V. vgl. C. 1944. I. 988.) Isopren wird von Clarit nicht nur polymerisiert, sondern es findet auch eine intermol. Wasserstoffverschiebung statt. — Mit

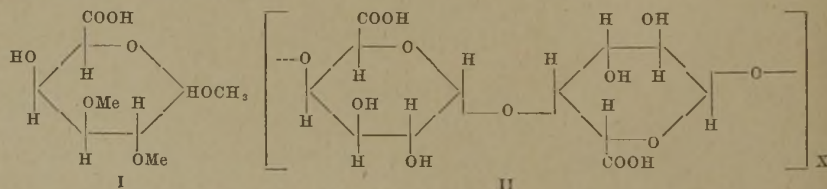
Nickel-Clarit entsteht aus Isopren u. aus dessen Dimerisationsprod. schon bei 185° ein Gemisch aus 2 Mol. p-Cymol u. 1 Mol. Menthan. Neben Wasserstoffverschiebung tritt auch Wanderung der Alkylreste ein u. in geringem Maße Cracking. Als Nebenprod. entstehen niedrigere Homologe (Cumol, Xylol, Toluol) bes. bei hoher Temperatur. Bei 360° beträgt die Menge des gebildeten Cymol-Menthan-Gemisches immer noch mehr als die Hälfte des eingesetzten Isoprens. (Chem. Ber. 80. 553—57. Dez. 1947. Frankfurt a. M., Georg-Speyer-Haus, Chem. Abtlg.)

LANTZSCH. 4030

P. E. Wack, R. L. Anthony und E. Guth, *Die elektrische Leitfähigkeit von GR-S- und Naturkautschukblöcken gefüllt mit Shawinigan und Schwarz R-40*. Herst. der Proben, mechan. Eigg., Meth. der Leitfähigkeitsmessung im Original. Es werden untersucht Proben mit 40—140 g Ruß auf 100 g Kautschuk (15—40 Vol.-%). Der Widerstand wird in Abhängigkeit von Zeit, Temp., Konz. u. Dehnung gemessen. 32 Diagramme im Original. Unabhängig von der Kohlenstoffsorte nimmt der Widerstand in Abhängigkeit von der Zeit zunächst stark ab u. nähert sich dann einem Grenzwert. Proben mit *Shawinigan* (I) haben bei 50° positive, solche mit Schwarz R-40 (II) negative Temp.-Koeff., zunehmend mit der Konz. an Füllstoff u. den Ausmaßen des Stückes. Bei niedriger Konz. gibt II in GR-S höhere Leitfähigkeiten als I. Bei hohen Konz. vermittelt I GR-S u. Naturkautschuk bessere Leitfähigkeit. Der Widerstand steigt mit der Dehnung bei allen II enthaltenden Proben; bei I-GR-S durchläuft er mit steigender Dehnung ein Maximum. Deutung durch Bldg. von Füllstoffketten; Ansteigen des Widerstandes durch therm. oder mechan. Zerstörung derselben. I hat größere Teilchen u. erhöhte Bindungsfestigkeit derselben in den Ketten, daher Unterschied von I u. II. (J. appl. Physics 18. 456—69. Mai 1947. Notre Dame, Ind., Univ.)

WIECHERT. 4030

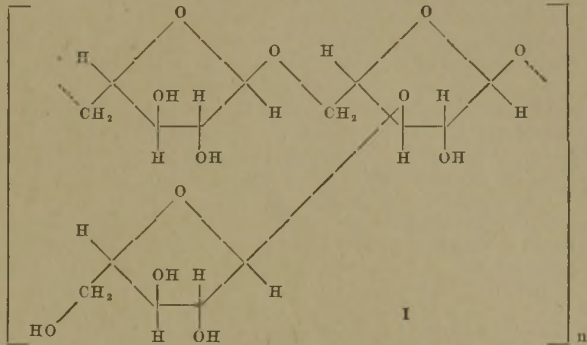
G. H. Beavan und J. K. N. Jones, *Pektinstoffe*. V. Mitt. *Die Molekularstruktur der Erdbeer- und Apfelpektinsäuren*. (IV. vgl. C. 1940. I. 2794.) Da die direkte Methylierung der Pektine große Schwierigkeiten bereitete, wurden die nach MORELL, BAUER u. LINK (C. 1936. I. 992) bereiteten Polygalakturonidester dem methylierenden Abbau unterworfen. Dabei entstand als Hauptprod. 2,3-Dimethylmethylgalakturonosid (I), dessen Konst. durch Umwandlung in 2,3-Dimethyl-d-schleimsäure u. U(+)-Dimethoxybernsteinsäure bewiesen wurde. Aus der großen Beständigkeit der Polygalakturonsäuren gegen verd. Mineralsäuren u. ihrer hohen Rechtsdrehung folgt im Zusammenhang mit den obigen Ergebnissen des Abbaus, daß sie in unverzweigten Ketten vom Typ II aufgebaut sein müssen, wobei die einzelnen Galakturonosidreste in α -Stellung verknüpft sind. Daraus folgt, daß die mit Polygalakturonsäuren in den Pektinen vergesellschafteten Arabane, die eine verzweigte Arabinosidkette enthalten (vgl. BEAVAN, HIRST u. JONES, C. 1940. I. 2749), nicht durch direkte CO₂-Abspaltung aus den Polygalakturoniden in der Pflanze entstanden sein können. Ferner können die Polygalakturonsäuren nicht durch direkte Oxydation der mit ihnen vergesellschafteten Galaktane gebildet worden sein, da in diesen die Galaktosereste durch β -glykosid. Bindungen miteinander verknüpft sind.



Versuche: Die Erdbeerpektinsäure mit einem Urnsäureanhydrid, von 84,0%, Pentosangeh. von 4,1% u. Galaktangeh. von 9,9% hatte $[\alpha]_D^{20} = +251^\circ$ (neutrale wss. Lsg.), der daraus bereitete Polygalakturonidester $[\alpha]_D^{20} = +234^\circ$ (W.; c = 1,2). Das durch wiederholte Methylierung nach der Thalliummeth. gewonnene Methylderiv. gab durch fraktionierte Fällung aus Chlf. mit Ae. etwa 50% eines in Ae. unlösl. Prod. mit 39,9% OCH₃ (berechnet für einen polymeren Dimethylgalakturonsäuremethylester 42,7% OCH₃) u. $[\alpha]_D^{20} = +144^\circ$ (Methanol; c = 0,66), das schwer hydrolysierbar war u. erst mit 3%ig. methanol. HCl bei 140° unter Druck in 24 Stdn. völlig aufgespalten wurde. 2,3-Dimethylmethyl-d-galakturonosidmethyl ester (Gemisch aus Furanosid u. Pyranosid), C₁₀H₁₆O₇, Sirup, Kp._{0,01} 150° (Bad), n_D¹⁸ = 1,4618, $[\alpha]_D^{21} = -38^\circ$ (W.; c = 3,0). Als 2. Fraktion wurde ein Prod. vom Kp._{0,01} 180° u. n_D¹⁹ = 1,4738 erhalten, das partiell kristallisierte, F. 211°. — 2,3-Dimethyl-d-galakturonsäure, C₈H₁₄O₇, Sirup, $[\alpha]_D^{20} = +63^\circ$ (W.; c = 1,11). — 2,3-Dimethyl-d-schleimsäure, C₈H₁₄O₈, Sirup, $[\alpha]_D^{21} = -20^\circ$ (Methanol; c = 0,99); Dimethylester, Sirup,

$n_D^{19} = 1,4688$ $[\alpha]_D^{20} = -5^{\circ}$ (Methanol; $c = 0,78$); *Methylester des 2.3-Dimethyl-d-schleimsäure-1.4-lactons*, $C_6H_{14}O_7$, Kp._{0.001} 160°, $n_D^{18} = 1,4658$, $[\alpha]_D^{20} = -40^{\circ}$ (W.); aus Ae. Krystalle, F. 77–78°, nach Trocknung im Vakuum F. 96°. Dieser gab bei der Oxydation mit Perjodat Glyoxylsäure u. Dimethoxybernsteinsäurehalbdehyd, der mit Bromwasser zur Dimethoxybernsteinsäure oxidiert wurde. — *Dimethylester der l(+)-Dimethoxybernsteinsäure*, $C_6H_{14}O_6$, Sirup, Kp._{0.001} 90–110° (Bad), $n_D^{21} = 1,4322$, $[\alpha]_D^{20} = +77^{\circ}$ (Methanol; $c = 2,46$); *Diamid*, F. 280° Zers., $[\alpha]_D^{20} = +96^{\circ}$ (W.; $c = 0,73$). — Der Polygalakturonidester aus Apfelpektin hatte $[\alpha]_D^{20} = +226^{\circ}$ (in neutraler wss. Lsg.), sein Methylierungsprod. $[\alpha]_D^{20} = +146^{\circ}$ (Methanol). Er gab dieselben Abbauprod. wie der Polygalakturonidester aus Erdbeerpektin. (J. chem. Soc. [London] 1947. 1218–21. Sept. 1947. Bristol u. Manchester, Univv.) OHLE. 4050

E. L. Hirst und J. K. N. Jones, *Pektinstoffe*. VI. Mitt. *Die Struktur des Arabans aus Arachis Hypogea*. (V. vgl. vorst. Ref.) Wie bereits früher gezeigt, geben alle aus Pektinstoffen isolierten Arabane beim methylierenden Abbau dieselben 3 Arabinosederiv. in fast äquimol. Menge; nämlich 2.3.5-Trimethyl-l-arabofuranose, 2.3-Dimethyl-l-arabinose u. eine Monomethyl-l-arabinose, die ursprünglich als 3-Methyl-l-arabinose angesehen worden war. Wie sich inzwischen herausgestellt hat, liegt jedoch nicht 3-, sondern 2-Methyl-l-arabinose vor. Daher wurde der Abbau des Arabans von Arachis Hypogea mit größeren Mengen wiederholt, die die reine 2-Methylarabinose lieferten u. ihre einwandfreie Identifizierung über kristallisierte Derivv. gestattete. Demgemäß dürfte die strukturelle Gruppe des Arabans nach Formel I gebaut sein, wobei die einzelnen Arabinosegruppen α -glykosid. miteinander verbunden sind. Außer I kommt noch eine 2. Struktur in Betracht, deren Hauptkette gänzlich aus 3fach substituierten Arabofurangruppen besteht, von denen jede eine aus 2 Arabinosegruppen bestehende Seitenkette trägt.



Versuche: Das methylierte Araban hatte $[\alpha]_D^{25} = -176^{\circ}$ bis -180° (Methanol; $c = 1,3-0,7$) u. 38,3–38,0% OCH_3 . Die Hydrolyse mit 1%ig. methanol. HCl (12 Stdn.) lieferte schließlich bei der Vakuumdest. 10 Fraktionen, von denen die 9. u. 10. aus fast reinem 2-Methylmethyl-l-arabinosid bestanden. $n_D^{20} = 1,4715$ u. 1,4745. — 2-Methyl-l-arabinosphenylhydrazon, F. 115°. — 2-Methyl-l-arabonsäureamid, $C_6H_{13}O_5N$, F. 130°, $[\alpha]_D = +51^{\circ}$ (W.; $c = 1,1$). — 3-Methyl-l-arabinose wurde unter den Hydrolysenprod. nicht gefunden. (J. chem. Soc. [London] 1947. 1221 bis 1225. Sept. 1947.) OHLE. 4050

E. L. Hirst, J. K. N. Jones und W. O. Walder, *Pektinstoffe*. VII. Mitt. *Die Konstitution des Galaktans von Lupinus albus*. (VI. vgl. vorst. Ref.) Aus den Samen der weißen Lupine läßt sich ein Pektin isolieren, das bes. reich an Galaktan ist, so daß es hier gelang, den größten Teil desselben fast frei von Uronsäure zu erhalten. Die Abtrennung des Arabans vom Galaktan gelang indessen nicht, wohl aber nach Methylierung des rohen Galaktan-Araban-Gemisches durch Extraktion desselben mit Ae. oder durch fraktionierte Fällung der Chlf.-Lsg. mit Petroläther. Das methylierte Galaktan hatte $[\alpha]_D^{20} = -12^{\circ}$ (CH_3OH), war sehr schwer hydrolysierbar u. gab hauptsächlich 2.3.6-Trimethylgalaktose sowie sehr wenig Tetramethyl-d-galaktopyranose. Daraus folgt, daß das Galaktan aus unverzweigten Ketten von Galaktopyranosegruppen aufgebaut ist, die durch β -glykosid. Bindungen miteinander verknüpft sind. Eine solche Kette besteht aus etwa 100 Galaktoseresten. — Aus dem nicht ganz rein erhaltenen methylierten Araban wurde beim Abbau nur 2.3.5-Trimethylmethyl-l-arabinosid erhalten, das aus den Endgruppen des Arabans hervorgegangen ist u. deren furoiden Bau beweist. Diese Befunde sind ein weiterer Beweis dafür, daß das Araban nicht durch direkte Oxydation u. Decarboxylierung aus dem Galaktan hervorgegangen sein kann. — Die Samen gaben 4% Pektin von $[\alpha]_D^{20} = +52^{\circ}$ (als Na-Salz in W.). Es lieferte 26,5% Furfurol, enthielt aber nur 8% Uronsäureanhydrid. Die Hauptmenge der Uronsäure wurde durch Fällung als Ca-Salz entfernt. Das resultierende Kohlenhydrat hatte dann $[\alpha]_D^{20} = +38^{\circ}$ (W.), enthielt 2% Uronsäureanhydrid u. gab 9,6% Furfurol.

Die methylierte Galaktanfraktion konnte in einen in CH_2J lösl. u. unlösl. Anteil zerlegt werden. Die beiden Fraktionen gaben jedoch die gleichen Hydrolysenprodd., dürften sich also nur durch die Kettenlänge unterscheiden. Die Hydrolyse wurde mit Eisessig + konz. HCl bei 100° durchgeführt. Die Aufarbeitung u. Identifizierung der Spaltstücke erfolgte in bekannter Weise. (J. chem. Soc. [London] 1947. 1225—29. Sept. 1947.)

OHLE. 4050

A. Douglas McLaren, *Photochemie der Proteine*. 2. Mitt. (1. vgl. C. 1949. I. 602.) Vf. hält die Messung der Quantenausbeute bei Belichtung von Proteinlsgg. mit ultraviolett Licht für eine geeignete Meth., um die Proteinstruktur zu bestimmen. Wichtig wäre es allerdings, Proteine benutzen zu können, deren Quantenausbeute bei Belichtung 0,1 oder mehr beträgt. Durch die Bestrahlung wird eine Denaturierung des Proteins bewirkt, dessen Umfang an dem Verlust der spezif. Wirksamkeit, z. B. von Fermentproteinen, zu messen ist. Eine zu geringe Quantenausbeute würde keine brauchbaren Werte liefern, da die Absorption möglicherweise durch chromophore, nicht funktionelle Gruppen im Proteinmol. bedingt sein kann. In einer Tabelle wurde die Quantenausbeute von Fermentproteinen unter Angabe der benutzten Substrate zum Nachw. der Denaturierung des Fermentproteins unter Angabe der Schriftumsstellen mitgeteilt (Chymotrypsin, Pepsin, Trypsin, Sojabohnentrypsininhibitor, Urease, Tabakmosaikvirus). (J. Polymer Sci. 2. 447—48. Aug. 1947. Brooklyn, N. Y., Polytechnic Inst., Inst. of Polymer Res.)

HANSON. 4070

Fernand Pasquier, *Die Autokatalyse der Proteine*. Sie wird von JORDAN auf Quantenresonanz zurückgeführt (vgl. Naturwiss. 32. [1944.] 20), von FREKSA dagegen auf stat. Dipolmomente. Auf Grund mathemat. Ableitungen gelangt der Vf. zur Bestätigung der Theorie von JORDAN. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 224. 1070 bis 1071. 9/4. 1947.)

KALIX. 4070

Henry B. Bull, *Gespreitete monomolekulare Schichten von Eiweiß*. Zusammenfassender Bericht über Theorie u. Technik der Spreitung sowie über die physikal. u. chem. Eigg. von Proteinfilmern. (Advances Protein Chem. 3. 95—121. 1947. Chicago, Ill., Northwestern Univ., Med. School, Dep. of Chem.)

HELLMANN. 4070

Theodor Bücher, *Zum Gültigkeitsbereich der Rayleighschen Gleichung (Molekulargewichte aus der Lichtstreuung von Linearkolloiden)*. Zur Prüfung der Zuverlässigkeit der Mol.-Gew.-Best. auf Grund der Lichtstreuung wurden die Lsgg. des Kugelproteins *Edestin* u. der Polymerisationskoll. *Polystyrol* u. *Polyvinylpyrrolidon* mit monochromat. Licht durchstrahlt u. die Lichtstreuung mit derjenigen eines Glasstandards verglichen. Dabei ergab sich, daß man bei sonstiger Erfüllung der Bedingungen für die RAYLEIGHsche Gleichung diese Gleichung auch bei Stoffen mit einer von der Kugelform stark abweichenden Gestalt anwenden darf. Die Werte sind zwar sehr von der Konz. abhängig, jedoch ist eine Extrapolation durchführbar. (Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] 1. 477—82. Dez. 1947. Liebenberg, KWI für Zellphysiol.)

HENTSCHEL. 4070

W. N. Orechowitsch und **A. A. Tusstanowski**, *Gewinnung trockener Krystalle reinen Eiweißes*. Es gelang die Darst. eines neuen *Eiweißes* (I) aus der Haut in kryst. Form. Es ist lösl. in angesäuertem W. u. unlösl. in neutralem oder schwach alkal. Milieu, wird durch Lsgg. von Neutralsalzen, A., Aceton usw. ausgefällt u. enthält fast keine Aminosäuren. N 16,1%; C 50,9%; H 7,23%. I wird durch Gewebsproteinasen (Kathepsin, Papain) gut hydrolysiert u. durch Pepsin u. Trypsin bedeutend schlechter gespalten. Nach totaler Entfernung der Salze u. Austrocknung mit A. u. A.-Ae. erhielt man ein amorphes Pulver. Trocknung bei Zimmertemp. ergab eine hornartige Masse. Krystalle von I erhielten Vff. wie folgt: Eine Suspension von I in dest. W. wurde durch einen kräftigen Strahl trockner Luft (25—30°) zerstäubt, trocknete rasch u. konnte als weißes Krystallpulver gewonnen werden. Noch einfacher erhält man trockene Krystalle, wenn man eine Suspension in 0,5—1% g. NaCl-Lsg. herstellt. Für 5—6 g feuchter Krystalle (400—500 mg trockner) benötigt man 10—15 cm³ der NaCl-Lösung. Nach Trocknung des Materials kommen auf je 100 g der Trockenkrystalle 10 mg NaCl, das mit dest. W. leicht wegwaschbar ist. (Бюллетень Экспериментальной Биологии и Медицины [Bull. exp. Biol. Medizin] 23. 197—98. 1947. Moskau, Inst. für biol. med. Chem. der Akad. der med. Wiss. der UdSSR, Labor. für Eiweißchem.)

RENTZ. 4070

D. Coleman und **F. O. Howitt**, *Untersuchungen über Proteine der Seide*. I. Mitt. *Eigenschaften und Konstitution von Fibroin*. Die Umwandlung von Fibroin in eine wasserlösliche Form und deren Verhalten gegenüber der Ersecheinung der Denaturierung. Auszug aus der vollständigen, in C. 1948. I. 1214 referierten Arbeit. (Proc. Roy. Soc. [London] Ser. B. 134. 544—45. 30/9. 1947. Manchester, Shirley-Inst., British Cotton Res. Ass.)

ANDERS. 4070

E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

E₁. Allgemeine Biologie und Biochemie.

M. K. Subramaniam, *Studien über die Cytologie der Hefen*. II. Mitt. *Induktion von Polyploidie und Heterochromatin*. (I. vgl. Proc. nat. Inst. Sci. India 12. [1946.] 143.) Wachsende Hefezellen wurden mit Acenaphthen behandelt. An Hand von Zeichnungen werden die Veränderungen der Chromosomen gezeigt. Diese haben eine chromophile Rinde u. ein chromophobes Inneres. Das letztere entspricht vielleicht dem Heterochromatin der höheren Pflanzen. (Proc. nat. Inst. Sci. India 13. 129—39. März 1947. Bangalore, Indian Inst. of Sci.) HESSE. 4101

Alberto Pirovano, *Über den Einfluß einer beginnenden Heterose des Mais*. Durch Einw. eines magnet. Feldes konnte bei Mais (Riesen-Golden Dent) eine ausgesprochene Zwergwüchsigkeit erzeugt werden, welche von der sechsten Generation konstant wurde. Es zeigten sich eine extreme Blattdeformation u. abnorme Ährenbildung. In der Kornfarbe zeigte sich eine völlige Umkehrung von (75%) Violett u. 25 Gelb zu 75 Gelb u. 25 Violett. Die cytolog. Unters. zeigte Auftreten von anomalen Chromosomen. (Ann. Speriment. agrar. [N. S.] 1. 17—25. 1947. Rom, Inst. di Frutticoltura.) GRIMME. 4101

B. L. Asstaurov, *Direkter Beweis für die Kernnatur des biologischen Effektes der Röntgenstrahlen und für die Unabhängigkeit des Endzustandes von der primären Alteration des Cytoplasmas*. Bestrahlung der Eizelle der weiblichen Seidenraup $\text{\textcircled{a}}$ zeigte keine Wrkg. auf das Wachstum, wenn der bestrahlte Kern entfernt wurde u. durch einen intakten, nicht bestrahlten, männlichen Zellkern ersetzt wurde. Diese neue Zelle (bestrahltes weibliches Cytoplasma u. unbestrahlter männlicher Kern) entwickelte sich nach Befruchtung mit nichtbestrahltem Sperm $\text{\textcircled{a}}$ normal. Der biol. Effekt der Röntgenstrahlen ist also durch Kernalteration bedingt: das bestrahlte Cytoplasma entfaltet keine biol. Wirkung. (Журнал Общей Биологии [J. gen. Biol.] 8. 421—41. Nov./Dez. 1947. Inst. für Cytologie, Histologie u. Embryologie der Akad. der Wiss. der UdSSR.) STELER. 4102

Otto Warburg, *Photochemische Dissoziation des Kohlenoxydhämoglobins*. Es wurde die photochem. Ausbeute φ (= Mol. gespalten/Lichtquanten absorbiert) der photochem. Spaltung des CO-Hämoglobins bestimmt. Nach zwei unabhängigen Methoden (manometr. u. opt.), deren Methodik beschrieben wird, wurde zunächst die photochem. Spaltung des CO-Hämopyridins untersucht u. gefunden, daß $\varphi = 1$ ist. Die Anwendung der manometr. Meth. zur Messung der photochem. Spaltung des CO-Hämoglobins war möglich, als Methylcarbylamin, $\text{CH}_3\text{N} = \text{C}$, als Abfangmittel für das freie Hämoglobin benutzt wurde, das mit diesem reversibel reagiert, wobei sich ebenso stabile Gleichgewichte einstellen, wie mit O_2 oder CO. Bei der für die Spaltung des CO-Hämopyridins angewandten Versuchsanordnung wurde so bei der Spaltung mit der gelben Hg-Linie 578 μ $\varphi = 0.25$ gefunden, d. h. von dem CO-Hämoglobin müssen 4 Lichtquanten absorbiert werden, damit 1 Mol. CO von dem Hämoglobin abgespalten wird. Der gleiche Wert wurde von BÜCHER u. NEGELEIN (Biochem. Z. 214. [1929.] 47) nach der opt. Meth. mit O_2 als Abfangmittel gefunden. Nach ADAIR (J. biol. Chemistry 63. [1925.] 493) ist nun Hämoglobin keine einfache, sondern eine 4fach polymerisierte Hämverbindung, so daß der Quantenbedarf mit dem Polymerisationsgrad in Zusammenhang zu stehen scheint, was durch die Arbeiten von BÜCHER u. NEGELEIN (vgl. C. 1942. I. 216, 1486; 1942. II. 1361) am CO-Hämoglobin u. CO-Myoglobin bewiesen wurde. Auch bei der Bildung von Zucker aus dem CO_2 der Luft in belichteten grünen Pflanzenzellen werden 4 Lichtquanten pro Mol. CO_2 verbraucht, so daß zu untersuchen wäre, ob das Chlorophyll in der lebenden Pflanzenzelle nicht als 4fach polymerisiertes Chlorophyll vorliegt. (Naturforsch. Med. Dtschl. 1939—1946. 39. Teil I. 187—200. Nov. 1947. Berlin-Dahlem, KWI für Zellphysiol.) SCHICKE. 4102

Karl Höfler, *Was lehrt die Fluoreszenzmikroskopie von der Plasmapermeabilität und Stoffspeicherung?* Seit Einführung der Fluorochromierung kann die Fluoreszenzmikroskopie auch in den Dienst zellphysiol. Unters. gestellt werden, da die geringen Konz. der benötigten Farbstoffe lebensunschädlich sind. Vf. geht zunächst auf die Versuchsergebnisse von STRÜGGER ein (vgl. C. 1941. I. 1304), der vor allem Innenepidermiszellen von *Allium cepa* studierte unter Anwendung des bas. Farbstoffes Acridinorange (I). Alle experimentellen Befunde wurden an diesem Material bestätigt gefunden, nur die theoret. Interpretation mußte geändert werden. Die Verss. wurden in Anlehnung an STRÜGGER mit abgestuften pH -Reihen durchgeführt, wobei alle wichtigen Zellbestandteile spezif. angefärbt wurden. Als weitere Versuchsobjekte dienten Epidermen der Blattunterseite verschied. heimischer Orchideen. Die Fluorochromierung mit I er-

laubt die Unterscheidung zwischen „vollen“ u. „leeren“ Zellsäften. In einem leeren Zellsaft werden nur die roten Farbstoffionen gespeichert (z. B. *Allium cepa* u. *Orchis maculata*), während man einen vollen Zellsaft an der gelbgrünen Fluorochromierung erkennt, denn hierbei geht I mit den Inhaltsstoffen der Vakuole eine chem. Bindung ein (z. B. *Plantanthera*). Diese These wird gestützt durch die NH_3 -Probe. Die gefärbten Schnitte wurden mit $n_{/200} - n_{/500} \text{NH}_3$ -Lsgg. behandelt. Da NH_3 leicht durch das Plasma endosmiert, kann man auf diese Weise den Zellsaft alkalisieren. Damit werden die I-Ionen in permeierfähige Moll. verwandelt, u. nach 3 Min. ist die Vakuole entfärbt. Der chem. an den Zellsaft gebundene Farbstoff bleibt unbeeinflusst. Zur Deutung der pH -Abhängigkeit der Vakuolen-Fluorochromierung kann bis jetzt nur eine Arbeitshypothese herangezogen werden. In der Zellwand-, Plasma- u. Kernfärbung gelangte Vf. nicht zu wesentlich neuen Anschauungen. Vergleichende Unterss. wurden mit Neutralrot als bas. Helffeldfarbstoff durchgeführt. (Mikroskopie [Wien] 2. 13—29. 1947.) U. JAHN. 4150

M. Je. Lobaschew und L. A. Korenewitsch, *Untersuchung der substantiellen Adaptation mit der Methode der Vitalfärbung*. Unter „substantieller Adaptation“ verstehen Vf. die Fähigkeit der lebenden Substanz der Zellen, sich an Faktoren zu gewöhnen, die monoton oder rhythm. auf sie einwirken. Unter verschied. Bedingungen wird an Kaulquappen u. an der Muskulatur sowie an der Haut ausgewachsener Frösche die Adsorption von Neutralrot (I) quantitativ verfolgt. Als das lebende Gewebe schädigender Faktor werden hohe Temp. (20—34°) verwendet. Wenn die Adsorption von I im Gewebe nach Einw. hoher Temp. abgenommen hat, wird gefolgert, daß das lebende Gewebe der Versuchstiere eine größere Widerstandsfähigkeit gegen die Einw. hoher Temp. gewonnen hat. Die Abnahme oder die Vergrößerung der Adsorption von I wird bestimmt durch Extraktion der getrockneten Gewebe mit angesäuertem A. u. stufenphotometr. Messung des Extraktes unter quantitativen Bedingungen. 30 Min. nach Einw. hoher Temp. kann eine Schädigung der Gewebe nachgewiesen werden, wobei die rhythm. Einw. der Temp. weniger schädlich ist als die monotone. 12 Stdn. nach der Einw. der Temp. beobachtet man eine Erhöhung der Widerstandsfähigkeit der Gewebe, während 24 Stdn. später prakt. keine Unterschiede gegenüber dem Gewebe von Kontrolltieren zu beobachten sind. Die Ergebnisse waren gleichartig bei Kaulquappen u. den Geweben der ausgewachsenen Frösche. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 57. 967—70. 21/9. 1947. Leningrad, Staatl. Univ., Biol. Inst.) KUTSCHER. 4150

E₂. Enzymologie. Gärung.

R. Dennell, *Studium einer Insektencuticula: die Bildung des Pupariums von Sarkophaga falculata Pand. (Diptera)*. Vf. beschreibt die strukturellen u. chem. Veränderungen der Cuticula von *Sarkophaga falculata* bei der Verpuppung. Durch das Freiwerden des Verpuppungshormons werden die Puppenkontraktion u. die Bldg. der harten u. dunklen Cuticula des Pupariums ausgelöst, zwei voneinander unabhängige Vorgänge. Das Dunkeln u. Verhärten der Exocuticula (= äußere Endocuticula der Larve) u. der inneren Epicuticula beruhen nach PRYOR auf der Oxydation eines im Blut erzeugten Phenols durch eine *Polyphenoloxydase*, die vor der Verpuppung in der inneren Epicuticula in größerer Menge vorhanden ist. Die Anwesenheit eines o-Dioxybenzols im jungen Puparium wurde durch die FeCl_3 -Rk. nachgewiesen. In der weißen Puppe u. im bereits gehärteten Puparium konnte kein Phenol gefunden werden; ebenso gibt die nicht dunkelnde innere Endocuticula niemals eine positive FeCl_3 -Rk. 1%ig. Brenzcatechin- oder Benzochinonlsg. ruft an Cuticulaschnitten reifer Larven ähnlich wie beim natürlichen Vorgang eine Bräunung hervor, im Gegensatz zu anderen Oxybenzolen. Wie Färbeverss. zeigen, ist die innere Epicuticula eine Zone mit hohem Oxydationspotential. Dagegen ist die innere Endocuticula befähigt, Redd. auszuführen, eine Eig., die durch kurzes Kochen mit n-HCl oder durch Trocknen u. Wiederanfeuchten der Cuticula verlorengeht. Durch NADI-Reagens konnte nachgewiesen werden, daß die Polyphenoloxydase in den Epidermiszellen der jungen Larve gebildet wird u. danach in die Epicuticula wandert. Das Optimum der Oxydaseaktivität liegt bei pH 6—7 mit Brenzcatechin als Substrat. In der inneren Epidermis konnte Chinon nachgewiesen werden, das durch seine Vereinigung mit den Proteinen der Cuticula die Puppenkontraktion hervorruft, die von einer Wasserverarmung der Cuticula begleitet ist. Das Blutphenol wird durch enzymat. Oxydation von Tyrosin gebildet. Die *Tyrosinase* wird in den Öncytoiden gebildet, deren Zahl kurz vor der Larvenreife am größten ist. Tyrosin- u. Tyrosinasegeh. des Blutes steigen bis zur beginnenden Verpuppung ständig an, doch wird die Tyrosinasewirksamkeit wahrscheinlich durch eine *Dehydrogenase* bis

zur Verpuppung inhibiert. Durch Chemikalien, die allg. die Dehydrogenaseaktivität hemmen, kann eine vorzeitige Bräunung der Cuticula erreicht werden, z. B. durch Methanol, Chlf., Aceton, Äthyl- u. Benzylalkohol, HgCl₂ usw. Wie colorimetr. u. potentiometr. Messungen zeigen, geht parallel mit der Erhöhung des Tyrosin-Tyrosinase-Geh. des Blutes ein Absinken des Oxydations-Reduktions-Potentials von +0,300 auf +0,126 V, das mit Freiwerden des Pupationshormones auf ca. +0,328 ansteigt u. so die Tyrosinaseaktivität hervorruft. Nach vollendeter Verpuppung zeigt das Blut ein Potential zwischen 0,240 u. 0,250 V. (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. B 134. 79—110. 7/1. 1947. London, Imp. Coll. of Sci. and Technol.) SCHÖBERL. 4210

E₃. Mikrobiologie. Bakteriologie. Immunologie.

Johanna C. Sobels, *Isolierung und Kultivierung des Plasmodiums von Licea flexuosa Pers.* 1939 zeigte COHEN (Bot. Gaz. 101. [1939.] 243), daß man Plasmodien von Myxomyceten in vitro züchten kann. Vt gelang es, das Plasmodium von *Licea flexuosa* zu isolieren u. auf verschied. Milieu zu züchten, u. zwar auf Extrakten von *Torulopsis Laurentii*, alkoh. Extrakt von Bäckerhefe, Lsgg. von Pepton MERCK oder Bactopepton DIFCO u. sogar *Asparagin-Trehalose*. Beim Pepton MERCK betrug die optimale Konz. 0,1—0,2%, ein gleichzeitiger Zusatz von Hefeauszügen besserte das Ergebnis nicht. Das Wachstum in dem rein synthet. Milieu *Asparagin-Trehalose* war ausgezeichnet (39 Tage) u. kaum geringer als bei zusätzlicher Zufuhr von Hefeextrakt. (Proc., Kon. nederl. Akad. Wetensch. 50. 521—26. 1947. Paris.) ERXLIEBEN. 4310

R. Seigneurin, *Kulturen, die durch Sulfamidzufuhr gehemmt werden. Einfluß des Alters der verimpften Keime.* Bei einer Sulfamid-Konz. von 0,33% wachsen 48 Stdn. alte Keime von *Proteus X 19* 1½—2mal so langsam wie nur 3 Stdn. alte Keime, so daß man von einer besonderen Widerstandskraft der jungen Stämme gegen Sulfamide sprechen muß. Andererseits zeigen Verss. mit 3, 6 u. 48 Stdn. alten Keimen u. mit wiederholten Passagen, daß es von den Versuchsbedingungen abhängt, ob die Sulfamide baktericid oder bakteriostat. oder überhaupt nicht wirken. Die Sulfamidhemmung der Kulturen scheint einer Virulenzabschwächung gleich zu kommen u. macht einen kurz andauernden vorübergehenden Eindruck, im Gegensatz z. B. zur stat., andauernden Hitzeschädigung (Ann. Inst. Pasteur 73. 1178—85. Dez. 1947. Grenoble, Labor. des Hôpitaux.)

KLINGMÜLLER. 4320

M. Moureau und L. Mollaret, *Antagonistische Wirkung in vitro von Filtraten der Kulturen des Bacillus Döderlein auf einige Bakterien.* Filtrate aus DÖDERLEIN-Bacillenkulturen haben in vitro auf mehrere pathogene Keime eine antagonist. Wirkung. Es wurde mit 4 verschied. auf Zuckerbouillon kultivierten Stämmen (p_H 5,5) gearbeitet, u. die Filtrate bzw. Lysate wurden über CHAMBERLAND-Kerzen L3 filtriert, wobei Filtrate mit p_H 5,4—5,5 erhalten wurden. Bei diesem p_H werden *Staphylococcus aureus*, *Colibacillus* u. *Enterococcus* in ihrem Wachstum nicht verzögert, während Streptokokken zunächst sehr empfindlich sind, aber allmählich eine Adaptation zeigen. Die verwendeten Keime wurden während 48 Stdn. auf Glucosebouillon gezüchtet. Bakteriostat. Wrkg.: *Staphylococcus aureus*, *Colibacillus*, *Enterococcus* u. *Streptococcus* zeigen in reinen DÖDERLEIN-Filtraten keine Entwicklung. Noch bei einer Filtratverdünnung 1:2 verzögert sich die Entw. der auf 1:100 verd. Kulturen um 24 Stdn., während die Kontrollen in 15 Stdn. zur Entw. gelangen. Filtrat 2 war noch in Verdünnungen von 1:5 wirksam, das Filtrat-Lysat war weniger wirksam. — Bakteriolyt. Wrkg.: die Kulturen der pathogenen Keime wurden bis zu Verdünnungen von 1:100 nach Zugabe von DÖDERLEIN-Filtraten im Brutofen belassen u. dabei eine bakteriolyt. Wrkg. mkr. u. färber. nachgewiesen. Bei *Streptococcus* war die lyt. Wrkg. sehr ausgesprochen. Die Aktivität der Kulturfiltrate ist abhängig von der Länge der DÖDERLEIN-Bacillen u. ihrer Vitalität. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 897—98. Sept. 1947.)

LANGHECKER. 4320

B. A. Ljanda-Geller und A. W. Markowitsch, *Einfluß der Stickstoff- und Kohlenhydratnahrung des Penicillium crustosum auf die Bildung von Penicillin.* In Abhängigkeit vom N- u. Zuckergeh. der Nährböden änderte sich auch die Aktivität des sich bildenden Penicillins (I). Bei Fehlen von N-Quellen bildete sich überhaupt kein I. Bei Fehlen von Kohlenhydraten (aber Vorhandensein von N-Quellen) entstand ein sehr schwaches I. Ersatz der Saccharose durch Dextrin bei Vorhandensein von Nitraten als N-Quelle wirkte sich sehr günstig aus. Je intensiver der N der Nährböden ausgenutzt wurde, um so aktiver war das I, folglich muß die Bldg. desselben an den N-Stoffwechsel (Prozeß der Synth. von Eiweiß u. anderer N-haltiger organ. Substanzen) gebunden sein. Nach Ersatz der verbrauchten Nährböden durch frische ist für 1 g des sich bildenden Mycels viel mehr N erforderlich als beim ersten Wachstum, u. die Aktivität des Peni-

collins ist um die Hälfte geringer. Es wird angenommen, daß I als Nebenprod. der Eiweißsynth. des Pilzes entsteht, wofür die Polypeptidstruktur des Stoffes spricht. Vielleicht werden in Form von I anomale Aminosäuren (d-Cystein usw.) eliminiert. (Микробиология [Microbiol.] 16. 105—11, 1947. Leningrad, Vaccine- u. Seruminst.)

RENTZ. 4340

Charles Rivière, Maurice Thely und Gabriel Gautron, Beitrag zur Untersuchung der aus *Clitocybe candida* extrahierten antibiotischen Prinzipien (*Clitocybin*). Auf einem leberautolysathaltigen Karottennährboden gezüchtete *Clitocybe candida* enthält im Mycel nur wenig ins Kulturmedium diffundierendes „*Clitocybin*“, das in Verdünnungen teils bis zu 1: 800 000 das Wachstum folgender Keime hemmt: *Staph. aureus*, *Strept. pyogenes*, *B. anthracis*, *Eberthella typhosa*, *Salm. paratyphi*, *S. schottmuelleri*, *E. coli*, *Pasteurella avicola*, *Malleomyces mallei*, *Brucella abortus*, *Mycobact. tuberc. var. bovis*. — 90% der antibiot. Aktivität kommen einer Globulinfraktion zu, die aus 2-monatigen, im Vakuum getrockneten Mycelien nach Vorbehandlung mit PAe., Ae. u. A. mit W. (pH 6) extrahiert u. durch fraktionierte Salzfallung u. Dialyse gereinigt werden kann. Das Rohprod. besitzt eine Aktivität von 2000 O. E./g. — Die restlichen 10% der antibiot. Wirksamkeit sind aus dem Trockenmycel mit W., aus diesem, nach Konzentrierung durch Ausfrieren, unter Zusatz von W.-freiem Na₂SO₄ im Überschuß, mit Ae. extrahierbar. Der Ae.-Rückstand ergibt in W. eine farblose Lsg. mit 7000 O. E./g Trockensubstanz. Die zweite Substanz ist auch in der Kälte sehr instabil, ihr Verteilungsgleichgewicht liegt weitgehend auf der wss. Seite, sofern kein Überschuß an Mineralsalzen vorhanden ist. Es wird vermutet, daß in dem zweiten akt. Prinzip eine sehr leicht hydrolysable heterosid. Gruppierung vorliegt. Die Möglichkeit, daß die originale Aktivität nur einem einzigen Prinzip zukommt, ist nicht auszuschließen. — Ein wesentlicher Teil der Gesamttoxizität der umeinen Präp. ist den akt. Substanzen selbst zuzuschreiben, da dieser zusammen mit deren Aktivität (z. B. beim Erhitzen) verschwindet. Diese Toxizität verhinderte bisher eine wirksame Prüfung in vivo, wenn auch hier gegen Virus arthrosus ein gewisser Erfolg feststellbar war. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 857—60. Okt./Dez. 1947.)

GIBIAN. 4340

Charles Rivière, Maurice Thely und Gabriel Gautron, Untersuchung des *Clitocybins*. Kommt die antibiotische Wirksamkeit der Cyanwasserstoffsäure zu? Entgegen einem Einwand von LOCQUIN (C. 1948. II. 407) wird nachgewiesen, daß die Aktivität (u. auch die Toxizität) von *Clitocybin* (I) unabhängig von der Konz. des (in *Clitocybe* vorkommenden) HCN ist u. auch vorhanden ist unter Bedingungen, wo aller HCN beseitigt sein muß (pH 4, Vakuum). HCN kann also auch nicht teilweise für die biol. Aktivität des I verantwortlich sein. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 861—63. Okt./Dez. 1947.)

GIBIAN. 4340

P. W. Brian, P. J. Curtis und H. G. Hemming, Glutinosin, ein fungistatisches Stoffwechselfprodukt des Schimmelpilzes *Metarrhizium glutinosum* S. Pope. Der Cellulose abbauende Schimmelpilz *Metarrhizium glutinosum* scheidet in die Kulturfl. eine für andere Pilze tox. Substanz, das *Glutinosin*, C₄₈H₆₀O₁₆ (I), ab. Die Toxizität der Kulturfl. u. der Anreicherungen gegenüber Pilzen wurde an *Botrytis allii* Munn. (vgl. BRIAN u. HEMMING, Ann. Appl. Biol. 32. [1945.] 214), gegenüber Bakterien nach üblichen Verdünnungsmethoden bestimmt. Die zur Erzielung bester Ausbeuten an I geeignete Zus. wurde sehr eingehend studiert. Als N-Quelle verwendetes anorgan. Nitrat steigert das Wachstum beträchtlich, jedoch nicht die I-Ausbeute. Anorgan. NH₄ ist wirkungslos für Wachstum u. I-Produktion, Pepton u. NH₄-Salze einfacher aliphat. Säuren fördern die I-Ausbeute sehr. Besondere Steigerung der I-Ausbeute wird durch Zusatz von aliphat. Dicarbonsäuren wie Weinsäure, Äpfelsäure, Bernsteinsäure, Malonsäure u. Oxalsäure in Mengen von 0,5—1% zur (NH₄)₂SO₄ enthaltenden Kulturfl. erzielt, aber auch Citronensäure, Essigsäure bei pH 6,5 (bei pH 4,0 tox.!), Glykolsäure, Glykokoll, d,l-Asparaginsäure u. l-Glutaminsäure zeigen fördernden Einfluß. Propionsäure u. d,l-Alanin förderten nicht, Brenztraubensäure war bei Konz. von 1% stark giftig, ergab aber bei Konz. von 0,25% wirksamere Kulturfiltrate als die Kontrollen. Benzoesäure u. Salicylsäure wirkten tox., Meconsäure war ohne Einfluß. Andere C-Quellen wie Poly-, Di- u. Monosaccharide sowie Glycerin bewirken ohne Äpfelsäure kein gutes Wachstum, wohl aber mit dieser; ähnliches gilt für Aceton u. Äthanol. Die Erklärungsmöglichkeiten für die Stoffwechselfeigentlichkeit von M. glutinosum werden eingehend diskutiert. In kürzeren Abschnitten werden das Wirkstoffbedürfnis von M. glutinosum, die Bedeutung der N-Darbietungsform, die Einfl. von Zusatzstoffen auf den zeitlichen pH-Verlauf u. die Typen des N-Stoffwechsels der Pilze behandelt. — Die Gewinnung des I aus den Kulturfiltraten erfolgt am besten durch Adsorption an Aktivkohle, Extraktion der Aktivkohle mit heißem Bzl. u. Krystalli-

sation aus A.; jedoch führt auch Extraktion mit Bzl., Pae., Ae. u. n-Butanol zu hohen (>90%) Ausbeuten, mit Chlf. u. Cyclohexan zu mittleren (50—75% der ursprünglichen Aktivität). Die Ausbeuten betragen optimal ca. 100—125 mg/l Kulturfiltrat. I ist in wss. Leg. relativ lange beständig. Die I-Toxizität für eine größere Anzahl von Phycomyceten, Ascomyceten, Basidiomyceten u. Fungi imperfecti wird in Tabellenform angegeben; Mucor mucedo z. B. wird von 5 γ /cm³ vollständig, Trichoderma viride von 100 γ /cm³ garnicht gehemmt. Eine Toxizität war für 10 verschied. Bakterienarten nicht festzustellen. — Während I selbst für den Menschen harmlos ist, verursacht ein anderes, I begleitendes Stoffwechselprod. von M. glutinosum schwere Entzündungserscheinungen auf der Haut. (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. B 135, 106—31. 16/12. 1947. Welwyn, Herts., Imperial Chem. Ind., Butterwich Res. Labor.) OFFE. 4340

I. A. Schuchz und P. W. Rutstein, *Vergleichende Wirksamkeit der bakteriologischen und Präcipital-Methoden zur Identifizierung der Erreger von Fleischvergiftungen*. Nach Vff. empfiehlt sich die schnelle u. einfache Präcipitatmeth. (I) nach STEIMAN bei Fleischunters. bei tox. Infektionen. Die Meth. nach BLUMENTHAL führte dagegen zu keinen befriedigenden Resultaten. Divergieren die Resultate von I u. einer baktericid. Meth., so ist I als die empfindlichere Meth. zu bevorzugen. (Гигиена и Санитария [Hyg. u. Sanitätswes.] 12. Nr. 9. 33—35. Sept. 1947. Turkmen. Inst. für Epidemiol. u. Mikrobiol.) ULMANN. 4360

E₄. Pflanzenchemie und -physiologie.

Jean Augier, *Der Glucidgehalt der Rhodophyceen*. Von den Rotalgen enthalten die meisten Ceramialen, Gigartinales u. Kryptonemialen Na-Mannoglycerat, am meisten die Ceramialen; die Menge ist bei allen jahreszeitlichen Schwankungen unterworfen. Ausnahmen bilden lediglich *Nemalion multifidum* J. Ag., in der Floridosid nachgewiesen werden konnte, u. *Bangia fuscopurpurea*, sowie *Porphyra umbilicatis*, die beide ein dem Floridosid ähnliches Galaktosid enthalten. (C. R. hebdom. Séances Acad. S. i. 224, 1654 bis 1656. 9/6. 1947.) KALIX. 4420

Mario Stanganelli, *Chemische Zusammensetzung der Samen von Orobanche speciosa DC.* (= *O. crenata* Forsk.). *Orobanche speciosa* DC. ist ein Parasit auf Pferdebohnen. Die Samen werden makroskop. u. mkr. beschrieben u. chem. analysiert. Durch Ae. konnten 24% orangegelbes Öl mit folgenden Kennzahlen extrahiert werden: SZ. 17,28. VZ. 204,5, relative JZ. 102,1, A.Z. 75,8, unlösl. Fettsäu. in 54,5%, Unverseifbares 1,55%, n_D²⁵ = 1,4715. (Ann. Speriment. agrar. [N. S.] 1. 97—114. 1947. Catania, Staz. sperim. di Granicoltura.) GRIMME. 4420

L. I. Ssergejew, *Die Bedeutung der Schewyrewschen Methode für die Physiologie der Pflanzen*. Vff. stellt fest, daß durch die „Nährrohr“-Meth. von SCHEWYREW beträchtliche Mengen verschied. Legg. in die meisten Holzgewächse eingeführt werden können. Durch diese Meth. können vielleicht viele Fragen der Physiologie der Holzgewächse aufgeklärt werden, z. B. der Mineralstoffwechsel (bes. der „Mikroelemente“), der Wasserhaushalt, die Stimulierung verschied. Prozesse durch Wirkstoffe usw. Ferner ist die Meth. wertvoll für die Ausarbeitung von Heilmethoden gegen verschied. Baumkrankheiten u. innere Schädlinge. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 57, 513—16. 11/8. 1947. Staatl. Botan. Nikita-Molotow-Garten, Labor. für Pflanzenphysiol.) v. PEZOLD. 4450

I. A. Krupenikow, *Über die Salzwiderstandsfähigkeit der Tamariske in Zusammenhang mit ihrer Fähigkeit zur selektiven Aufspeicherung von Salzen in den assimilierenden Organen*. An Hand von Analysentabellen über die chem. Zus. wss. Extrakte von Bodenproben aus der nächsten Nähe von Tamariskenbeständen wird die verschied. Salzfestigkeit einer Tamariskenart diskutiert. Es werden Angaben über die Ablagerung von Salzen in ihren assimilierenden Organen gegeben. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 56, 765—68. 1/6. 1947. Natursum, Staatl. Naturschutzgebiet.) LEUTWEIN. 4450

W. M. Kletschkowski, D. D. Iwanenko, W. B. Bagajew und W. W. Ratschinski, *Die Verteilung des Phosphors in den einzelnen Pflanzenteilen bei Versuchen mit dem radioaktiven Isotop ³²P*. Sojagewächse werden 30 Tage lang in wss. Nährslg. 1. mit vollem, 2. mit nur $\frac{1}{5}$ des vollen P-Geh. (nach HELLRIGEL), hierauf beide Gruppen 7 Tage ohne P u. dann 16 Tage in einem gemeinsamen 2-Liter-Gefäß mit radioakt. P (Gesamtkonz. 15 mg/l) ernährt. In den Pflanzenteilen über der Erde der 1. Gruppe erweist sich das Verhältnis des während der letzten 16 Tage aufgenommenen P zum Gesamt-P als fast konstant u. ist nur gering; bei den Wurzeln beträgt es 40%; bei der 2. Gruppe ist es überhaupt größer; außerdem gelangt der Hauptanteil des radioakt. P jetzt in die Pflanzenteile

über der Erde; ein konstantes Verhältnis ist nicht mehr feststellbar. Charakterist. ist, daß für die Bohnen in beiden Gruppen überwiegend der „alte“ P verwendet wurde, obwohl die Ausbildung der Bohnen erst während der letzten 16 Tage erfolgte. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. 93—95. 1/10. 1947. Moskau, Landw. Timirjasew-Akad.) AMBERGER. 4470

Josef Straub, *Zur Entwicklungsphysiologie der Selbststerilität von Petunia*. II. Mitt. *Das Prinzip des Hemmungsmechanismus*. (I. vgl. C. 1948. I. 119.) Bei *Petunia hybrida* beruht das Ausbleiben der Samenbildg. nach Selbstbestäubung auf dem Steckenbleiben der Pollenschläuche im Griffel. Vf. zeigte durch vergleichende Wachstumsmessungen u. Griffelpfropfungen sowie Doppelbestäubungen, daß eine Hemmstoffbildg. im Schlauch oder Griffel (EAST, Bibliogr. genet. 5, [1929.] 331) nicht erfolgt. Messungen der Wachstumspotenz der Schläuche nach Selbst-, Fremd- u. Doppelbestäubung führten Vf. zu folgender Theorie über die Hemmung des Schlauchwachstums Selbststeriler: Ein wachsender Pollenschlauch gibt eigene Stoffe (PS-Stoff) an das Leitgewebe ab. PS-Stoff ist wahrscheinlich ein Ferment, das im Pollenkorn spezif. u. in bestimmter Menge entsteht; bei Selbstungen wird es zum Teil durch das Leitgewebe inaktiviert (Einfl. des gleichen Gens), so daß für die gleiche Wegstrecke mehr PS-Stoff verbraucht wird als bei Fremdungen. — Geeignete Pfropfungen, durch die ein Schlauch die Möglichkeit zu beliebig weitem Wachstum erhält, zeigen, daß das maximale Wachstum bei Selbstfertilen sehr groß ist. Die maximale Wachstumsleistung bei *Petunia* steigt in der Reihenfolge: Selbstung Selbststeriler, Fremdung Selbststeriler, Bestäubung Selbstfertiler (bei Verwendung des gleichen Pollens). (Z. Naturforsch. 2b. 433—44. Nov./Dez. 1947. Hechingen, KWI für Biol., Abtlig. v. Wettstein.) ERXLBEN. 4480

Anton Lang und Georg Melchers, *Vernalisation und Devernalisation bei einer zweijährigen Pflanze*. Zweijähriger *Hyoscyamus niger* hat zur Erreichung der reproduktiven Entw. ein qualitatives Kältebedürfnis u. zeigt ausgeprägte Abhängigkeit von der Tageslänge (Langtagbedingungen). Der durch Kälteeinw. geschaffene Zustand der Blühfähigkeit bleibt ungeschwächt erhalten, wenn die Pflanzen längere Zeit unter Kurztagbedingungen aufbewahrt werden, wird jedoch erst manifest nach Überführung in Langtagverhältnisse. Höhere Temp. (38—39°) gleich nach der Kältebehandlung können die Blühfähigkeit teilweise oder ganz aufheben; diese Devernalisation ist aber nur kurzfristig u. z. B. nach 4 tägigem Aufenthalt bei n. Temp. nicht mehr möglich. *Hyoscyamus* verhält sich bei der Vernalisation im wesentlichen wie die Winterannuellen, so daß die zugrunde liegenden Vorgänge wohl die gleichen sind. Es dürfte sich um 3 Einzelkk. handeln: 1. Herst. eines wärmelabilen Zwischenzustandes, 2. seine Überführung in den stabilen Endzustand, der für die Blütenbildg. notwendig ist, 3. Zerstörung des Zwischenzustandes durch Wärme, antagonist. zu 2. Nur bei tieferen Temp. überwiegt 2. über 3. Die Vernalisation bewirkt demnach den Schutz eines in die Entw. der Pflanzen eingeschalteten wärmelabilen Zustandes. (Z. Naturforsch. 2b. 444—49. Nov./Dez. 1947. Tübingen, KWI für Biol.) ERXLBEN. 4480

Ss. F. Sserpuchowitina und P. I. Iwanow, *Einfluß synthetischer wachstumsfördernder Stoffe auf die Bewurzelung von Rebstecklingen*. Die Verss. wurden durchgeführt an einjährigen Rebstecklingen der Sorte „Aligote“ mit verschied. %-Geh. an α -Naphthyllessigsäure (I) (0,05—0,6%) im Talkum als wachstumsförderndes Substrat. Die Bewurzelung der Rebstecklinge verlief am günstigsten (mit 73% Erfolg) bei einem Geh. an I von 0,05%. Die Wurzelbildg. konnte auch dadurch herbeigeführt werden, daß man die Rebstecklinge vor dem Einpflanzen in den Ackerboden 12 Stdn. lang in eine 0,005 bis 0,01%ig. Lsg. von I eintauchen ließ. (Виноделие и Виноградарство СССР [Weingewinn. u. Rebzucht] 7. Nr. 12. 24—25. Dez. 1947. Krasnodar, Versuchsstat. für Obst- u. Weinbau.) KUTEPOW. 4485

S. H. Crowdy, *Fortschrittsbericht über die Wirkung gewisser organischer Säuren auf das Wachstum von Nectria galligena*. Vf. berichtet von Verss. zur Klärung einer Bekämpfungsmöglichkeit von Krebskrankheiten des Apfelbaumes (Erreger *Nectria galligena*) durch Stimulierung des Wachstums des Wirtsgewebes mit 28 verschied. organ. Säuren, in der Hauptsache Phenoxy- u. Naphthoxysäuren. Vorverss. wurden zunächst als reine Kulturverss. in 2%ig. Malzagar von pH 4,4, welches 100%₀₀ der Säure enthielt, durchgeführt. Hierbei zeigte sich klar, daß die Naphthoxysäuren bedeutend giftiger wirken als die entsprechenden Phenoxy-säuren. — Bei den Feldverss. wurde das betreffende Mittel in 1%ig. Mischung mit Lanolin auf die Krebsstellen gebracht. In diese Versuchsreihe wurden auch 2 typ. Fungicide, Kryptonol = 8-Oxychinolin-sulfat u. 2,3-Dichlor-1,4-naphthochinon, einbezogen. Generell zeigte sich bei den behandelten Bäumen ein stark verstärktes Calluswachstum, wodurch die krebsige Stelle überwältigt wird, dagegen ist eine tox. Wrkg. der Säuren auf den Krebserreger noch

nicht eindeutig, weil mit den typ. Fungiciden die gleiche Wrkg. jedoch ohne Callusbldg. erzielt wurde. (Annu. Rep. agric. horticult. Res. Stat. Long Ashton Bristol 1947. 158—63.) GRIMME. 4490

E₅. Tierchemie und -physiologie.

Otto Riesser, *Über Glykogensynthese im überlebenden Rattenzwerchfell und ihre Beeinflussung in vitro durch Hormone und Vitamine*. Der Glykogenabbau des in glucosehaltiger RINGER-Lsg. bei 37° gehaltenen Zwerchfells junger Ratten bei Abwesenheit von O₂ wird bei dessen Anwesenheit nicht nur völlig gehemmt, sondern es ist sogar geringe Glykogensynth. zu beobachten. *Insulin* begünstigt die Synth. stark, wobei keine Beziehung zwischen Insulinkonz. (1—6 Einheiten/0,1 g Zwerchfell) u. Umfang der Synth. gefunden wurde. Innerhalb gewisser Grenzen ist die Insulinwrkg. von der Glucosekonz. abhängig; ohne Glucose erfolgt keine Synthese. Als Angriffspunkt des Insulins wird die sauerstoff- u. strukturabhängige Bldg. des Glucose-1-phosphats angesehen. Die Insulinwrkg. wird durch *Nebennierenextrakt* u. 50—100 γ *Adrenalin* vollständig aufgehoben. *Desoxyzycorticosteron*, *Cortin* u. *Benzedrin* zeigen keinen Einfluß. Die den Glykogenabbau im Muskel fördernde Wrkg. des Adrenalins wird durch *Insulin* gehemmt. Da sich der Adrenalineinfl. durch O₂ nicht hemmen läßt, vermutet Vf., daß der Insulinantagonist ein Oxydationsprod. des Adrenalins ist. *Acetylcholin* erweist sich als wirkungslos, vermag auch die Adrenalinwrkg. nicht abzuschwächen. *Tyroxinzusatz* verursacht eine gewisse Tendenz zur Erhöhung der Glykogenwerte bei Ab- u. bes. bei Anwesenheit von *Insulin*. Keine Wrkg. zeigen *Hypophysen-* u. *Hypophysenvorderlappenextrakte*, sowie die *Vitamine B₁*, *B₂* u. *C*. Weiter ergeben sich Hinweise, daß *NaF* die Glykogenbldg. hemmt, *Zinkacetat* in verhältnismäßig hoher Konz. die Insulinwrkg. aufhebt; hingegen zeigen *Na-Acetat* u. *Coffein* keinen Einfluß. Es wird die Möglichkeit angedeutet, daß bei nebennierenlosen Tieren die Insulinwrkg. auf die Glykogensynth. im Zwerchfell gehemmt ist. Der Glykogengeh. des Zwerchfells wechselt mit dem Zeitpunkt der Unters., offenbar durch äußere Faktoren irgendwelcher Natur verursacht, zeigt aber bei gleichzeitig untersuchten Tieren ungefähr dieselbe Höhe. — Zu jedem Vers. wurden 2 männliche Ratten mit 150—170 g Gewicht benutzt. Vom Zwerchfell diente die eine Hälfte zum Vers., die andere zur Kontrolle. Sie wurden in breite Reagenzgläser gegeben, die als Grundlsg. je 10 cm³ bicarbonatfreie, mit 0,05% prim. Phosphat u. 0,2 oder 0,5% Glucose versetzte RINGER-Lsg. enthielten u. 2 $\frac{1}{2}$ Stdn. lang bei einer Temp. von 37—38° von einem O₂-Strom aus Glascapillaren durchperlt wurden. Das Zwerchfell wurde danach auf einem Uhrglas mit Filterpapier getrocknet, gewogen u. in 3 cm³ heiße 30%ig. KOH gegeben. Nach 20 Min. Erhitzen wird Glykogen mit 6 cm³ 96%ig. A. oder Methanol gefällt. Der mit A. u. Ae. gewaschene Nd. wurde 3 Stdn. lang mit 3 cm³ 2,2%ig. HCl hydrolysiert. Glucosebest. nach HAGEDORN-JENSEN. Fehlerbreite der Verss. ca. 15%. (Biochim. biophysica Acta [Amsterdam]. 1. 208—33. Mai 1947. Naarden, Niederlande, Labor. Dr. P. A. Meerburg.) SCHÖBERL. 4558

I. L. Rabortnowa, *Mikroorganismen als Reagens bei der quantitativen Bestimmung von Vitaminen und Aminosäuren*. Nachdem einerseits festgestellt worden war, daß auch Mikroorganismen durch *Vitamine* in ihrem Wachstum gefördert werden, u. andererseits die gebräuchliche Prüfung eines Prod. auf Vitamingeh. mit Hilfe biolog. Methoden (Mäuse, Ratten, Tauben) 2—3 Wochen in Anspruch nimmt, lag es nahe, Mikroorganismen zum Nachw. von Vitaminen wie auch Aminosäuren zu verwenden. Bes. bei Unters. von Vitaminen der Gruppe B sind Mikroorganismen von Wichtigkeit, da hier chem. Verff. fehlen. Von Vf. wird an Hand der Literatur zusammenfassend über das auf dem Gebiet der Anwendung von Mikroben als Vitamintest Bekanntgewordene berichtet. Das für die Entw. der Mikroorganismen verwandte Medium muß sämtliche für dieselben notwendigen Stoffe enthalten; es wird öfters sehr kompliziert zusammengesetzt sein, so benötigt *Lactobacterium fermentum* 22 verschied. Stoffe. Für ein Standardmedium für Bakterien wird ein 39 Stoffe enthaltendes Medium angegeben, pH 6,8. Die Best. der Vitamine B₁—B₉ dauert bei Anwendung von Bakterien höchstens 72 Stdn., kann in günstigsten Fällen aber schon in 24 oder weniger Stdn. beendet sein. Für die Vitamine A, C, D, E u. K existieren noch keine mikrobiolog. Methoden. (Успехи Современной Биологии [Advances mod. Biol.] 23. 305—09. 1947. Moskau.) ULMANN. 4587

W. Rudolph, *Neue Hefewirkstoffe unbekannter Konstitution, Vitamine B₁₀ und B₁₁ — „antistiffness factor“ — Strepogenin*. Zusammenfassender Bericht über neuere Forschungsergebnisse auf dem Gebiet der vitaminartigen Wirkstoffe, die als lebensnotwendige Nahrungsfaktoren für höhere Organismen u. Wachstumsförderer für Mikroorganismen anzusprechen sind. Auch die mikrobiol. Befunde über die Stoffwechsel-

einflüsse der Aminosäuren u. deren Komplexe werden erwähnt u. bes. die biol. Wrkg. des Strepogenins, das sowohl auf höhere wie auf niedrigere Organismen wirksam ist, besprochen. (Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 43. 120. Dez. 1947. Karlsruhe.)

SCHINDLER. 4587

Donald W. Bolin und Lucille Book, *Oxydation von Ascorbinsäure zu Dehydroascorbinsäure*. Für die Best. von *Ascorbinsäure* nach ROE u. OESTERLING (J. biol. Chemistry 152. [1944.] 511) in mit Metaphosphorsäure (I) hergestellten Pflanzenextrakten wird an Stelle von Norit u. Br als Oxydant 2,6-Dichlorbenzenonidophenol (II) vorgeschlagen, wobei der Farbstoffüberschuß durch Thioharnstoff (III) entfernt wird. Meth.: zu 2 ccm des I-Extraktes (1–5%ig.) wird 1 Tropfen 200 mg%ig. Na-Verb. von II (in heißem W. bereitet) hinzugefügt, nach Umschütteln muß noch unverbrauchter Farbstoff vorhanden sein. Dann wird mit 2 ccm I-II-Lsg. (1%ig.) u. 1 ccm 2,4-Dinitrophenylhydrazin versetzt u. nach ROE verfahren. Wichtig ist die Einhaltung der gleichen Säurekonz. (5%) für jede Bestimmung. (Science [New York] 106. 451. 7/11. 1947. Fargo, N. Dak., Agric. Exp. Stat.)

LANGBECKER. 4587

B. N. Birkina, *Der Einfluß von Mikroelementen auf den Wuchs und die Entwicklung des Chinesischen Eichenseidenspinners*. Fütterungsverss. mit 8000 Raupen des Chines. Eichenseidenspinners *Antheraea pernyi* ergaben, daß bei Zugabe von Cu-, Mn- u. Zn-Salzen (Konz. 1:10000 Mol) das Raupenstadium um 12–16 Tage verkürzt wird, wobei Gewicht der Raupe u. Größe des Kokons gesteigert werden; den größten Effekt zeigt CuSO₄. Technolog. Verss. zeigten, daß die Qualität der Seide durch die Abkürzung des Raupenstadiums nicht beeinträchtigt wird. Verfütterung der Salze in Konz. von 1:1000 u. 1:5000 Mol führte bei 90,0–91,5% der Raupen zum Tode. (Доклады Всесоюзной Академии Сельскохозяйственных Наук имени В. И. Ленина [Proc. Lenin Acad. agric. Sci. USSR] 12. Nr. 3. 3–9. 1947. Moskau, Staatl. Pädagog. Lenin-Inst.)

v. PEZOLD. 4589

Jakob Lutz, *Fütterungsversuch mit Milchkühen*. Der Vers. wurde mit je 4 Kühen durchgeführt u. dauerte 13 Wochen. Die Kontrollgruppe erhielt eine der Leistung angepaßte Nahrung mit genügendem Eiweißgeh., während die Versuchsgruppe ein extrem verschlechtertes ballastreiches u. eiweißarmes Futter erhielt. Die ungenügende Ernährung führte außer zu starkem Futtermittelverzehr namentlich zu Rückgang der Milchleistung u. bedeutender Lebendgewichtsabnahme. Die Höhe des Milchfettgeh. wurde durch die Fütterung nicht beeinflusst, D. u. Trockensubstanzgeh. der Milch wurden deutlich erniedrigt. (Landwirtsch. Jb. Schweiz 61. 863–903. 1947. Flawil [St. Gallen], Kant. landw. Schule.)

GRIMME. 4589

N. A. Bakulewa, *Der Einfluß von pflanzlichen Eiweißkonzentraten auf den Wuchs und die Entwicklung der Lämmer*. Die von PEROW u. Mitarbeitern entwickelten *pflanzlichen Eiweißkonzentrate* (I) zeigen eine sehr günstige Wrkg. auf Wuchs u. Entw. von Lämmern; die Wollausbeute der 1. Schur steigt um ca. 20%. Vf. empfiehlt die Verfütterung von I auch an trächtige u. säugende Mutterschafe, was bes. für die Tiere der ROMANOW-Zucht wichtig ist, da diese oft 5 u. mehr Lämmer zur Welt bringen. (Доклады Всесоюзной Академии Сельскохозяйственных Наук имени В. И. Ленина [Proc. Lenin Acad. agric. Sci. USSR] 12. Nr. 7. 37–40. 1947. Allunions-Inst. für Tierzucht.)

v. PEZOLD. 4589

R. Ferrando und G. Thomas, *Schwefelbilanz beim Hammel*. Bericht über einen Fütterungsvers. mit einem Schafbock. Als Futter diente Luzernemehl mittlerer Qualität mit 1,4(%) N u. 0,183 S. Futtergabe in der Vorbereitungszeit täglich 900–1000 g, im Vers. regelmäßig 950 g. Kot u. Urin wurden täglich auf N u. S analysiert. Es zeigte sich, daß bei Schwefelbilanzverss. die Vorbereitungsperiode mindestens 2–3 Wochen dauern muß, ehe sich der Organismus an die schwefelarme Diät angepaßt hat. (C. R. hebdom. Séances Acad. Agric. France 33. 641–43. 1947. Lyon.)

GRIMME. 4589

Horst Hanson, *Verdaulichkeit und Fütterungswert hochmolekularer Keratinabbauprodukte (Keratose)*. Eine aus Menschenhaar durch Natronlaugebehandlung erhaltene Keratose wurde wegen ihres relativ hohen Geh. an Cystin (ca. 19%) u. ihrer günstigen fermentativen Aufspaltbarkeit mit Pepsin u. Trypsin auf ihren Fütterungswert an mit Eiweißmangelkost ernährten jungen Ratten geprüft. Obwohl die Lebensdauer dieser Tiere gegenüber den Kontrolltieren heraufgesetzt war, u. bei ihnen die als spezif. Cystinmangelerscheinungen beschriebenen schwersten Leberveränderungen fehlten, ergab sich aus dem Vgl. der S/N-Zahlen der Nahrung zu denen der Faeces der Tiere mit u. ohne Keratosezugabe eine schlechte Ausnutzbarkeit der Keratose. Der Grund dafür wird im Vorliegen von fermentresistenten Diketopiperazinstrukturen in der Keratose gesehen. (Biochem. Z. 318. 297–312. 1947. Halle, Univ. Physiol.-chem. Inst.)

SCHÖBERL. 4594

Pasteur Vallery-Radot, Jean Hamburger, P. Milliez, M. Laudat und Andrée Holtzer, *Untersuchungen über den Stoffwechsel von Natriumchlorid.* Die Ingestion (15 g) wie die Injektion (4—8 g) von NaCl rufen eine vorübergehende mäßige Erhöhung des Chlors im Blut hervor, gleichmäßig in *Globuli* u. *Plasma*. Aber diese *Hyperchlorämie* wird sehr schnell kompensiert, wobei eine kräftige Ausscheidung des Chlors durch den Harn erfolgt. Diese *Hyperchlorurie* ist unabhängig von Rhythmus u. der Intensität der Hyperchlorämie. Sie wird durch andere Faktoren, z. B. *Hypophysenhinterlappen*, als durch den Blutspiegel bedingt. — Die Veränderungen im Wasserwechsel folgen denen der Chloride genau. Im Blut entspricht dem Anstieg der Hyperchlorämie umgekehrt ein entsprechender Abfall des Brechungsindex. Die Hydrämie geht den Chloriden entsprechend wieder zurück. Im Harn entspricht einer Wasserausscheidung immer eine Ausscheidung der Chloride, ohne aber immer in einer proportionalen Beziehung zu stehen. (Ann. Méd. 48, 5—24. 1947.) KANITZ. 4596

K. Mellinshoff und O. Schmidt, *Histaminwirkung und Chlorstoffwechsel.* Vers. an 5 n. Personen von 22—32 Jahren bei gleichmäßiger Kost (450 g Kohlenhydrate, 150 g Eiweiß, 48 g Fett = etwa 2900 kcal) mit NaCl-Geh. von 5 g je Tag. Subcutane Injektion von 1 mg *Histamin* bewirkte Senkung der Blutchloridwerte um 25—30, gelegentlich 50 mg%, die oft der Steigerung der HCl-Sekretion im Magen voranging. Vorlage von NaCl durch intravenöse Infusion von 25 g NaCl oder durch Eingabe von 10 g mit der Duodenalsonde hob die Plasmachloridsenkung durch *Histamin* nicht auf. Während der Senkung des Blutchloridspiegels besteht oft eine positive Cl-Bilanz. Aus den Ergebnissen wird geschlossen, daß das aus der Blutbahn verschwindende Cl ins Gewebe abwandert u. daß der Cl-Verlust des Blutes nicht durch Magensekretion u. auch nicht durch vermehrte Ausscheidung bedingt ist. Die Beziehungen des *Histamins* u. seiner Wrkg. auf die NaCl-Verteilung zu verschiedenen Krankheitsbildern werden diskutiert (postoperatives hypochloräm. Syndrom, Verbrennungen, Wundchock, anaphylakt. Schock u. allerg. Erkrankungen). (Z. ges. innere Med. Grenzgebiete 2, 435—39. Juli 1947. Göttingen, Univ., Med. Klinik.) JUNKMANN. 4596

Roger Crosnier, Pierre Girard und Germaine Kerny, *Vergleichende Untersuchung über den Stickstoffstoffwechsel in bezug auf die Resorption von Fleisch, Soja und Nährhefe.* An 4 Versuchspersonen wird die N-Bilanz (aufgenommener N, Urin-N + Fäces-N) nach Verabreichung von Soja, Nährhefe u. Fleisch bei einer prakt. gleich bleibenden Zufuhr von 81,51 g Eiweiß, 371,17 g Kohlenhydraten u. 43,33 g Fett geprüft. Der relative Wert von Fleisch, Soja u. Hefe in einer ausgeglichenen Ration ist vergleichbar. Infolgedessen ist es möglich, für den prakt. Fall der Knappheit an Nahrungsmitteln Fleisch durch Sojamehl oder Hefen im folgenden Verhältnis zu ersetzen: 100 g Fleisch netto = 50 g Sojamehl = 52 g Hefe + 10 g Fett. Diese Zahlen können in geringen Grenzen schwanken, die durch die wechselnde Zus. verschied. Proben von Hefe u. Soja hervorgerufen werden. Sie bieten aber auf jeden Fall einen für prakt. Zwecke gut brauchbaren Anhalt. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 225, 1094—96. 1/12. 1947.) SCHEUNERT. 4596

F. Leuthardt, H. Fahrländer und H. Nielsen, *Über die Hemmung der Harnstoffsynthese durch Methionin und Cystein.* Die Harnstoffsynthese aus Ammoniumionen u. HCO_3 -Ionen in Gewebsschnitten aus Leber wird durch *d,l*-Methionin u. *d,l*-Cystein gehemmt, u. zwar bei der Ratte weniger als beim Meerschweinchen. Methionin setzt die Citrullinanhäufung in Gewebsschnitten aus Rattenleber, die man in Gegenwart von großen Ornithinkonz. beobachtet, meistens herab; beim Meerschweinchen ist die Citrullinanhäufung viel geringer u. wird durch Methionin nicht verändert. Die Synth. des Arginins aus Citrullin u. Glutaminsäure im Leberhomogenat wird durch Methionin u. Cystein gehemmt. Mg-Ionen heben die Hemmung weitgehend auf. Methionin oder Cystein beschleunigen die Abspaltung von anorgan. Phosphat aus Adenosintriphosphat. Möglicherweise steht die Wrkg. der schwefelhaltigen Aminosäuren auf den Umsatz des labilen Phosphats im Zusammenhang mit ihrer Wrkg. auf die Harnstoffsynthese. Während der ersten 45 Min. des Versuches wird eine Substanz angehäuft, die weder Citrullin darstellt noch im weiteren Reaktionsverlauf in Harnstoff übergeht; es handelt sich wahrscheinlich um *Glutaminsäure*. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 5, 282—97. 1947. Genf, Univ., Physiol.-chem. Inst.) HELLMANN. 4596

D. Olmer und J.-C. Garrigues, *Arginin und Leberfunktionsprüfung.* Am Argininstoffwechsel läßt sich ein leichter vom schweren Leberschaden abgrenzen u. die diesbezügliche biol. Prognose herleiten. Die Meth. ist einfach, gefahrlos u. schmerzlos. I. m. Injektion von 5 ccm 20%ig. Argininlösung. Colorimetr. Best. des Arginins im Blut mit α -Naphthol vor u. nach 1, 3, 6 u. 24 Stunden. Bei mathemat. Auswertung der Arginin- u. der Azotämie kann auf die Schwere des Leberschadens geschlossen werden. (Ann. Méd. 48, 413—29. 1947.) KANITZ. 4596

B. Ss. Jablenik, R. M. Gelman und R. W. Konikowoi, *Der Kohlenhydratstoffwechsel bei Hautkrankheiten und Syphilis*. Bei Hautkrankheiten u. verschied. Formen der Syphilis wurde eine Abweichung der Blutzuckerkurve von der Norm nach einer Belastung mit 100 g Zucker beobachtet. Von 58 Ekzemplen zeigten 82%, von 31 Kranken mit Schuppenflechte 80% u. von 41 Syphilisfällen 68% patholog. Blutzuckerkurven, was auf eine Störung des Kohlenhydratstoffwechsels hindeutet. (*Вестник Венерологии и Дерматологии* [Nachr. Venerol. Dermatol.] 1. 21—24. 1947. Kirgis. Med. Inst., Dermatol.-venerol. Klinik.) K. MAIER. 4596

N. Dobrovolskaia-Zavadskaia und V. Momsikoff, *Die Rolle des Brenztraubensäurestoffwechsels in der Pathologie des Menschen*. Bestimmt wurden an 75 Patienten im Harn die *bisulfidbindenden Substanzen (BBS)* u. *Aneurin* (Thiochrommethode von JANSEN in der Modifikation von WESTENBRINK u. GOUDSMIT). 8 Patienten hatten *Carcinom*, 15 *Dyspnoe* u. 3 *Asthma*, 12 *Neuritiden* u. 37 verschied. Erkrankungen wie *Ekzeme*, *Acne*, *Schwangerschaft*, *Parkinson*, *Ulcus cruris*, *postgrippale Arthritis*, *Alterserscheinungen*, *Menorrhagien*, *Myositis*, *hereditäre Syphilis*, *Skoliose*, *Überempfindlichkeiten* u. a. mehr. — Der niedrigste Wert für BBS war 8,8—22 mg/l (als Brenztraubensäure berechnet) bei 2 Personen u. der höchste bei einer *Dyspnoe* u. einer komplizierten Schwangerschaft 1,375 g u. 1,386 g in 24 Stunden. — Das Aneurin variierte von 0 bei den meisten nicht behandelten bis zu 10,45 mg bei einem Patienten, der Bévotine erhalten hatte. — Die Behandlung mit Vitaminen, Hodenextrakten u. a. besserte wohl den Allgemeinzustand, reduzierte aber nur teilweise BBS. — Vff. stellen aus ihren Ergebnissen eine Korrelation zwischen *Avitaminose B₁* u. *Brenztraubensäure* fest u. glauben, dem Vitamin B₁ die führende Rolle im Brenztraubensäurestoffwechsel zuschreiben zu können. (*Ann. Méd.* 48. 79—87. 1947.) KANITZ. 4596

Karl Thomas und Günther Weitzel, *Fett und Fettstoffwechsel*. Fortschrittsbericht über die deutschen Arbeiten der Jahre 1939—1946. (*Naturforsch. Med. in Dtschl.* 1939—1946. 39. Teil I. 1—57. Nov. 1947. Erlangen, physiol.-chem. Inst.) SCHICKE. 4596

Théophile Cahn und Jacques Houget, *Einfluß der Arbeit auf den Lipoidgehalt des Organismus nach längeren Hungerperioden*. Bei längerem Hungern ist das Fett der hauptsächlichste Energiespender des tier. Organismus. An 2 hungernden Hunden (25 u. 29 Tage) wurde die Fettverteilung in Leber, Muskulatur u. Blut nach starker Steigerung der Energieproduktion durch Arbeit ermittelt. Bemerkenswerterweise lagen trotz erheblicher Einschmelzung der Fettreserven (Gewichtsverluste der Tiere 29 u. 31%) die Phosphatidmengen in Leber, Muskulatur u. Blut nahe den n. Zahlen. Größere Unterschiede wurden bezüglich des Geh. von Leber u. Muskulatur an nicht zu den Phosphatiden gehörenden Fetten festgestellt, wobei sich die beiden Versuchstiere verschied. verhielten. Die Unterschiede werden ausführlich diskutiert u. in Beziehung zu den Vorgängen beim Fettstoffwechsel gebracht. (*C. R. hebd. Séances Acad. Sci.* 225. 1092 bis 1094. 1/12. 1947.) SCHEUNERT. 4596

G. W. Derwis, O. N. Bulanowa und M. N. Asstrachan, *Der Gasaustausch während des traumatischen Schocks*. Der Verbrauch von O₂ im traumat. Schock sowie der Calorienwert dieses Gasaustausches werden vom Gesamtstoffwechsel geregelt. Die Lungenventilation sinkt wenig. Oft ist sie in den frühen Stadien des Schocks erhöht, wobei diese Erhöhung mit dem erhöhten O₂-Verbrauch parallel geht. Der Atmungskoeffizient ist meist erniedrigt, bei Gesundheit kehrt er zur Norm zurück. Tatsächliches Sinken des Gasaustausches tritt nur in der Agonie ein. Die therapeut. Wrkg. des Morphins in den frühen Stadien des Schocks beruht in der Senkung des Stoffwechsels, diese führt zu einer Retention von O₂, das unter schlechten Kreislaufbedingungen nur schwer lieferbar für das Gewebe ist, andererseits werden durch Morphin aber auch sämtliche Oxydationsvorgänge gehemmt. (*Клиническая Медицина* [Klin. Med.] 25. Nr. 4. 22—33. 1947. Moskau, Zentralinst. für Hämatologie u. Bluttransfusion der Akad. der Med. Wiss. der UdSSR, Biochem. Labor.) SIELER. 4596

A. M. Genkin, *Der Zustand der Gefäßdurchlässigkeit und des Gasstoffwechsels bei schweren, infizierten Schußbrüchen*. Bei schweren Formen von Osteomyelitis infolge Schußverletzungen findet man eine Erhöhung der Gefäßdurchlässigkeit gegenüber Plasmaeiweiß. Bei Beseitigung des Eiterherdes oder bei günstigen Abflußbedingungen des Eiters geht die Durchlässigkeit der Gefäße schnell zur Norm zurück. Bei Osteomyelitis durch S. hußverletzung wird ein ausgesprochener O₂-Bedarf festgestellt, dessen Größe proportional dem Grad der Gefäßdurchlässigkeit ist. Die ungenügende Versorgung des Gewebes mit O₂ schädigt den n. Ablauf des Stoffwechsels u. verschlechtert den Verlauf des osteomyelit. Prozesses. Die Zweckmäßigkeit der O₂-Behandlung wird er-

örtert. (Клиническая Медицина [Klin. Med.] 25. Nr. 4. 63—68. 1947. Swerdlowsk, Med. Inst., Lehrstuhl für Biochem.)
SIELER. 4596

A. G. Ginetzinski, *Elektrische und chemische Faktoren beim Prozeß der Nerv-Muskel-Überleitung.* Besprechung der elektr. u. chem. Theorie der Nerv-Muskel-Funktion an Hand der Literatur von 1932—1943. (Физиологический Журнал СССР [J. Physiol. USSR] 33. 763—71. Nov./Dez. 1947. Physiol. Pawlow-Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.)
v. PEZOLD. 4597

E. Pharmakologie. Therapie. Toxikologie. Hygiene.

Ivan Bertrand, Th. Gayet-Hallion und D. Quivy, *Der Einfluß von Magnesiumsalzen auf das Elektroencephalogramm des Kaninchens.* Nach Injektion von 250—1000 mg/kg $MgSO_4$ in die Ohrdrainvene von Kaninchen beobachteten Vff. eine nicht tödliche Vergiftung, die sich durch lange Wellen im Encephalogramm bemerkbar machte. In einigen zum Tode führenden Fällen zeigte sich ein merkliches Absinken der Hirnpotentiale. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 145—47. Febr. 1947. Inst. de neurobiol., Hospice de la Salpêtrière, Labor. de physiol., pathol. de l'Ecole des Hautes Etudes.)
STUBBE. 4606

J. Maxwell Little, Ben C. Ogle, John D. Yeagley und David Cayer, *Die Wirkung von Tetraäthylammoniumchlorid auf experimentell erzeugte Magengeschwüre der Ratte.* Unters. über die Eignung von Tetraäthylammoniumchlorid (I), das nach ACHESON (J. Pharmacol. exp. Therapeut 87. [1946.] 220) die Übertragung von Impulsen auf autonome Ganglien blockiert, zur Verhütung von Magengeschwüren an weiblichen Ratten mit ligiertem Pylorus ergaben unter Berücksichtigung der Überlebenszeit, eintretender Perforation, Zahl u. Größe der Ulcera einen günstigen Einfl. von I. Die Tiere erhielten vor der Operation intramuskulär 1 mg I u. stündlich fortlaufend bis zum Tode bzw. bis zur Tötung. (Science [New York] 106. 448—49. 7/11. 1947. Winston-Salem, N. C., Wake Forest Coll., Bowman Gray School of Med.)
LANGECKER. 4608

Thöne, *Zehn Jahre Thyronin in Praxis und Wissenschaft.* Von dem Gedanken ausgehend, daß durch probierte Narkose Bakterien unspezif. abgetötet werden können, hat Vf. in einem Gemisch aliph. Narkotica mit Kp. 42° das *Thyronin* (I) entwickelt. Dieses hatte in vitro antisept. Eigg. u. eignete sich zur Sterilisierung von Wurzelkanälen, doch war die relativ hohe Flüchtigkeit störend. Ein Gemisch mit höherem Kp., *Thyronin forte*, wurde von der I. G. FARBENINDUSTRIE, Höchst, hergestellt. Es tötete in 24 Stdn. selbst Gasbrand- u. Tetanussporen ab. Infizierte Wurzelkanäle sind nach 2maliger I-Behandlung für die Füllung bereit. Die Desinfektionswrkg. der I-Einlagen wird an zahlreichen Beispielen dargetan. Das Fehlen einer Ätzwrkg. bei I, sowie sein gutes Eindringen in die Fettmassen, die in dem nekrot. Material häufig vorhanden sind, bedingen die Überlegenheit des I gegenüber den bisher gebrauchten starken Desinfektionsmitteln. Dadurch werden Reinfektionen von unbeflußten Bakterienherden aus bei der Wurzelbehandlung vermieden. Durch zusätzliche Wärmeanwendung kann die Wrkg. des I verstärkt werden. I führt zu keinen Verfärbungen der behandelten Zähne. Das niedrig siedende I eignet sich an Stelle von A. zur Desinfektion u. Trocknung von Cavitäten vor der Füllung oder vor dem Anbringen von Kronen. I eignet sich auch zur Behandlung u. Desodorierung jauchender eiternder Wunden, wobei es auch den Wundschmerz günstig beeinflusst. Der Nachschmerz nach Extraktionen wird durch Tampons mit I verhütet. Eine Behandlung von Schmerzen bei der Dentition, von ulceröser Stomatitis, von Stomatitis aphthosa u. von Soor mit I ist möglich u. erfolgreich. (Zahnärztl. Welt 2. 65—73. März 1947. Bad Soden, Taunus.)
JUNKMANN. 4619

W. Ja. Tschekin, *Die Behandlung hartnäckiger Furunkuloseformen mit Biochinol.* In schweren Fällen, in welchen Ichthyol, Naphthalan, Schwefel, Autohämotherapie, Serum usw. ohne Wrkg. waren, wurden mit dem in den letzten 5 Jahren angewandten *Biochinol* (I) gute Erfolge erzielt. Nach 2—3 Injektionen kam es nicht mehr zur Entstehung von Furunkeln u. Karbunkeln, die vorhandenen heilten in 7—10 Tagen ab u. Recidive blieben aus. I wurde, wie üblich, intramuskulär verabreicht, erst 3 cm³, dann 4 u. 5 mit Intervallen von 3—4—5 Tagen. Nur in seltenen Fällen ist noch eine 4. Injektion von 5 erforderlich. (Советская Медицина [Sowjet. Med.] 11. Nr. 12. 18. Dez. 1947. Workuta.)
RENTZ. 4619

Kramer, *Fortschritte in der Chemotherapie der Wundinfektionen.* Kurzer Bericht über 212 Operationen, bei denen verschied. *Sulfonamid*-pudergemische (*MPE rot*, *MPE weiß*, *MBM weiß* u. *MBMP rot*) in Form von wss. Aufschwemmungen von 20 g in die Bauchhöhle eingebracht u. auch schichtweise in die Weichteilnaht ein-

gestaubt wurden. Alle, auch infektionsgefährdete Fälle heilten primär. Bei letzteren wurde zusätzlich eine parenterale *De-Ma*-Kur (4stündlich 5 ccm = 2 g intramuskulär oder intravenös) angewendet. Zu oraler Behandlung werden 2 g 2stündlich empfohlen. Sehr gute Erfolge mit dieser Behandlungstechnik bei 152 sept. Operationen. Bei Anaerobierinfektionen *Marbadat*, dessen Wrkg. außerdem durch *Novocain* nicht beeinträchtigt wird. (Zbl. Chirurg. 72. 887. 1947. Frankfurt a. M.) JUNKMANN, 4619

D. K. Tscherschwjakow, *Die Wurzel des Alpenbuckweizens — ein Heilmittel gegen Diarrhöe*. Die Wurzel des Alpenbuckweizens, *Polygonum alpinum*, ist durch ihren Geh. an Gerbstoffen ein gutes adstringierendes Stopfmittel, das einen guten therapeut. Effekt bes. bei Blutdiarrhöe der Kälber zeigt. Die Droge kann sowohl als Infus wie auch als Dekokt in Dosen von 10,0–20,0 g für Kälber u. Schafe u. 1,0–2,0 g für Ferkel angewandt werden. — Durch dieses Präp. können teure u. fehlende Präpp. der Tanningruppe ersetzt werden. (Доклады Всесоюзной Академии Сельскохозяйственных Наук имени В. И. Ленина [Proc. Lenin Acad. agric. Sci. USSR] 12. Nr. 3. 40–44. 1947. Burjätisch-Mongolisches zoolog.-tierärztl. Inst.) v. PEZOLD, 4621

T. Ja. Tschirikowskaja, *Charakteristik des cholinolytischen Camphereffekts*. Am gefensternten Frosch wurde durch subcutane Carbocholin (I)-Injektion das Herz in diastol. Stillstand versetzt. Am geeignetsten sind weibliche Frösche. Die Reaktivität ist im Winter am besten, fällt im Frühling ab u. wächst im Herbst wieder an. Der cholinolyt. Effekt des synthet. *Camphers* (II) (in wss. Lsg. subcutan) ist am deutlichsten, wenn die Reaktivität gegenüber dem I nachläßt (Frühling) u. ist abhängig von der Größe der I-Dosis, die für den diastol. Herzstillstand erforderlich ist (gegenseitige Verdrängung?). Die cholinolyt. Wrkg. von II führt im Gegensatz zur Atropinisation nicht zur Restitution des Ausgangsrhythmus, u. der bleibende verlangsamte Herzrhythmus ist als abgeschwächte cholinomimet. Wrkg. anzusehen (Rest der I-Wrkg.). II ist somit ein „unvollkommenes Cholinolyticum“, im Gegensatz zu den „vollkommenen“, wie Atropin, Scopolamin u. a., welche in der Lage sind, die durch Acetylcholin bzw. durch cholinomimet. Agenzien hervorgerufene Hemmung vollständig zu beseitigen. Die Rk. kann zur vergleichenden Beurteilung von II-Präpp. dienen. Geeigneter als die Ventrikel scheinen die empfindlicheren Vorhöfe zu sein. (Фармакология и Токсикология [Pharmakol. u. Toxikol.] 10. Nr. 6. 12–16. Nov./Dez. 1947. Allunions-wiss. Forschungslabor. für verschied. Arzneimittel, Pharmakol. Abtlg.) RENTZ, 4623

A. D. Panaschtschenko, *Vergleichende Wirkung einiger sympathicomimetischer Amine auf Einzeller (Paramaecium caudatum)*. 0,05 cm³ einer Paramaecienkultur (Heuinfus) werden mit 1 Tropfen W. bzw. der zu untersuchenden Aminlsg. (pH 6,8–7,0) auf 1 cm³ gebracht u. unter dem Mikroskop bei geringer Vergrößerung beobachtet. Im Gesichtsfeld befanden sich 10–20 u. mehr Exemplare. Als bestes Kriterium für die Wrkg. der untersuchten Amine dient 1. die erhöhte Aktivität der Paramaecienbewegungen, 2. das Aufhören dieser Bewegungen. Die Wrkg. der Amine nimmt in folgender Reihenfolge zu: *Sympatol*, *Adrenalon* (I), *Adrenalin* (II), *Phenamin*, *Ephedrin* (III) u. *Pervilin* (IV). Die morpholog. Rk. der Paramaecien auf die Amine (Formveränderungen, Austritt von Protoplasmabläschen usw.) wird als Resultat paraneurot. u. nekrot. Veränderungen angesehen, die für jedes lebende Protoplasma charakterist. sind. Bei I u. II wurde außerdem negative Chemotaxis, bei III u. IV Trichocystenbildung beobachtet. Zwischen der protoplasm. Wrkg. der Amine u. ihrem Bau bzw. ihren physikochem. Eigg. besteht keine Gesetzmäßigkeit. (Фармакология и Токсикология [Pharmakol. u. Toxikol.] 10. Nr. 6. 17–21. Nov./Dez. 1947. Militär-med. Kirow-Akad., Lehrstuhl für Pharmakol.) RENTZ, 4623

H. J. Bein, *Änderung der Carotis-Sinus-Reflexe bei Blutdrucksteigerung aus verschiedener Ursache. Beitrag zur Frage der experimentellen Hypertonie*. Verss. an Katzen in Dialnarkose u. Kaninchen in Urethannarkose führten zu folgenden Ergebnissen: Die Carotis-Sinus-Reflexe verhalten sich bei Blutdruckerhöhung durch *Adrenalin*, *Tyramin* u. *Renin* qualitativ u. quantitativ verschieden. Der Okklusionsreflex ist bei der akuten renalen Hypertonie u. bei einer Hypertension mit *Renin* stark gesteigert, während er unter *Adrenalin* abgeschwächt ist u. bei der Hypertension durch *Tyramin* prakt. gleich bleibt. Die reflektor. Blutdrucksenkung bei Erhöhung des endosinualen Druckes ist bei allen angeführten Hypertoniearten vermindert. Innerhalb der physiol. Blutdruckschwankung findet sich ebenfalls eine Erhöhung des Carotis-Sinus-Reflexeffektes mit zunehmendem Blutdruck. Die Abhängigkeit seiner Größe vom Ausgangsblutdruck ist von derjenigen bei renaler Hypertension deutlich verschieden. Ihr liegt somit sehr wahrscheinlich weder eine „Adrenalin“- noch eine „Renin“-Regulation zugrunde. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 5. C 169–77. 1947. Basel, Univ., Pharmakol. Inst.) HELLMANN, 4623

R. Charlier und E. Philippot, *Die verhindernde Wirkung des Dibenzylmethylamins (566 Labaz) auf die Adrenalin-Chloroform-Synkope. Dibenzylmethylamin (I)* fördert die drucksteigernde Wrkg. des Adrenalins (II) (vgl. HEYMANS u. Mitarbeiter, Arch. int. Pharmacodynam. Thérap. 72. [1946.] 233). Da solche Stoffe das Kammerflimmern infolge II-Verabreichung beim chloroformierten Tier hemmen, wurden I bei 10 Hunden in Dosen von 1—2 mg/kg in vitro 2—3 Min. vor Beginn der Chloroformierung u. 0,2 mg II 1 Min. nach Beginn der Chloroformierung verabreicht. In 12 Verss. kam es ein einziges Mal zu einer klass. Synkope, u. jedesmal verhinderte I das Kammerflimmern nach II-Injektion während einer leichten Chloroformierung. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 962—63. Sept. 1947. Lüttich, Univ., Labor. de pathologie et thérapeutique générales.)

LANGECKER. 4623

A. I. Mironenko, *Die Wirkung vasodilatatorischer Stoffe auf die peripheren Gefäße von Kaninchen mit Cholesterinatheromatose*. Durch orale Verabreichung (16—80 Tage) von täglich 0,25 g Cholesterin (I) (in Öl) pro 1 kg Körpergewicht wurde bei Kaninchen experimentell eine Cholesterinatheromatose hervorgerufen. Die Ergebnisse wurden mit analogen Verss. an gesunden Tieren verglichen. (Фармакология и Токсикология [Pharmakol. Toxikol. USSR] 7. [1944.] Nr. 6. 46.) Der I-Geh. des Blutes gesunder Kaninchen beträgt 36—100 mg% u. schwankt nach I-Zufuhr zwischen 120 u. 1332 mg%. Atheromatöse Veränderungen in der Aorta beginnen bereits 20—30 Tage nach Versuchsbeginn, während die peripheren Gefäße keine morpholog. Veränderungen aufweisen, u. doch sind bei den kranken Tieren bei Durchströmung der isolierten Ohren mit RINGER-LOCKESCHER Fl. die spontanen Gefäßkontraktionen deutlicher ausgesprochen u. anhaltender, u. nicht selten wird der Angiospasmus von deutlichen Perioden mit Gefäß-erweiterung abgelöst. Gegenüber den vasodilator. Stoffen (NaNO₂, Diuretin, Papaverinhydrochlorid) sind die isolierten Ohren der kranken Tiere empfindlicher als jene der normalen. An erster Stelle steht Papaverin (1:100 000), weniger stark dilatierend wirkt NaNO₂ (1:25 000), am schwächsten Diuretin (1:2 500 000.) Gleichzeitig werden die spontanen Kontraktionen der kranken Gefäße beseitigt. (Фармакология и Токсикология [Pharmakol. u. Toxikol.] 10. Nr. 6. 29—37. Nov./Dez. 1947. Moskau, I. Med. Inst. Lehrstuhl für Pharmakol.)

RENTZ. 4623

E. Rothlin und E. Suter, *Glykosidwirkung auf Elektrokardiogramm und Myocard*. I. Mitt. *Vergleichende elektrokardiographische Untersuchungen verschiedener herzwirksamer Glykoside an der Katze bei intravenöser Infusion*. In Infusionsverss. an der Katze wird mit den Herzglykosiden Digilanid A, Digilanid C, Digilanid, Digitoxin u. k-Strophanthosid das Vergiftungsbild elektrokardiograph. festgehalten. Die Anfangswrkg. der Glykoside manifestiert sich in keinen charakterist. Veränderungen des EKG. Die ersten tox. Zeichen der Vergiftung treten bei allen untersuchten Glykosiden mit Ausnahme von Digitoxin bei durchschnittlich 50% der Dosis letalis auf (für Digitoxin 70%). Die EKG-Veränderungen sind wegen ihrer Inkonstanz für den Grad der Herzvergiftung durch Glykoside nicht charakteristisch. Die EKG-Kontrolle bietet daher auch kein Maß für die verabreichte Glykosidmenge u. kann die relativ zuverlässige Meth. der Standardisierung mit dem Herzstillstand als Kriterium nicht ersetzen. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 5. 298—321. 1947. Basel, Sandoz A. G., Pharmakol. Labor.)

HELLMANN. 4623

R. Bircher, E. Rothlin und E. Suter, *Glykosidwirkung auf Elektrokardiogramm und Myocard*. II. Mitt. *Untersuchungen am Elektrokardiogramm und am Myocard bei tödlicher Vergiftung von Katzen nach einmaliger, subcutaner Verabreichung herzwirksamer Glykoside*. (I. vgl. vorst. Ref.) Die Herzglykoside wurden subcutan an Katzen verabreicht in Dosen, die in 2—6 Stdn. ad exitum führten. Bei dieser Applikationsart ließ sich eine quantitative Wirkungsverschiebung insofern feststellen, als Digilanid A u. C u. bes. k-Strophanthosid im Verhältnis zur intravenösen Infusionsdosis größere Mengen erfordern als Digitoxin. Die Analyse der EKG-Veränderungen während der 1. Phase ergibt noch mannigfaltigere Verhältnisse als bei der intravenösen Infusion. In der 2., tox. Wirkungsphase sind heterotop bedingte Rhythmusstörungen die ersten eindeutigen Anzeichen einer Herzschiädigung. Aus den Veränderungen des EKG kann in diesen Verss. nichts Zuverlässiges über die Wrkg. der Glykoside auf das Myocard ausgesagt werden. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 5. 322—32. 1947. Basel, Sandoz A. G., Pharmakol. Labor.)

HELLMANN. 4623

R. Ss. Dubowska, *Der Einfluß von Acrichin auf das Herzgefäßsystem*. Die Wrkg. 2—2,5%ig. wss. Lsgg. von Acrichin auf das Herzgefäßsystem, bei peroraler Verabreichung von 2—2,5 mg pro kg Körpergewicht, wurde untersucht. Bei Malaria-tertiana-Patienten konnte bei dieser Dosierung kein schädigender Einfl., auch nicht speziell auf das Myocard, festgestellt werden. (Клиническая Медицина [Klin. Med.] 25. (28.) Nr. 2. 49—57. 1947.)

K. MAIER. 4623

Lawrence Roberts, *Chemische Heilmittel bei der Behandlung der Tuberkulose*. Überblick über die Entw., welche die Behandlung der Tuberkulose mit chem. Mitteln genommen hat. Von den vielen geprüften Substanzen haben bislang nur ganz wenige einen gewissen Wert gezeigt: einige *Sulfone*, *Promin*, *Diazon*, *Vitamin D* bei der Hauttuberkulose, *p-Amino-allylsäure* u. aus der Reihe der Antibiotika *Streptomycin*. (Chem. Prod. chem. News 10. 49—51. Mai/Juni 1947.) K. MAIER. 4626

Ss. Je. Staritzyn, *Über den Zustand der Blut-Liquor-Schranke bei der Sulfosintherapie*. 6 Schizophreniekranken wurden durch 3malige subcutane Injektion prophylakt. mit der Tetravaccine (Typhus + Paratyphus A + Paratyphus B) immunisiert. Während die VIDAL-Rk. vor der Immunisierung bei allen 6 Kranken sowohl im Blut als auch im Liquor negativ war, war sie nachher im Blutserum positiv, im Liquor waren keine Agglutinine zu finden. Nach der 4.—5. Injektion von *Sulfosin*(I) erwies sich in 3 von 4 Fällen die Blut-Liquor-Schranke für Agglutinine als durchgängig u. blieb es bis zu 10 Tagen nach Beendigung der Sulfosintherapie. In Verss. an Kaninchen erwies sich die Schranke während der I-Injektion für J vorübergehend als durchlässig. Möglicherweise gelangen während der I-Therapie antitox. Schutzstoffe aus dem Blut in den Liquor u. fördern die Restitution normaler Funktionen vor allem der vegetativen Zentren u. auch der Großhirnrinde. (Бюллетень Экспериментальной Биологии и Медицины [Bull. exp. Biol. Medizin] 23. 221—223. 1947. Krassnojarsk, Med. Inst., Psychiatr. Klinik.) RENTZ. 4628

F. Schmidt, *Beeinflussung der lymphatischen Leukämie durch Photodyn*. Durch *Photodyn* (Hämatoporphyrin-NENCKI) wurde ein Fall von lymphat. Leukämie überraschend gut beeinflusst. Nach einer Behandlungsserie von 30—35 Injektionen zu 2 ccm in Abständen von 2—3 Tagen verkleinerte sich der Milztumor u. das Blutbild besserte sich wesentlich. Die Wrkg. hielt leider nicht lange an, konnte jedoch bei neuerlichen Behandlungsserien immer wieder ausgelöst werden. (Dtsch. Gesundheitswes. 2. 454. 15/7. 1947. Rostock, Gerhart-Hauptmann-Str.) JUNKMANN. 4628

Paul Giraud, René Bernard und J. Rovinski, *Intensive Strychnintherapie bei maligner Diphtherie*. Die Auswertung eines Materials von 138 Beobachtungen bei maligner Diphtherie, von denen 49 aus der Zeit stammen, in der die intensive Behandlung mit *Strychnin* nicht gebräuchlich war, läßt die Indikationen u. Ergebnisse der Meth. von PAISSEAU genau umreißen. Es erscheint der Wert der Behandlung überzeugend nachgewiesen für die Verhütung der sek. u. der spät einsetzenden Syndrome u. deren Heilung selbst dann, wenn die Therapie erst im Stadium der generalisierten oder drohenden Lähmungen einsetzt. Die Erfolge können aber nur erhalten werden bei Anwendung rasch ansteigender Dosen u. nach Erreichung des Spiegels weiterer großer Gaben über längere Zeit. — Die Technik der Vif. ist etwas verschieden von den Angaben von PAISSEAU. In jedem Stadium der Diphtherie muß schnell u. entschlossen gehandelt werden: Subcutane Injektion alle 3 Stdn., am 1. Tag jedesmal 1 mg, am 2. 2, am 3. 3 u. so schnell als möglich 4 u. 5 mg. Die maximale Dosis in 24 Stdn. lag für das Alter bis zu 5 Jahren zwischen 20 u. 30 mg, bis zu 12 zwischen 30 u. 50 u. bei Erwachsenen bei 50—80 mg. (Ann. Méd. 48. 430—42. 1947.) KANITZ. 4628

Rübsamen, *Die Kieselsäuretherapie des Fluor vaginalis*. Empfehlung von Antiovagintabletten der Firma ANTÄOGESELLSCHAFT, Dippoldiswalde-Ulberndorf, die mit verschied. medikamentösen Zusätzen (*AgNO₃*, *Argentum colloidalis*, *Argentum proteimicum*, *Ichthyol*, *Teer*, *Acidum tannicum*, *HgCl₂*, *Yatren*, *KMnO₄*, *ZnSO₄* usw.) geliefert werden, während die Grundmasse aus „Kieselsauren Erden“ besteht. Die Tabletten bewährten sich bei den verschied. Fluorformen. Nebenwrkgg. waren nicht zu beobachten. (Dtsch. Gesundheitswes. 2. 453—54. 15/7. 1947. Kipsdorf, Erzgebirge, Ausweichfrauenklinik.) JUNKMANN. 4628

P.-H. Nexmand und Ole Sylvest, *Experimentelle und klinische Untersuchungen neuer Antihistaminica und ihre Wirkung bei allergischen Erkrankungen*. Mit synthet. Antihistaminstoffen (*Lergitin* = *Antergan* u. *Amidryl* = β -Dimethylaminoäthylbenzhydridyl-ätherhydrochlorid) konnten experimentell erzeugte urticarielle Rkk. auf Histamin oder Histaminsubstanzen (Histaminquaddel, urticarielle Hautrkk. bei Allergikern, PRAUSNITZ-KÜSTNERSCHER Verss., Dermographismus, Brennesselurticaria) weder verhindert noch in ihrer Ausdehnung beschränkt werden. Vorbehandlung mit Antihistaminstoffen linderte subjektive Beschwerden im Verlauf der Reaktionen. In klin. Verss. wurden Heufieber u. Urticaria günstig beeinflusst. (Acta dermato-venerol. [Helsingfors] 27. 231—46. 1947. Kopenhagen, Kommune Hosp.) LANGECKER. 4628

C.-E. Sonck, *Ein eigentümlicher Fall von Pruritus*. Beschreibung eines seltenen Falls von Pruritus bei einem 22jährigen Soldaten. Neben Jucken an Kopf u. Rumpf

Ausgehen der Haare, hypochondr. Züge. Verschlimmerung trat ein nach: Ephedrin, Luminal, Acetylcholin, Bellafolin, Nicotinsäureamid u. bes. Vitamin K. Günstig wirkten Cortiron, Calcium, Gynergen. (Acta dermato-venereol. [Helsingfors] 27. 250—51. 1947.) LANGECKER. 4628

Olavi Kilpinen, *Über das Bäckereczem in Finnland*. Bei der Unters. von 653 Bäckern in Helsingfors fanden sich 8 Fälle von Ekzem, von denen 4 positiv auf Intracutanteste mit Getreideextrakten reagierten. (Acta dermato-venereol. [Helsingfors] 27. 216—24. 1947. Helsingfors, Univ., Klinik für Dermatol. u. Venerol.) LANGECKER. 4628

Stärke, *Die Therapie der Parodontose*. Übersicht. (Zahnärztl. Welt 2. 241—47. Sept. 1947. Berlin-Wilmersdorf, Helmstedter Str. 26 I.) JUNKMANN. 4628

N. I. Iwanow, *Die praktische Bedeutung des Schwefelwasserstoffantidots nach Strshishowski bei akuten Sublimatvergiftungen*. Das von STRSHISHOWSKI 1936 empfohlene „Antidotum metallorum“ wurde vom Vf. zunächst im Tiervers. erprobt. Kaninchen erhielten nach 2tägigem Hungern 30 mg/kg Sublimat in 1^oig. Lsg. per os u. 10, 15 bzw. 20 Min. später je 5 mg des Antidots (10 mg wirkten bereits tödlich). Das 10 Min. nach der Vergiftung gegebene Antidot rettete allen 3 Versuchstieren das Leben, das nach 20 Min. gegebene hingegen konnte den Tod der Tiere nicht mehr verhindern. Gab man gleichzeitig 1 cm³ Eiereiweiß pro 2,5 mg Sublimat, so trat der Tod bei allen Versuchstieren erst ein, wenn das Antidot 120 Min. nach dem Gift gegeben wurde. — In 73 Vergiftungsfällen am Menschen konnte die Wirksamkeit u. Ungiftigkeit des Antidots (100 cm³ mit 0,5% H₂S mit der Schlundsonde in den Magen eingebracht) erwiesen werden. Sieht man von den Fällen ab, in welchen die Hilfe zu spät kam (mehr als 2 Stdn. nach der Vergiftung), so betrug die Letalität bei Verabreichung des Antidots nach vorausgegangener Magenausspülung 16% (4 Fälle von 25). Wurde hingegen erst das Antidot gegeben u. 10 Min. nachher gespült, so betrug die Letalität nur 3% (1 Fall von 34). Ohne Anwendung des Antidots schwankt die Letalität nach Literaturangaben zwischen 14 u. 75%. (Советская Медицина [Sowjet-Med.] 11. Nr. 10. 30—32. Okt. 1947. Moskau, Med. Inst. des Ministeriums für Gesundheitswesen der RSFSR, Lehrstuhl für fakultative Therapie u. Moskauer Station für schnelle ärztl. Hilfe.) RENTZ. 4650

P. Euler, *Erblindungen durch Methylalkohol und deren Behandlung, insbesondere mit Kurzwellenbestrahlungen*. In 5 Fällen von Methylalkoholvergiftung wurde mit Kurzwellenbehandlung eine Besserung der Sehschärfe erzielt. (Klin. Monatsbl. Augenheilkunde augenärztl. Fortbild. 112. 172—82. 1947. Hannover.) LANGECKER. 4650

Martin Handmann sr., *Milchinjektion bei akuter Methylalkoholamblyopie*. In einem Fall von Methylalkoholamaurose konnte durch Fiebertherapie (Milch, Pyrifur, Perprotasin) in 19 Tagen die Sehschärfe auf $\frac{5}{6}$ bzw. $\frac{6}{8}$ bei fast n. Gesichtsfeld gebracht werden. (Klin. Monatsbl. Augenheilkunde augenärztl. Fortbild. 112. 182—85. 1947. Döbeln.) LANGECKER. 4650

I. A. Gussynin, *Vergiftung von Tieren durch blausäurebildende Pflanzen*. Vf. beschreibt Symptome, Therapie u. Prophylaxe der Blausäurevergiftung, die bei Haustieren manchmal entsteht nach dem Genuß verschied. Pflanzen (außer Steinfrüchten u. Flachs auch *Triglochia maritima* L., *Amygdalus nana* L., *Sorghum vulgare* Pers., *Sorghum sudanense* Stap., *Sorghum halepense* Pers., *Holcus lanatus* L., *Glyceria aquatica* Wh. b. u. a.), die durch hydrolyt. Spaltung der in ihnen enthaltenen CN-haltigen Glykoside Blausäure bilden können. (Ветеринария [Tierheilkunde] 24. Nr. 6. 32—34. Juni 1947. Allunions-Inst. für exp. Veterinärmed.) v. PEZOLD. 4650

G. W. Burksner, *Zur Frage der Ätiologie und Pathogenese der toxischen Hepatitis mit Ascites (heliotropische Toxikose)*. Die durch die Samen von *Heliotropium lasiocarpum* hervorgerufene heliotrop. Toxikose oder sogenannte tox. Hepatitis mit Ascites wurde außer bei Menschen auch bei Haustieren beobachtet. Die Krankheitserscheinung trat auf bei Aufnahme von Nahrung oder Prodd., die mit Heliotropsamen vermengt waren. Die in den Samen enthaltenen Alkaloide *Lasiocarpin* u. *Heliotrin* besitzen neben hepatotox. Wrkg. auch allg. tox. Eigenschaften. Die Samen von *Psoralea drupacea* riefen eine Erkrankung der Nieren hervor. (Гигиена и Санитария [Hyg. u. Sanitätswes.] 12. Nr. 6. 24—26. 1947. Usbek. wiss. tierärztl. Forschungs-Station u. Usbek. wiss. sanitäres Forschungs-Inst.) TROFIMOW. 4650

A. I. Stenberg und Ju. I. Schillinger, *Über die akute toxische Hepatitis mit Ascites*. (Vgl. vorst. Ref.) Allg. Überblick über die durch Samen u. Pflanze von *Heliotropium lasiocarpum* hervorgerufenen Krankheitserscheinungen. Von MENSCHIKOW wurde aus der Pflanze isoliert das Alkaloid *Heliotrin* (0,25—0,5%), C₁₆H₂₇O₅N, Krystalle aus Aceton; F. 125—126°; leicht lösl. in Alkohol. Der Geh. an dem anderen Alkaloid

Lasiocarpin, $C_{26}H_{33}ON$, beträgt 0,025%; nicht lösl. in P.Ae., A., Bzl. u. Ae.; F. 94—95°. Beide Alkaloide sind Ester des Aminoalkohols *Heliotridin*, $C_8H_{11}N(OH)_2$. — Bei Katzen wurden zu Beginn Apathie, Schläfrigkeit u. Appetitlosigkeit beobachtet. In der zweiten Woche traten dyspept. Erscheinungen u. Fieber auf, in der dritten Woche Brechreize, Gewichtsabnahme u. Krämpfe der Hals- u. Schluckmuskeln, in der vierten Woche der Einführung von Heliotropisamen der Tod. (Гигиена и Санитария [Hyg. u. Sanitätswes.] 12, Nr. 6. 26—33. 1947. Ernährungst. der Akad. für mediz. Wiss. der UdSSR, Sektor für Ernährungshygiene.) TROFIMOW. 4650

F. Pharmazie. Desinfektion.

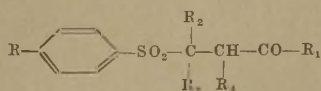
P. I. Onitzew, *Über die pharmakologische Aktivität kultivierter Arten des Fingerhuts*. Vf. untersucht kultivierte Fingerhutarten u. stellt fest, daß die Blätter aller 3 untersuchten Arten (*Digitalis purpurea*, *D. grandiflora*, *D. lutea*) herzwirksame Glykoside enthalten. Von den unter völlig gleichen Bedingungen kultivierten Pflanzen weisen die Blätter von *D. purpurea* die größte pharmakol. Aktivität auf. Ferner ist die Aktivität bei 1jährigen Pflanzen größer als bei 2jährigen, wobei sie bei letzteren nach der Blüte am größten ist. (Фармация [Pharmazie] 10, Nr. 2. 28—30. 1947. Ukrain. chem.-pharmazeut. wiss. Forschungsinst.) v. PEZOLD. 4782

K. Brand, *Zur Kenntnis des nach dem Formiat-Pottasche-Verfahren von Erich Wiedbrauck hergestellten Kaliumcarbonats*. Vf. beschreibt zunächst das WIEDBRAUCK-Verf. u. vergleicht dann Proben des auf diesem Wege vom Salzbergwerk Neustaßfurt seit 1938 großtechn. hergestellten Kaliumcarbonats mit einigen andersartig gewonnenen Pottaschesorten bzgl. der Erfüllung der Bedingungen des DAB 6. Sowohl die „calcinierte“ als auch die der Formel $2 K_2CO_3 \cdot 3 H_2O$ entsprechende „hydratierte Pottasche“ stellen hochwertiges Kaliumcarbonat dar, das frei von Formiat u. Oxalat lediglich etwas höhere Sulfat- u. Chloridgeh. aufweist. Nach Ansicht des Vf. dürfte aber diese Tatsache eine pharmazeut. Verwendung des WIEDBRAUCK-Carbonates nicht ausschließen. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland. 86. 33—41. 1947. Marburg/Lahn, Univ., Pharmaz.-Chem. Inst.) KNOBLAUCH. 4804

Harry Bentzen und K. Alb. Jensen, *Einige Untersuchungen über den Gehalt von Ferrolact an Ferriion bei der Herstellung und Aufbewahrung des Stoffes in Tablettenform*. Vf. finden bei der Unters. verschied. Handelspräpp. von Ferrolact (I) in Tablettenform 1,56—8,69% Ferriion (II) u. versuchen festzustellen, in welcher Phase der Herst. bzw. Aufbewahrung die Bldg. von II in erster Linie erfolgt. Auf Grund ihrer Verss. kommen sie zu folgenden Vorschriften für die Erlangung möglichst II-armer I-Präpp.: 1. möglichst reines Ausgangsmaterial muß verwendet werden; 2. bei der Granulierung müssen wasserhaltige Stoffe u. Fl. vermieden u. die Trocknung des Granulats bei gewöhnlicher Temp. im Tageslicht vorgenommen werden; 3. I-Tabletten, die nur für kürzere Zeit vorrätig gehalten werden dürfen, müssen unter gewöhnlichem Druck hergestellt u. ohne Verwendung von CaO in Gläsern mit gutschließenden Stopfen aufbewahrt werden. (Arch. Pharmac. og Chem. 54. (104.) 93—104. 1/3. 1947. Aarhus Eisenbahnapotheke u. Apotheke der Gemeindekrankenhäuser.) FRANKE. 4804

Carl Nielsen, *Forschung und Fortschritt in der amerikanischen pharmazeutischen Industrie*. (Vortrag gehalten in Dänemarks Pharmazeut. Gesellschaft.) Vortragsreferat ohne Literaturangaben. Unter anderem werden folgende, hauptsächlich während der letzten 5—6 Jahre entwickelten u. untersuchten Stoffe angeführt: Als *Sulfonamide* *Promin* (p,p'-Diaminodiphenylsulfon-N,N'-didextrosulfonat, I), *Diazon* (Di-Na-formaldehydsulfoxylatdiaminodiphenylsulfon, II), *Promizol* (2,4'-Diaminophenyl-5-thiazol-sulfon, III) gegen Tuberkulose u. Lepra; *Sulfathalidin* (Phthalylsulfathiazol), *Sulfasuxidin* (Succinylsulfathiazol) u. *Sulfaguanidin* gegen Darminfektionen. — *p-Aminoberzoesäure* gegen Rickettsia-Infektionen (Flecktyphus, Rocky-Mountains-Fieber). — *Folinsäure* (Pteroylglutaminsäure, IV) gegen Anämien, Sprue u. verwandte Ernährungsanämien. — *Evipal sol.* (*Evipan-Na*, cyclohexenylmethyl-N-methylbarbitursäures Na), *Pentothal-Na* (1-methylbutyläthylthiobarbitursäures Na) sowie *Curare* als Narcotica; *Dolantin* resp. *Demerol* (USA.) (1-Methyl-4-phenylpiperidin-4-carbonsäureäthylester) als Analgeticum; *Pavatin* (β-Diäthylaminoäthyl-fluoren-9-carboxylat-HCl) u. *Amethon* (3-[β-Diäthylaminoäthyl]-3-phenyl-2-benzofuranon-HCl) als krampfstillendes Mittel; *Tridion* (3,5,5-Trimethyloxazolidin-2,4-dion) gegen Epilepsia minor; *Atabrin* (*Alebrin*, 2-Methoxy-6-chlor-9-[4'-diäthylamino-1'-methylbutyl]-aminoaridin), *Plasmochin*, (6-Methoxy-8-N-[4'-diäthylamino-1'-methylbutyl]-aminochinolin), *Chlorochin* (zuerst SN-7618 genannt) (7-Chlor-4-[4'-diäthylamino-1'-methylbutylamino]-chinolin), *Präp. SN-13276* (8-[5'-Isopropylaminopentylamin]-6-methoxychinolinphosphat), *Paludrin*

NH₂-Gruppe oder eine N-haltige, in eine NH₂-Gruppe überführbare Gruppe (Nitro-, Acylaminogruppe usw.); R₁ einen substituierten oder unsubstituierten Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Aryl-, Aralkyl- oder Aralkenylrest; R₂, R₃ u. R₄ einen eben solchen Rest oder ein H-Atom bedeuten. Man setzt eine in p-Stellung durch eine NH₂-Gruppe od. dgl. substituierte Benzolsulfinsäure mit einem ungesätt. Keton, das mindestens eine Doppelbindung in α . β -Stellung zur Ketogruppe enthält, um, zweckmäßig unter



Erhitzen am Rückfluß u. in Ggw. von Verdünnungs- oder Lösungsmitteln, wie W., A. usw. Es wird angenommen, daß das S-Atom der Sulfinsäure sich mit dem β -C-Atom der Doppelbindung verbindet. — Man erhitzt 20 g *p*-Aminobenzolsulfinsäure (I) u. 13 g *Mesityloxyd* in 200 cm³ 95%ig. A. 1½ Stdn. am Rückfluß u. isoliert das kristallin. *p*-Aminophenyl-(1.1-dimethyl-2-acetyläthyl)-sulfon durch Eindampfen, F. 151° (Zers.). — Aus I u. Benzalacetone (II) *p*-Aminophenyl-(1-phenyl-2-acetyläthyl)-sulfon (III), F. 179 bis 181° (Zers.). — Aus *p*-Nitrobenzolsulfinsäure u. II *p*-Nitrophenyl-(1-phenyl-2-acetyläthyl)-sulfon, F. 125—126°. Hydrierung in Ggw. von PtO führt zu III. — Aus *p*-Acetylaminobenzolsulfinsäure u. II *p*-Acetylaminophenyl-(1-phenyl-2-acetyläthyl)-sulfon, F. 162 bis 163° (Zers.), das zu III verseift werden kann. — Aus I u. Benzalacetophenon *p*-Aminophenyl-(1-phenyl-2-benzoyläthyl)-sulfon, F. 210—212° (Zers.). — Aus I u. Dibenzalacetone *p*-Aminophenyl-(1-phenyl-2-cinnamoyläthyl)-sulfon, F. 210—212° (Zers.). — Die neuen Verbb. sind innere Antiseptica, die den Sulfonamiden überlegen sein sollen. (F. P. 929 019 vom 14/6. 1946. ausg. 15/12. 1947.) DONLE. 4807

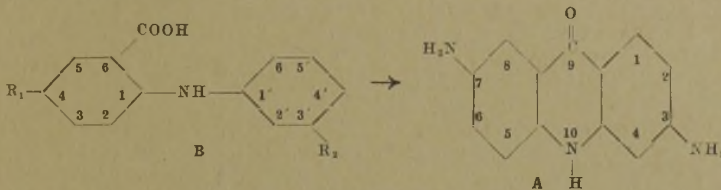
* **Hoffman-La Roche Inc., Piperidinabkömmlinge.** 1 Mol 2.4- oder 2.6-Lutidin wird mit 2 Mol eines 3.4-substituierten Benzaldehyds kondensiert, worauf katalyt. red. u. dann alkyliert oder erst alkyliert u. dann red. wird. Z. B. kocht man 24 (Teile) 2.6-Lutidin mit 60 *p*-Methoxybenzaldehyd in Ggw. von 50 Essigsäureanhydrid 66 Stdn. unter Rückfluß u. red. das gebildete 2.6-Bis-(*p*-methoxystyryl)-pyridin (F. 182—184°) mit H₂ in Ggw. von PtO₂ zu 2.6-Bis-[2-(*p*-methoxyphenyl)-äthyl]-piperidin (F. 154 bis 155°; Hydrochlorid, F. 209—211°), aus dem quartäre Salze mit *p*-Toluolsulfonsäureestern erhältlich sind, z. B. mit Methyl (F. 242—244°), Äthyl (F. 140—145°) u. 2-Benzoyloxyäthyl (F. 201—203°). Analog werden 2.6-Bis-(3.4-methylenedioxystyryl)-pyridin u. 2.6-Bis-[2-(3.4-methylenedioxyphenyl)-äthyl]-piperidin (Hydrochlorid, F. 168 bis 170°), ferner 2.6-Bis-(4-oxo-3-methoxystyryl)-pyridin (F. 147—148°) u. 2.6-Bis-[2-(4-oxo-3-methoxyphenyl)-äthyl]-piperidin (Hydrochlorid, F. 135—140°) sowie 2.4-Bis-[2-(*p*-methoxystyryl)-pyridin (F. 205°) u. 2.4-Bis-[2-(*p*-methoxyphenyl)-äthyl]-piperidin bzw. deren quartäre Salze hergestellt. Die Verbb. haben spasmolyt. u. analept. Aktivität. (E. P. 595 631, ausg. 11/12. 1947.) NOUVEL. 4807

* **Wellcome Foundation Ltd.,** übert. von: Eric Walton, *Alkylierung von 4-Carbäthoxy-4-phenylpiperidin.* Es werden Verff. zur Herst. der pharmakol. wirksamen 1-Alkyl-4-carbäthoxy-4-phenylpiperidine beschrieben. — Man erhitzt 7 g 4-Carbäthoxy-4-phenylpiperidin (I) u. 4,5 cem 40%ig. NaOH unter Zugabe von soviel C₂H₅OH, daß man eine klare Lsg. erhält, 10 Min. unter Rückfluß bei 100° mit 4,3 g C₂H₅J. Durch Ae.-Extraktion u. Behandlung mit alkohol. HCl erhält man 1-Methyl-4-carbäthoxy-4-phenylpiperidin-HCl (II), F. 183—185°. In ähnlicher Weise erhält man mit C₂H₅J das 1-Äthylderiv. (F. 171°), das man auch durch tropfenweise Zugabe von 4,6 g (C₂H₅)₂SO₄ zu 7,0 g I in wss. alkohol. NaOH bei 100° herstellen kann. — Mit dem Carbonat von I (erhältlich aus einer äther. Lsg. von I u. CO₂) u. dem geeigneten Alkyljodid erhält man die folgenden 1-alkylsubstituierten I-HCl-Deriv.: *Isopropyl*, F. 165°; *Butyl*, F. 183°; *sek.-Butyl*, F. 179°; *Amyl*, F. 178°; *Allyl* (aus Allylbromid), F. 162°. (E. P. 592 016, ausg. 4/9. 1947.) ROICK. 4807

Winthrop-Stearns Inc., New York, übert. von: Wolfgang Huber, *Castleton-on-Hudson, N. Y., V. St. A., Gefäßerweiternde pharmazeutische Präparate* stellen Alkyl-ester der Nicotinsäure in Ölen gelöst oder emulgiert dar. Sie können für intramuskuläre Injektionen u. als Hautsalben angewandt werden u. sind bei Mensch u. Tier wirksam. Die Alkylgruppe der Ester soll 4—8 C-Atome besitzen; die übrigen Ester verursachen leicht Ödeme oder Ekzeme. Bevorzugt angewandt wird Nicotinsäure-*n*-hexylester u. als Lösungsm. *Oliven-, Sesam- oder Maiskeimöl*, sowie *Glycerin, Äthylen-, Propylen- oder Polyäthylenglykol*; die Konz. der Lsgg. soll 1—10% betragen. Die Absorption durch die Haut nimmt nur wenige Min. in Anspruch. Die Wrkg. hält 2—4 Stdn. an. Die Verbb. werden bes. bei der RAYNAUDSchen Krankheit angewandt. Zur Herst. der Verbb. kocht man z. B. 550 g Nicotinsäure mit 2450 g Thionylchlorid 1 Stde. lang am Rückflußkühler, dest. das überschüssige Thionylchlorid ab u. mischt das zurückbleibende Nicotinylochlorid-HCl mit 1 Liter wasserfreiem *n*-Butylalkohol. Nach Beendigung der

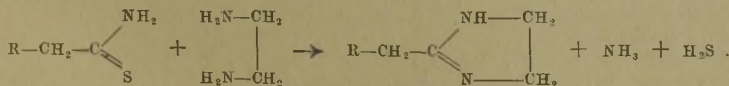
zuerst einsetzenden spontanen Rk. wird das Gemisch 1 Stde. lang am Rückflußkühler erhitzt, dann der überschüssige Butylalkohol im Vakuum abdest., das Gemisch mit Eis gekühlt u. 1500 ccm 33%ig. K_2CO_3 -Lsg. zugegeben. Das sich abscheidende Öl wird durch Vakuumdest. gereinigt u. stellt *Nicotinsäurebutylester*, Kp.₁₁ 127—128°, dar, Ausbeute 554 g. (A. P. 2 431 558 vom 22/5. 1945, ausg. 25/11. 1947.) KALIX. 4807

Ward, Blenkinsop & Co. Ltd., Alan August Goldberg und William Kelly, England, Herstellung von Acridonen (A), die in 3- und 7-Stellung je einen Substituenten tragen, in dem ein N-Atom direkt an ein Kern-C-Atom gebunden ist. Eine Diphenylamin-2-carbonsäure (B), die in 4-Stellung einen Substituenten R_1 u. in 3'-Stellung einen Substituenten R_2 trägt, wird mit H_2SO_4 erhitzt (R_1 bedeutet eine, gegebenenfalls substituierte, NH_2 , eine Nitro-, Nitroso-, Azo-, Hydrazo- oder Hydroxylaminogruppe; R_2 eine, gegebenenfalls substituierte oder geschützte, NH_2 , eine Azo-, Hydrazo- oder Hydroxylaminogruppe). Sind R_1 u./oder R_2 Acylaminogruppen, so wird die Ringschließung, die in 6'-Stellung erfolgt, im allg. von einer Entacylierung begleitet. Liegen Nitro-, Nitrosogruppen usw. vor, so werden diese nach der Cyclisierung zu NH_2 -Gruppen red., z. B. mit Sn u. HCl. — Man erhitzt 60 (Teile) 3'-Amino-4-acetylamindiphenylamin-2-carbonsäure mit 773 konz. H_2SO_4 2 Stdn. auf 100°, kühlt ab, gibt 200 W. zu, erhitzt noch einmal 30 Min. auf 100°, macht mit NH_3 alkalisch. 3,7-Diaminoacridon (I), F. 350—352°. — Aus 3'-Amino-4-nitrodiphenylamin-2-carbonsäure (II) 3-Amino-7-nitroacridon (III), dann I. (II entsteht bei der Kondensation von 2-Chlor-5-nitrobenzoesäure mit *m*-Phenylendiamin.) — Aus 3'-Acetylamino-4-nitrodiphenylamin-2-carbonsäure, F. 294°, wird ebenfalls III erhalten. — I kann zu 3,7-Diaminoacridin (IV) red. werden, z. B. mit Na-Amalgam. Das dabei auftretende Diaminoacridin wird mit O_2 oder Luft in Ggw. von $FeCl_3$ u. dgl. zu IV wieder aufoxydiert. IV bildet ein Monohydrochlorid u. hat pharmakol. Bedeutung.



(F. P. 923 750 vom 12/3. 1946, ausg. 16/7. 1947. E. Priorr, 12/3. 1945 u. 22/2. 1946.) DONLE. 4807

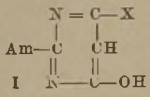
Løvens Kemiske Fabrik v/Aug. Kongsted, Dänemark, Herstellung von 2-Methylimidazolinen, deren Methylgruppe durch Arylreste substituiert ist. Man setzt 1,2-Diamine mit Arylessigsäurethioamid, die am Arylrest oder im aliphat. Teil Substituenten enthalten können, um:



(R = Aryl). — Z. B. gibt man zu 288 g Phenylessigsäurethioamid 168 g Äthylendiaminhydrat, erwärmt im Vakuum 25 Min. auf dem Wasserbad, läßt 15 Min. im Vakuum stehen, säuert mit HCl an, filtriert, dampft im Vakuum bis zur Sirupkonsistenz ein, verrührt mit A., trennt Äthylendiaminhydrochlorid ab, engt ein, löst in A., fällt mit Ae.: 2-Benzylimidazolinhydrochlorid, F. 169—170°. — In analoger Weise aus α -Phenylpropionylthioamid 2-(α -Phenyläthyl)-imidazolinhydrochlorid, F. 155—156°; aus *p*-Tolylessigsäurethioamid 2-(*p*-Methylbenzyl)-imidazolinhydrochlorid, F. 206—207°; aus Naphthyl-(1)-essigsäurethioamid 2-[Naphthyl-(1')-methyl]-imidazolinhydrochlorid, F. 247 bis 248°; aus 2-Methylnaphthyl-(1)-essigsäurethioamid 2-[2'-Methylnaphthyl-(1')-methyl]-imidazolinhydrochlorid, F. 270—272°; aus α -[Naphthyl-(1')]-propionsäurethioamid 2-[α -Naphthyl-(1')-äthyl]-imidazolinhydrochlorid, F. 257—258°. — Heilmittel. (F. P. 926 661 vom 9/4. 1946, ausg. 8/10. 1947. Dän. Priorr. 9/7. 1941 u. 2/3. 1942.) DONLE. 4807

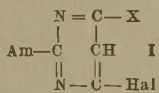
Imperial Chemical Industries Ltd., übert. von: Francis Henry Swinden Curd, Clifford Gordon Raison, und Francis Leslie Rose, Blackley, Manchester, England, Pyrimidinverbindungen der allg. Formel I, worin X ein KW-stoff-Radikal u. Am eine Arylaminogruppe bedeuten, die unsubstituiert sein oder einen oder mehrere nicht saure Substituenten, wie Halogenatome, Nitrogruppen, KW-stoff-Radikale (die ihrerseits wiederum gegebenenfalls einfache Substituenten tragen können, welche mit der Arylaminogruppe unmittelbar oder durch eine Imino-, Sulfonyl- oder Carbonylgruppe verbunden sein

können), Alkoxygruppen, Alkylmercaptogruppen, Cyangruppen oder veresterte Carboxylgruppen tragen kann. Die Verb. gemäß Formel I werden erhalten, wenn man das entsprechende Amin mit einem 4-Oxypyrimidin, das in 6-Stellung durch ein KW-stoff-Radikal u. in 2-Stellung durch eine Alkylmercapto- oder substituierte Alkylmercaptogruppe substituiert ist, zusammen erhitzt u. dabei in Ggw. eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels arbeitet, dabei wird Alkylmercaptan frei u. 2-Arylamino-4-oxy-6-substituiertes



Pyrimidin gebildet. Die 4-Oxypyrimidine mit einem KW-stoff-Radikal in 6-Stellung u. einer Alkylmercapto- oder substituierten Alkylmercaptogruppe in 2-Stellung erhält man aus den entsprechenden Alkylmercaptanen u. Formylessigsäureestern die am β -C-Atom KW-stoff-Radikale tragen oder durch direkte S-Alkylierung des 6-substituierten 2-Mercapto-4-oxypyrimidins. Beispiele für geeignete Mercaptoverb. sind: 2-Methylmercapto-4-oxy-6-methyl-, 2-Methylmercapto-4-oxy-6-äthyl-, 2-Methylmercapto-4-oxy-6-phenylpyrimidin, auch die entsprechenden 2-Äthylmercapto- u. 2-Benzylmercaptoverb. sind verwendbar. Beispiele für Arylamine sind: Anilin, o-, m- u. p-Toluidine, o- u. p-Bromaniline, p-Methylmercaptoanilin, 2,4-, 3,4- u. 2,5-Dichloraniline, 3,4- u. 3,5-Dimethylaniline, 2-Methyl-4-chloranilin, 3-Chlor-4-methylanilin, 3,5-Dibromanilin, 4-Dimethylaminoaniline, p-Nitranilin, p-Cyananilin, p-Carbomethoxyanilin, p-Äthoxyanilin, p-n-Butylaniline, p-Phenylamin, α - u. β -Naphthylamine, 4-Chlor- α -naphthylamin, 6-Brom- β -naphthylamin, 6-Methoxy- β -naphthylamin. Man erhitzt z. B. ein inniges Gemisch von 46,8 (Teilen) 2-Methylmercapto-4-oxy-6-methylpyrimidin u. 140 p-Chloranilin 48 Stdn. auf 130 bis 135°. Unter Freiwerden von Methylmercaptan verfestigt sich das anfangs fl. Gemisch. Nach dem Abkühlen setzt sich das Reaktionsgemisch ab. Man kocht hierauf mit 400 A., läßt erneut abkühlen, filtriert das 2-p-Chloranilino-4-oxy-6-methylpyrimidin ab, wäscht mit A. u. trocknet bei 60—65°. Farblose dicke Plättchen mit f. 294° aus β -Äthoxyäthanol. In ähnlicher Weise erhält man: 2-p-Anisidino-4-oxy-6-methylpyrimidin (methylpyrimidin = mp.), mit F. 212—213°; 2-p-Äthoxyanilino-4-oxy-6-mp., 187 bis 189°; 2-p-Bromanilino-4-oxy-6-mp., 284—286°; 2-p-Butylanilino-4-oxy-6-mp., 195—196°; 2-p-Carbomethoxyanilino-4-oxy-6-mp., 274—276°; 2-p-Phenylanilino-4-oxy-6-mp., 258 bis 259°; 2-p-Cyananilino-4-oxy-6-mp., 330°. Ferner 2- β -Naphthylamino-4-oxy-6-mp. 243—245°; 2- α -Naphthylamino-4-oxy-6-mp., 256—257°; 2-(4'-Chlor-1'-naphthylamino)-4-oxy-6-mp., 298—301°; 2-(6'-Brom-2'-naphthylamino)-4-oxy-6-mp., 286—288°; 2-(6'-Methoxy-2'-naphthylamino)-4-oxy-6-mp., 238—239°; 2-(2'-4'-Dichloranilino)-4-oxy-6-mp., 278—280°; 2-(3'-4'-Dichloranilino)-4-oxy-6-mp., 250—252°; 2-(2'-5'-Dichloranilino)-4-oxy-6-mp., 244—246°; 2-(2'-Methyl-4'-chloranilino)-4-oxy-6-mp., 252—254°; 4-Oxy-2-(3'-chlor-4'-methylanilino)-6-mp., 252—254°; 2-(3'-Chloranilino)-4-oxy-6-mp., 227—229°; 4-Oxy-2-(2'-chloranilino)-6-mp., 244—246°; 2-Anilino-4-oxy-6-mp., 244—246°; 2-(3'-4'-Dimethylanilino)-4-oxy-6-mp., 238—239°; 4-Oxy-2-(3'-5'-dimethylanilino)-6-mp., 268°; 2-(3'-5'-Dibromanilino)-4-oxy-6-mp., 325°; 2-(2'-Methoxyanilino)-4-oxy-6-mp., 245 bis 246°; 2-(2'-Methylanilino)-4-oxy-6-mp., 204°; 4-Oxy-2-(3'-methylanilino)-6-mp., 212 bis 213°; 2-(4'-Dimethylaminoanilino)-4-oxy-6-mp., 240—242°; 2-p-Chloranilino-4-oxy-6-phenylpyrimidin, 312—313°; 2-p-Toluidino-4-oxy-6-mp., 230°; 2-p-Methylmercaptoanilino-4-oxy-6-mp., 210—212°; 2-p-Nitranilino-4-oxy-6-mp., über 300°. Die Verb. sind wertvolle Zwischenprod. für die Herst. von Therapeutica, bes. von Antimalariamitteln. (A. P. 2433439 vom 1/9. 1944, ausg. 30/12. 1947. E. Prior. 6/4. 1944.) Probst. 4807

Imperial Chemical Industries Ltd., übert. von: Francis Henry Swinden Curd, Clifford Gordon Reason, und Francis Leslie Rose, Blackley, Manchester, England, Herstellung von Pyrimidinverbindungen. Läßt man auf 4-Oxypyrimidin PCl_5 , PBr_5 , POCl_3 oder POBr_3 bzw. ein Gemisch von PCl_5 u. POCl_3 einwirken, so erhält man 4-Halogenpyrimidine der Formel I, worin Hal Cl oder Br, X ein KW-stoff-Radikal u.



Am eine Arylaminogruppe, die Halogenatome, Nitrogruppen usw. als Substituenten tragen kann, bedeuten. Aus den entsprechenden Chlorpyrimidinen erhält man z. B.: 4-Chlor-2-p-chloranilino-6-mp. (mp. = methylpyrimidin), F. 126—127°; 4-Chlor-2-p-anisidino-6-mp., 103—105°; 4-Chlor-2-(p-äthoxyphenyl)-6-mp., 116—118°; 4-Chlor-2-p-toluidino-6-mp., 104—106°; 4-Chlor-2-p-methylmercaptoanilino-6-mp., 81—82°; 2-p-Cyananilino-4-chlor-6-mp., 215—216°; 2-p-Nitranilino-4-chlor-6-mp., 248—250°; 4-Chlor-2- β -naphthylamino-6-mp., 145—147°; 4-Chlor-2-(6'-brom-2'-naphthylamino)-6-mp., 152—153°; 4-Chlor-2-(6'-methoxy-2'-naphthylamino)-6-mp., 148—150°; 4-Chlor-2-(2'-4'-dichloranilino)-6-mp., 120—122°; 4-Chlor-2-(3'-4'-dichloranilino)-6-mp., 134—136°; 4-Chlor-2-(3'-5'-dibromanilino)-6-mp., 131—132°; 4-Chlor-2-(2'-methyl-4'-chloranilino)-6-mp., 107—108°; 4-Chlor-2-(3'-chlor-4'-methylanilino)-6-mp., 115—117°; 4-Chlor-2-(2'-5'-dichloranilino)-

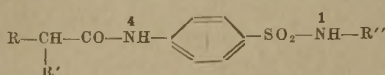
6-mp., 101°; 4-Chlor-2-(3'-4'-dimethylanilino)-6-mp., 128—129°; 4-Chlor-2-(3'-5'-dimethylanilino)-6-mp., 86—88°; 4-Chlor-2-(4'-bromanilino)-6-mp., 140—141°; 4-Chlor-2-(4'-n-butylianilino)-6-mp., 51—53°; 4-Chlor-2-(3'-chloranilino)-6-mp., 116—118°; 4-Chlor-2-(2'-chloranilino)-6-mp., 99—100°; 4-Chlor-2-(2'-methylanilino)-6-mp., 116—118°; 4-Chlor-2-(3'-methylanilino)-6-mp., 101—102°; 4-Chlor-2-anilino-6-mp., 92—94°; 4-Chlor-2-(methoxyanilino)-6-mp., 103—104°; 2-(4'-Chloranilino)-4-chlor-6-phenylpyrimidin, 166—168°; 4-Chlor-2-(4'-dimethylaminoanilino)-6-mp., Kp. 100—120°, F. 157—159°; 2-(4'-Phenylanilino)-4-chlor-6-mp., 124—125°; 4-Chlor-2-(1'-naphthylamino)-6-mp., 131—132°; 4-Chlor-2-(4'-chlor-1'-naphthylamino)-6-mp., 170°. Die Verbb. sind wertvolle Zwischenprod. für die Herst. chemotherapeut. Mittel, bes. Antimalariamittel. (A. P. 2433440 vom 1/9. 1944, ausg. 30/12. 1947. E. Prior. 6/4. 1944.) PROBST 4807

* Imperial Chemical Industries Ltd., übert. von: Francis H. S. Curd, Dora N. Richardson und Francis L. Rose, *Synthese und Hydrierung von Derivaten des 5-Nitropyrimidins*. Durch die Synth. von 5-Nitropyrimidinderiv. u. ihre Hyrierung (bei gewöhnlichem Druck in Ggw. von RANEY-Ni, Pt-Oxyd oder Pd-Kohle) zu den entsprechenden 5-Aminopyrimidinderiv. erhält man parasiticide Mittel u. Antimalariamittel. — Hydriert man 7,57 (g) in 100 CH₃OH verteiltes 2-p-Chloranilino-4-(2-diäthylaminoäthylamino)-6-methyl-5-nitropyrimidin bei Raumtemp. in Ggw. von RANEY-Ni, filtriert das Gemisch, verdampft die Lsg. im Vakuum u. kryst. den Rückstand aus einer Bzl.-PAe.-Lsg. um, so erhält man 5-Amino-2-p-chloranilino-4-(2-diäthylaminoäthylamino)-6-methylpyrimidin, F. 148—150°. In ähnlicher Weise erhält man die folgenden 5-Amino-6-methylpyrimidine: das 2-p-Chloranilino-4-(3-diäthylaminopropylamino)-Deriv., F. 155—157°; das 4-p-Chloranilino-2-(3-diäthylaminopropylamino)-Deriv., F. 133—135°; das 4-p-Chloranilino-2-(3-diäbutylaminopropylamino)-Deriv., F. 89 bis 90°; das 4-p-Chloranilino-2-(2-diäthylaminoäthylamino)-Deriv., F. 120—122°; u. das 4-p-Chloranilino-2-(3-isopropylmethylamino)-propylamino)-Deriv., F. 104—106°. — p-Bromanilin kondensiert man in sd. alkohol. Lsg. mit 2-Chlor-4-(3-diäthylamino-propylamino)-6-methyl-5-nitropyrimidin-HCl. Das erhaltene 2-p-Bromanilino-4-(3-diäthylaminopropylamino)-6-methyl-5-nitropyrimidin, Krystalle aus PAe., F. 94—96°, hydriert man zum 5-Amino-2-p-bromanilino-4-(3-diäthylaminopropylamino)-6-methylpyrimidin, F. 154°. — 52 2,4-Dichlor-6-methyl-5-nitropyrimidin in 250 A. versetzt man bei 0° allmählich mit 39,5 N⁴-Diäthyl-1,4-diaminopentan in 150 A., rührt 28 Stdn., vermischt mit 32 p-Chloranilin, erhitzt 3 Stdn. unter Rückfluß, verdampft zur Trockne, löst den Rückstand in verd. Essigsäure, fällt erneut mit NaOH, kryst. aus CHCl₃ um, löst in Bzl. u. hydriert das mit HCl-Gas ausgefällte 2-p-Chloranilino-4-(4-diäthylamino-1-methylbutylamino)-6-methyl-5-nitropyrimidin-2 HCl, F. 204—206° (nach dem Umkrystallisieren aus A.-Essigsäureäthylester) bei 40—45° zum entsprechenden Amino-deriv., F. 166—168°. (E. P. 587 560, ausg. 29/4. 1947.) ROICK 4807

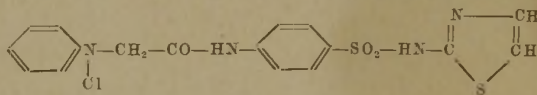
* Aktiebolaget Astra Apotekernes Kemiska Fabriker, übert. von: E. T. Eriksson, (Phenylsulfonamido)-pyrimidine. 2-Sulfanilamido-4,6-dihalogenpyrimidin (I) oder ein 2-(Phenylsulfonamido)-4,6-dihalogenpyrimidin mit einer in p-Stellung befindlichen, in eine Aminogruppe überführbaren Gruppe wird mit einem Dehalogenierungsmittel, z. B. Zn-Staub u. W. oder H in Ggw. eines Katalysators, behandelt, um das 2-Sulfanilamidopyrimidin oder das entsprechende p-substituierte 2-(Phenylsulfonamido)-pyrimidin zu erhalten. I wird durch Behandlung von 2-Sulfanilamido-4,6-dioxy-pyrimidin (II) mit einem halogenierenden Mittel, bes. POCl₃, hergestellt. II erhält man durch Kondensation von Sulfanilylguanidin (III) mit einem Malonsäureester (IV). In einem Beispiel wird III mit IV in Ggw. von C₂H₅ONa kondensiert, das II mit Säure gefällt, unter Rückfluß mit POCl₃ erhitzt, das 2-Sulfanilamido-4,6-dichlorpyrimidin in W. gefällt u. durch Kochen in W. mit Zn-Staub u. NaOH dehalogeniert. (Schwed. P. 120 065, ausg. 4/11. 1947.) ROICK 4807

Hoffmann-La Roche, Inc., V. St. A., *Herstellung neuer Sulfanilamidderivate* der allg. Formel (vgl. nächste Seite) in der R Wasserstoff oder einen Alkylrest, R' einen quaternären Stickstoffrest u. R'' einen heterocycl. Kern bedeuten. Man setzt N⁴-Halogenacylderiv. von Sulfanilamid, die in N¹-Stellung einen heterocycl. Kern enthalten, z. B. 2-(N⁴-Chloracetylsulfanilamido)-pyrimidin (IV), 2-(N⁴-α-Chlor- oder Brompropionylsulfanilamido)pyrimidin (VI), 2-(N⁴-Chloracetylsulfanilamido)-thiazol (II) oder -pyridin (III), 2-(N⁴-α-Brompropionylsulfanilamido)-thiazol (V), oder die Sulfite, Sulfate, Alkylsulfonate Arylsulfonate der N⁴-Oxyacylderiv. mit tert. Aminen, wie Pyridin (I) oder Trimethylamin (IX), um, gegebenenfalls in Ggw. eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels. Verwendet man ein wss. Reaktionsmedium, so gelangt man anstatt zu den wasserlöslichen Salzen der Reaktionsprod. zu den entsprechenden freien Basen oder manchmal zu ihren intramol. Anhydriden, d. h. Betainen. — Z. B. rührt man tropfenweise 100 cm³

trockenes I unter Rückfluß in eine Suspension von 33 g II in 300 cm³ wasserfreiem Dioxan, erhitzt 6 Stdn. am Rückfluß, verjagt die Lösungsmittel im Vakuum, löst den Rückstand in möglichst wenig kaltem W., filtriert unter Zusatz von Kohle, dampft das Filtrat zur Trockne, löst das Prod. in wss., sd. A. u. fällt es mit Äther. 2-N⁴. (N-Pyridiniumacetyl)-sulfanilamidothiazolchlorid, F. 174—178°, der untenst. Zusammensetzung. — Aus I u. III 2-N⁴.(N-Pyridiniumacetyl)-sulfanilamidopyridin-



chlorid, F. 165—169°. — Aus I u. IV 2-N⁴.(N-Pyridiniumacetyl)-sulfanilamidopyrimidinchlorid, F. 263—265°. — V [aus 2-Sulfanilamidothiazol u. α -Brompropionylbromid (VII)], F. 211—213°, wird mit I zu 2-N⁴.(N- α -Pyridiniumpropionyl)-sulfanilamidothiazolbromid, F. 153—155° (Zers.), umgesetzt. — VI [aus 2-Sulfanilamidopyrimidin (VIII) u. VII] gibt mit I 2-N⁴.(N- α -Pyridiniumpropionyl)-sulfanilamidopyrimidinbromid, F. 167—173°. — Das aus VIII u. α -Chlorpropionylchlorid erhaltliche 2-(N⁴- α -Chlorpropionylsulfanilamido)-pyrimidin, F. 223—224° (Zers.), wird mit I zu 2-N⁴.(N- α -Pyridiniumpropionyl)-sulfanilamidopyrimidinchlorid, F. 235—236° (Zers.), umgesetzt. — Aus II u. IX 2-N⁴.(Trimethylammoniumacetyl)-sulfanilamidothiazolchlorid, F. 225 bis 228° (Zers.). Bei der Umsetzung in wss. Lsg. zunächst ein Gemisch aus der freien quaternären Base u. dem unter Abspaltung von 1 Mol. W. entstehenden Betain. — Aus III u. einer wss. IX-Lsg. ein Betain vom F. 240—241° (Zers.), das mit HCl 2-N⁴.(Trimethylammoniumacetyl)-sulfanilamidopyrimidinchlorid (Zers. bei 221,5—222°) bildet. — Aus IV u. IX ein Prod., das mit HCl 2-N⁴.(Trimethylammoniumacetyl)-sulfanilamidopyrimidinchlorid, Zers. bei 238—239°, bildet. — Aus VI u. IX 2-N⁴.(α -Trimethylammoniumpropionyl)-sulfanilamidopyrimidinbromid, Zers. bei 214—215°. — Eingeweideantiseptica. (F. P. 929 401 vom 15/6. 1946, ausg. 26/12. 1947.) DONLE. 4807



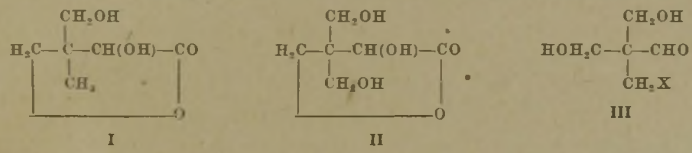
Lederle Laboratories, Inc. und Samuel Kushner, V. St. A., Herstellung von Alkylestern der α -[4-Carboxythiazolidinyl-(2)]-phenacetursäure (I), die der allg. Formel Ia entsprechen (R bedeutet einen Alkylrest mit 1—18 C-Atomen u. X Wasserstoff, einen Alkylrest oder einen salzbildenden Rest). Man setzt einen Alkylester von α -Formylphenacetursäure mit Cystein, einem seiner Ester oder Salze bei mäßiger Temp., z. B. bei 0—50°, um. — Zu einer eisgekühlten Suspension von 0,68 g Na (als Äthylat) in 10 cm³ Ae. gibt man unter Rühren tropfenweise 2,5 cm³ Ameisensäureäthylester, dann nach Kühlung 6,33 g Phenacetursäureäthylester. Nun schüttelt man, läßt 6 Tage stehen, versetzt mit Eis, extrahiert mit Ae., säuert die alkal. Schicht mit Eisessig an, nimmt das sich ausscheidende Öl in Ae. auf, trocknet, dampft ein. Der Rückstand besteht aus α -Formylphenacetursäureäthylester (II). 2,4-Dinitrophenylhydrazon, F. 186 bis 188°. Man gibt dann zu einer Lsg. von 0,3 g II in 5 cm³ A. 0,2 g Cysteinhydrochlorid (III) in 7 cm³ W. u. 0,12 g K-Acetat. Nach 2 Tagen wird der Nd. gesammelt. I-Athylester. Aus α -Formylphenacetursäurebutylester u. III der Butylester von I. — Zwischenprodd. für die Herst. baktericider Verbindungen. (F. P. 924 260 vom 20./3. 1946, ausg. 31/7. 1947. A. Prior. 4/4. 1945.) DONLE. 4807

* Merck & Co., Inc., übert. von: Jackson W. Foster, Gewinnung von Riboflavin. In Kulturen von *Eremothecium ashbyii* entsteht bei Anwendung einer beständigen Rührung u. Luftzufuhr in der Nährlg. Riboflavin in einer prakt. verwertbaren Konz. von 368 bis 400 γ im cm³ neben Spuren anderer Vitamine. Diese können abgetrennt oder die Lsg. ungereinigt als Zusatz zu Viehfutter verwendet werden. Die Nährlg. enthält 2—10% Kohlenhydrate, z. B. Melasse, 0,5—1% proteinhaltiges Material, z. B. Hefe u. die üblichen Mineralsalze. Der Prozeß wird bei 27—33° u. einem pH-Werte von 4,6—5,6 durchgeführt. (E. P. 593 027, ausg. 7/10. 1947.) KALIX. 4809

Merck & Co., Inc., V. St. A., Mikrobiologische Herstellung von Riboflavin (Vitamin B₂) und von an diesem und anderen Vitaminen angereicherten Kohlenhydratlösungen. Man züchtet den Pilz *Eremothecium Ashyii* in submergierten Kultur unter Belüftung des in Bewegung befindlichen fl. Nährmediums. Das pH soll 4,6—5,6 u. die Temp. 27—35° betragen; das Medium soll N-haltige organ. Verb. u. weniger als 10% an einem C-haltigen Nährstoff, z. B. Dextrose, Mannose, Glycerin u. dgl., aufweisen. Geeignete

N-haltige Prodd. sind Hefeextrakt, Peptone, entrahmte Milch, Infuse von Gehirn u. Herz, Kleie, Getreidekeime, Fleischextrakt, Melasse usw. Die Erzeugnisse lassen sich auf reines Vitamin B₂ aufarbeiten oder zur Anreicherung in Nahrungsmitteln verwenden; mit Melasse bereitete Prodd. können als Zusätze zu siliertem Heu für die Tierfütterung verwendet werden. — Z. B. wird ein Medium, das 1% Hefeextrakt u. 10% Melasse enthält, 15 Min. bei einem Dampfdruck von 1,05 kg/cm² sterilisiert, abgekühlt, nach Einstellung eines p_H von 4,5—5,6 mit einer 3 Tage alten Kultur des Pilzes geimpft u. bei 27—30° mit 200 cm³ Luft pro Min. u. pro 100 cm³ Medium 5 Tage belüftet. Nach Abtrennung der Kultur wird das Medium mikrobiol. geprüft: 458 γ Riboflavin/cm³. — Aus einem Medium mit 10% Melasse u. 1% Hefeextrakt wurde eine Fl. mit einem Geh. von 400 (γ) Riboflavin, 18,2 Pantothensäure, 4,25 Nicotinsäure, 0,005 Biotin u. 0,09 Thiamin pro cm³ erzielt. (F. P. 929 094 vom 8/3. 1946, ausg. 16/12. 1947.) DONLE. 4809

Merek & Co., Inc., V. St. A., Herstellung von Wachstumbeschleunigern, die der Kategorie der Pantothensäure angehören, aber mehr Oxygruppen als diese enthalten. Die neuen Verb. entsprechen der allg. Formel HOH₂C-C(CH₂OH)(CH₂X)-CH(OH)-CO-NH-(CH₂)₂-COOH, in der X Wasserstoff oder OH bedeutet, u. werden durch Rk. von γ-Lactonen, die mehr als 3 C-Atome enthalten, z. B. der Zus. I oder II, mit β-Alaninestern u. Verseifung der entstehenden Ester gewonnen. — Die als Ausgangsstoffe dienenden γ-Lactone bilden sich bei der Umsetzung von HCN mit Aldehyden der Formel III sowie anschließenden Hydrolyse u. Lactonisierung der Reaktionsprodukte. — 20 g Propionaldehyd werden mit 55 g 38%ig. Formaldehyd (IV) u. 30 g K₂CO₃ behandelt, der entstehende viscosc Aldehyd mit 10 cm³ wasserfreier HCN in Ggw. von Triäthylamin umgesetzt, das Prod.



mit 6nHCl 4 Stdn. erhitzt, alkal. gemacht, mit Ae. extrahiert, die wss. Lsg. (unter Verwerfung der äther. Auszüge) mit HCl auf p_H 1 eingestellt, 5 Stdn. erhitzt, usw. Das anfallende Lacton I (2,8 mg) wird mit β-Alaninmethylester (10 mg) 1 Stde. auf 70° erwärmt, das Prod. mit 0,1 cm³ nNaOH in Methanol zu der rac. Säure der Zus. HOH₂C-C(CH₂OH)(CH₃)-CH(OH)-CO-NH-(CH₂)₂-COOH verseift. — Lacton II durch Kondensation von Acetaldehyd mit IV, Überführung in das Cyanhydrin, Hydrolyse usw. Mit einem β-Alaninester gelangt man zur Säure HOH₂C-C(CH₂OH)₂-CO-NH-(CH₂)₂-COOH. (F. P. 928 700 vom 8/3. 1946, ausg. 4/12. 1947.) DONLE. 4809

Merek & Co., Inc., V. St. A., Herstellung von Pantothensäure (I) und ihren Salzen in reinem Zustand. Man erhält pantothensäure, opt.-akt. bzw. rac. Erdalkalisalze durch Umsetzung eines Erdalkalialkoholats oder -hydroxyds mit β-Alanin (II) oder einem seiner Ester u. mit α-Oxy-β-β-dimethyl-γ-butyrolacton in W. u./oder einem niedrigen aliphat. Alkohol u. Umkrystallisieren aus einem solchen Alkohol. Die bevorzugte Temp. liegt bei ca. 0°. Die Salze können in freie I übergeführt u. diese durch Extraktion mit Ae., dann mit A. u. Zufügung von Aceton zur alkoh. Lsg. gereinigt werden. Dem Verf. können die l-, d- u. rac. Form unterworfen werden. — Z. B. gibt man 3,1 g CaO zu 30 cm³ W., versetzt mit 9,34 g II, rührt bis zur völligen Aufslg., versetzt bei 0° mit 13 g l-α-Oxy-β-β-dimethyl-γ-butyrolacton (III), hält 4 Stdn. bei 0°, verd. mit 20 cm³ W., neutralisiert durch Einleiten von gasförmigem CO₂, gibt Kohle zu, filtriert, engt das Filtrat im Vakuum bei 40° auf Sirupkonsistenz ein, löst in 30 cm³ Methylalkohol, dampft zur Trockne, nimmt in 200 cm³ Methylalkohol auf, läßt 3 Stdn. stehen, filtriert, wäscht u. trocknet den Filtrerrückstand. Prcd. vom [α]_D²⁵ = +26,4° (c = 1 in W.). — Aus III mit wasserfreiem β-Alanin-Na (IV) rohe I, aus der durch Behandlung mit CaCO₃ in W., dann mit Methylalkohol u. Aceton d-pantothensäures Ca, [α]_D = +23° (c = 1 in W.) gewonnen wird. — In analoger Weise aus d-α-Oxy-β-β-dimethyl-γ-butyrolacton, [α]_D = +49,5°, mit IV l-pantothensäures Ca, [α]_D = -23,4° (c = 1 in W.). — Man löst 4,6 g Na in 150 cm³ Isoamylalkohol, gibt bei 70—75° 33,3 g dl-α-Oxy-β-β-dimethyl-γ-butyrolacton zu, rührt 2 1/2 Stdn., kühlt ab, extrahiert dreimal mit je 50 cm³ W., engt die alkoh. Lsg. im Vakuum unterhalb 40° auf 30 cm³ ein, versetzt mit 50 cm³ W. u. 100 cm³ nNaOH, läßt 3 Stdn. stehen, bis der Ester verseift ist, u. arbeitet wie oben auf. (F. P. 929 088 vom 8/3. 1946, ausg. 16/12. 1947.) DONLE. 4809

Ake Oscar U: Son Grönval, Schweden, Erzeugung von Vitamin D durch Bestrahlung von Milch, Butter, tierischen oder pflanzlichen Fetten u. dgl. mit ultraviolettlem Licht, dad. gek., daß man eine Strahlung auswählt, die zwar die Bldg. des Vitamins, nicht

aber diejenige von Ozon oder Peroxyden bewirkt. Die Strahlung enthält Wellenlängen von 2750—3200 Å, nicht dagegen von 2530—2750 u. von 1849—2100 Å. Um Bakterienwachstum zu verhindern, kann man außerdem den Bereich von 2350—2530 Å mitverwenden. Eine solche Strahlung wird durch eine Hg-Dampf-Lampe mit einem Innendruck von 35—40 at erzeugt. (F. P. 928 885 vom 24/5. 1946, ausg. 10/12. 1947.)

DONLE. 4809

C. G. Lund, E. Peðlicke Njelsen og K. Pedersen-Bjergaard, The Preparation of Solutions Isoosmotic with Blood, Tears, and Tissue. E. Munksgaards Forlag. 1947. (173 S.) 12 Kr.

G. Analyse. Laboratorium.

G. E. McGinitie, *Apparaturen in Seewasserlaboratorien*. Bei der Auswahl geeigneter Metalle, die in Berührung mit Seewasser stehen, ist zu berücksichtigen, daß z. B. Cu, Zn u. Al auf Larven tödlich wirken. Daher dürfen Bronze u. Messing nicht benutzt werden. Geeignet sind Pb, Sn u. je nach Zus. Gußeisen. Reines Gußeisen kann für Rohrleitungen von der Seewasserentnahme zum Vorratsbehälter genommen werden, jedoch ist bei Entfernungen von über 300 ft. Bleirohr vorzuziehen. Um Vergiftungen u. Änderung der Wasserbeschaffenheit zu vermeiden, sollten die Vorratsbehälter so klein gewählt werden, daß das W. in etwa einem Tag verbraucht wird. (Science [New York] 106. 171—73. 22/8. 1947.)

TÖDT. 5006

Y. Jouin, *Ein vielseitig verwendbares Laboratoriumsinstrument: die Waage zur thermischen Analyse*. Es wird eine mit einfachen Laboratoriumsmitteln zu verwirklichende Waage beschrieben, mit der die beim Erhitzen der Untersuchungsprobe in einem elektrischen Ofen eintretenden Gewichtsänderungen photograph. in Abhängigkeit von der Zeit aufgezeichnet werden, die auf bestimmte Zersetzungstemp. zu beziehen sind, nachdem das Erwärmungsgesetz des Ofens als Funktion der Zeit festgestellt ist. Eine Korrektur der scheinenden Gewichte ist nötig. Wenn die Genauigkeit auch nicht die der entsprechenden Waage von LONGCHAMON (Bull. Soc. franç. Minéral. 1936. Nr. 3, 4, 5) erreicht, genügt sie zu vielen Untersuchungen. (Chim. et Ind. 58. 24—27. Juli 1947. Tunis.)

METZNER. 5022

G. S. Muirhead, *Vakumeindampfer für das Laboratorium*. Es wird ein neuer App. aus Pyrexglas beschrieben, der zur Konz. von Lsgg. thermolabiler Substanzen im Labor. dient. (Chem. Prod. chem. News 10. 78—79. Sept./Okt. 1947. Herts. Pharmaceuticals Ltd.)

GOTTFRIED. 5048

B. A. Lopatin, *Ein Apparat zur Bestimmung der Leitfähigkeit mit visuellem Gleichgewichtsindicator*. Es wird ein Leitfähigkeitsbestimmungsgapp. beschrieben, den man in jedem Labor. aus Radioteilen zusammenstellen kann, dabei wird eine App. angestrebt, die bequemer zu handhaben ist als die von JONES u. JOSEPHS (J. Amer. chem. Soc. 50. [1928.] 1049) beschriebene, jedoch einfacher ist als LUDERS App. (C. 1940. I. 2831). Der App. enthält folgende Teile: Generator für Schallfrequenz, in gesondertem Kasten montiert; Gleichrichter zur Speisung des Generators, gesondert abgeschirmt; Verstärker u. Gleichgewichtsanzeiger mit Elektronenröhre „Magisches Auge“, hier vom Typus GARMAN (Rev. sci. Instruments 8. [1937.] 327), etwas vereinfacht u. verbessert; Gleichrichter mit Filter zur Speisung des Verstärkers u. Gleichgewichtsanzeigers. Zum Schluß folgen die Kennzeichnung der Elemente des Schemas, die Stromkreisbrücke, allg. Beschreibung u. Empfindlichkeit des App.: Meßbereich 5—2000 Ω, die maximale Empfindlichkeit liegt zwischen 50 u. 100 Ohm. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 13. 580—84. Mai 1947. Wiss. Forsch.-Inst. für Akkumulatoren.)

v. WILPERT. 5052

Maria Brandstätter, *Zur Methodik der orientierten Aufwuchsversuche*. Durch eine mkr. Technik wird die zeitraubende Züchtung der Trägerkristalle erspart. Zwischen Deckglas u. Objektträger wird aus der Schmelze ein Kristallfilm hergestellt u. durch Abreißen des Deckglases freigelegt. Auf die so erhaltenen, frischen Kristallflächen wird der Gaststoff durch Mikrosublimierung oder in Form einer Lsg. aufgetragen. (Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta. 33. 184—87. 19/7. 1947. Innsbruck, Univ., Pharmakognost. Inst.)

WESLY. 5056

R. C. Faust und S. Tolansky, *Ein Kopierverfahren zur Erzeugung durchsichtiger Präparate für interferometrische Messungen*. Es wird ein Verf. beschrieben, nach dem Negative von Metalloberflächen aus polymerem Material, z. B. Polystyrol, hergestellt werden, die dann wieder wie durchsichtige Positive im Interferenzlicht betrachtet werden. Parallelaufnahmen an durchsichtigen Präpp., von denen auch solche durchsichtigen Kopien angefertigt wurden, zeigten, daß noch Höhenunterschiede von 40 Å

auf der Oberfläche genau bestimmt werden können. Es wird angenommen, daß sogar 10 Å Höhendifferenzen erkannt werden können. Die Kopien der undurchsichtigen Gegenstände können so vor allem mit dem Mehrstrahlinterferometer (TOLANSKY, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 186. [1946.] 261) bei durchscheinendem Licht ausgewertet werden. (Proc. physic. Soc. 59. 951—57. Nov. 1947. Royal Holloway Coll.)
RODER. 5058

—, *Die Verteilung von Spannungskräften. Forschungspolariscope für die photoelastische Analyse.* Die schon lange bekannte Möglichkeit, die Verteilung von Kräften in einem belasteten, durchsichtigen Modell mit polarisiertem Licht zu beobachten, wird erst neuerdings ausgenutzt, weil jetzt geeignete photoelast. Stoffe (Glyptal- u. Phenol-Formaldehyd-Harze) zur Verfügung stehen. Diesem Zwecke dient auch das Forschungspolariscope von DAVID BROWN AND SONS (HUDDERSFIELD) LTD. PARK WORKS. Es werden der Aufbau des Instruments, seine Arbeitsweise zur Feststellung der Verteilung der Stärke u. Richtung von Druck-, Zug- u. Biegungskräften rein elast. Art u. Beispiele solcher Messungen, bes. an Zahnradgetrieben, mitgeteilt, welche die Überlegenheit unmittelbarer Feststellungen gegenüber den bisher üblichen theoret. Annahmen erweisen. (Iron and Steel 20. 311—13. Juni 1947.)
METZENER. 5060

E. Loeuille, *Chemische Analyse durch Emissionsspektrographie.* Überblick über die Vorr. u. Verf. der qualitativen u. quantitativen Spektralanalyse, die hauptsächlich zur Best. von Metallen u. Metalloiden angewendet wird. C, P u. S können durch die Spektralanalyse jedoch noch nicht erfaßt werden. (Métaux et Corros. 22. (23.) 61—66. April 1947.)
HÖGEL. 5063

J. Gillis, *Allgemeine Betrachtung über den gegenwärtigen Stand der quantitativen spektrographischen Analyse.* Vf. gibt einen allg. Überblick über die heutigen Methoden der quantitativen spektrograph. Analyse. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] 1. 38—49. Jan. 1947. Gand, Univ. de Chim. analyt.)
FRETZDORFF. 5063

R. Lochet, *Eine neue Einrichtung für die quantitative Spektralanalyse.* Die vorgeschlagene Einrichtung gestattet es, gleichzeitig alle zu untersuchenden Proben zu behandeln. Dieses Ziel wird erreicht 1. durch Erregung der in Reihen angeordneten Elektroden, 2. durch ein opt. Gerät, das ein Spekt. entwickelt. Man erzielt auf diese Weise gleichzeitig eine beträchtliche Erhöhung der Analysengenauigkeit u. -geschwindigkeit. (J. Physique Radium [8] 8. 61—64. Febr. 1947. Bordeaux, Fac. des Sci.)
WESLY. 5063

W. K. Prokofjew, *Der Quarzspektrograph des GOI (Staatl. opt. Inst.).* Der beschriebene, nunmehr ausgeführte App. soll einem Modell mittlerer Größe von HILGER u. etwa dem ZEISS-Spektrographen Q—24 entsprechen, namentlich seine Dispersion soll dem Q—24 etwa gleich sein. Die Länge des Spekt. von 8000—2000 Å beträgt 24 cm. Es ist möglich, die Abweichungen der Spektralfläche von einer Geraden nicht größer als $\pm 0,3$ mm zu halten, so daß die Photoplatten nicht gebogen zu werden brauchen. Die auflösende Kraft der Dispersion genügt zur Trennung des Fe-Tripletts bei 3100 Å u. des Fe-Dubletts bei 2100 Å. Die Lichtstärke ist jener des Q-24 ungefähr gleich, desgleichen auch die Linienbreite. Man kann 7 Spektren übereinander erhalten. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 13. 175—81. Febr. 1947. Staatl. opt. Inst.)
v. WILPERT. 5063

N. Ss. Swentitzki und K. I. Taganow, *Funkenelektrische Methode zur Übertragung von Proben bei der Spektralanalyse.* Es wird eine elektr. Entladung zwischen 2 Elektroden erzeugt, von denen die eine eine feststehende ist, während die andere aus der untersuchten Probe besteht, wobei das Material der letzteren auf die feststehende Elektrode übertragen wird; nach Übergang einer bestimmten Menge wird die Probe entfernt u. durch eine Elektrode aus dem Metall der feststehenden Elektrode ersetzt. Die Zeitdauer der Sichtbarkeit der bei Funkenentladung zwischen den beiden Elektroden auftretenden Spektrallinien gibt Auskunft über die Konz. des untersuchten Stoffes in der Probe. Die Unters. erfolgt unter Benutzung, von Wechselstrom bei einer Stromstärke von 3 Amp. Für die Unters. von Zn in Zn-Cu-Legierungen (I) wurden die Zn-Linie 6362,35 Å, für die Best. von Sn in Messing u. Bronze (II) die Sn-Linie 4524,7 Å u. für die Best. von Cr u. Mn in Stählen (III) die Cr-Linie 5208,4 Å u. die Mn-Linie 4823,5 Å benutzt. Bei I stieg die Dauer der Sichtbarkeit der Spektrallinien mit dem Geh. zunächst langsamer, dann schneller an, bei II u. III stieg sie proportional dem Geh. der genannten Beimischungen. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 13. 850—53. Juli 1947. Staatl. opt. Inst.)
FÖRSTER. 5063

N. R. Batartschukowa, *Optische Methode zur Gewinnung von streng monochromatischem Licht.* Die grüne Cd-Linie 5086 Å eignet sich zur Gewinnung von völlig mono-

chromat. Licht. Die vom Vf. vorgeschlagene Meth. der opt. Auslöschung der die Hyperfeinstruktur liefernden Linien beruht auf einer Interferenzfiltrierung. Als Filter wird eine planparallele Platte aus geschmolzenem opt. Quarz verwendet, die auf beiden Seiten durch kathod. Zerstäubung versilbert wird. Die Auflösung der Hyperfeinstruktur läßt sich auch an anderen Linien durchführen, z. B. $Tl\ I\ 5351\ \text{\AA}$ u. $Hg\ 5461\ \text{\AA}$. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. 1013—16. 21/11. 1947. Allunions wiss. Forschungs-Mendelejew-Inst. für Metrologie.)

K. K. MÜLLER. 5063

J. H. Oldfield, *Ablezen von Spektrallinienintensitäten*. Überblick über die Fortschritte auf dem Gebiete der Spektralanalyse mit direktem Ablezen der Linienintensität im Vgl. zum photograph. Verfahren. Beschreibung der Meßvorrichtungen. (J. Iron Steel Inst. 156. 78—80. Mai 1947. Sheffield, Bragg Labor.) HOCHSTEIN. 5063

Roy E. Hunt und Wallace Davis jr., *Filter zur Isolierung der 3130-Å-Liniengruppe des Quecksilberbogens*. Fünf Filter zur Isolierung der 3130-Å-Linien des Hg-Bogenspektr. werden krit. untersucht. Am besten wirkt eine Kombination von 50 mm von 0,178 mol. $NiCl_2$ mit 50 mm von 0,0005 mol. K_2CrO_4 u. 10 mm von 0,0245 mol. Kaliumbiphthalat sowie mit 5 mm rotem Purpur-Corex-Glas (Corning Nr. 9863). Sie unterdrückt die kurzwellige UV-Strahlung auf weniger als 0,01%, während etwa 25% der Intensität der 3130-Å-Gruppe durchgelassen werden. Bei Benutzung eines Hg-Hochdruckbogens wird das 3130-Triplett verbreitert; das Filter läßt dann nur Strahlung von 3100—3300 Å durch. (J. Amer. chem. Soc. 69. 1415—18. Juni 1947. Rochester, Univ., Dep. of Chem.)

A. REUTER. 5063

J. M. Frank, W. S. Huxford und W. R. Wilson, *Modulation der Resonanzlinien in einem Cäsiumbogen*. Inhaltlich ident. mit der C. 1948. II. 876 referierten Arbeit. (Physic. Rev. [2] 72. 156—57. 15/7. 1947.)

BEHRLE. 5063

B. W. Michaltschuk, *Photoelektrische Colorimeter der Gegenwart*. Der zusammenfassende Aufsatz behandelt die nicht sehr zahlreichen Meßmethoden, das Schema der App., die Hauptbestandteile der App., die gebräuchlichen Modelle (insgesamt 13) sowie die möglichen Fehlerquellen bei photolorimet. Messungen. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 13. 949—63. Aug. 1947. Wiss. Forschungsinst. für Düngemittel u. Insektofungicide.)

V. WILPERT. 5065

A. K. Babko, *Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf die in der Colorimetrie angewandten gefärbten Komplexverbindungen*. Im Anschluß an eine frühere Arbeit (C. 1948. II. 1326) werden erst kurz die Komplexverb. der Metalle mit Anionen starker Säuren betrachtet, anschließend ausführlicher jene mit Anionen schwacher Säuren. Die Messungen werden alle mit dem PULFRICH-Photometer ausgeführt. Die Unters. umfaßt die Fe-CNS-Rk., den Bi-J-Komplex, Cu-Salicylat, die Komplexverb. des Ti^{IV} u. Fe^{III} mit Chromotropsäure, am ausführlichsten jedoch die Fe-Salicylatkomplexverbindungen. Andere Verb. wie Zr-Alizarat finden nur kurze Erwähnung. p_H wird in weiten Grenzen verändert (für Fe-Salicylatkomplexe von 1—11). — p_H beeinflusst stark das Gleichgewicht bei der Bldg. einer gefärbten Komplexverb., bes. bei schwachen Säuren. Bei hoher H⁺-Konz. entstehen Moll. der schwachen Säure. Bei starken Säuren ist der Einfl. des p_H viel geringer. Der für das Colorimetrieren prakt. p_H -Wert kann aus den Dissoziationskonstanten (falls bekannt) berechnet werden. Starke Säuren sind bei höherer Acidität, schwache bei höherem p_H zu colorimet. Zwecken zu verwenden, jedoch kann bei schwachen Säuren eine p_H -Steigerung zum Ausfallen der Metallhydroxyde (unter Zers. der Komplexverb.) führen, ferner zur Bldg. noch höherer Komplexe mit höherer Koordinationszahl u. anderer Farbe, die noch besser zu colorimetrieren sind; endlich kann das Reagens Indicatoreigg. aufweisen, die die Farbe bei steigendem p_H ändern, was mit zu beachten ist. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 13. 645—55. Juni 1947.)

V. WILPERT. 5065

Georges Reboul und François Bon, *Eine neue Ausführungsmethode polarographischer Messungen*. Anwendungen. Vf. hält es für vorteilhaft, nicht wie bisher, eine Stromspannungs-Kurve jeder Hg-Tropfenbldg. aufzunehmen, sondern die Änderung di/dt als Funktion der Zeit für jede Tropfenbldg. aufzutragen u. begründet dies an Hand einiger Beispiele. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 224. 1263—64. 5/5. 1947.) SEIDEL. 5066

P. Delahay, *Über eine neue Technik elektrotitrimetrischer Messungen*. Vf. hat eine Meth. theoret. ausgearbeitet u. beschreibt ihre techn. Durchführung, mit der es möglich ist, den Endpunkt einer potentiometr. oder einer konduktometr. Titration direkt zu ermitteln. Während die graph. Endpunkt best. verhältnismäßig viel Zeit erfordert u. die direkte Best. bisher auf wenige Fälle beschränkt war, gelingt es durch geeignete Schaltung, mit Hilfe eines Kondensators im Falle von Gleichstrom (Potentiometr. Ti-

tration) u. eines Gleichrichters im Falle von Wechselstrom (Leitfähigkeitstitration), den Endpunkt in sehr viel mehr Fällen direkt zu ermitteln. Auf diese Weise wird die Dauer solcher Titrationsen auf wenige Minuten verringert. Es ist sogar möglich, den Zulauf der Titrationsflüssigkeit am Endpunkt einer konduktometr. Titration automat. abzustoppen, wenn man ein geeignetes Relais benutzt. (Bull. Soc. chim. belges 56. 7—35. Jan./April 1947. Brüssel, Belges, Univ., Labor. de Chim. gén. et anal.)

NIEMITZ. 5066

P. Delahay, *Eine neue elektrotitrimetrische Meßmethode*. Vf. beschreibt eine neue elektrometr. Titrationsmeth., die die direkte Messung der „Entwicklungsgeschwindigkeit“ dE/dt einer EK. gestattet. Mit Hilfe dieser Meth. ist eine genaue u. direkte Ausführung potentiometr., konduktometr. u. sogar amperometr. Titrationsen auf elektr. Wege möglich. Es werden 2 Fälle unterschieden: 1. E ist stetig: potentiometr. Meth., dann gilt: $i \simeq \pm C \frac{dE}{dt} (1 - e^{-t/r \cdot c})$, da $(1 - e^{-t/r \cdot c})$ nahezu = 1 ist, ist

$i = \pm C \frac{dE}{dt}$ (i = Stromstärke; C = Kapazität des Kondensators). Das bedeutet:

a) i zeigt ein Maximum, wenn die Kurve $E = f(t)$ durch den Wendepunkt geht; b) i zeigt einen Wendepunkt, wenn $E = f(t)$ ein Maximum aufweist. 2. E ist period. von variabler Amplitude: Konduktometr. Methode. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] 1. 19—32. Jan. 1947. Brüssel, Univ., Labor. de chim. générale et de chim. analyt.)

FRETZDORFF. 5066

N. G. Tschownyk, *Amperometrisches Titrieren*. Vf. untersucht, inwieweit das übliche amperometr. Arbeiten im geschlossenen Gefäß in einer inerten Gasatmosphäre durch Titrieren in offenen Gefäßen (ohne Entfernung des O_2 aus der Lsg.) ersetzt werden kann. Für die Verss. wurde ein App. zur Messung von Spaltungspotentialen u. ein Galvanometer (Empfindlichkeit 0,27 mAmp) benutzt. Beispiel: die Titration von $Pb(NO_3)_2$ mit $Na_2C_2O_4$ -Lösung. Beim Titrieren von 100 ccm einer 0,009770n Lsg. von $Pb(NO_3)_2$ in 0,1n $NaNO_3$ mit einer 0,1n $Na_2C_2O_4$ -Lsg. (Spannung 1,0 V) wurden Kurven aufgenommen, denen Maximum- u. Minimumanzeigen des Galvanometers zugrunde lagen. Die Kurven unterscheiden sich nur wenig voneinander. In der Praxis empfiehlt es sich, die Minimumanzeigen des Galvanometers zu benutzen. Entsprechende Verhältnisse ergab auch das Titrieren von 100 ccm einer 0,010 000n Lsg. von $Na_2C_2O_4$ mit einer 0,09770n Lsg. von $Pb(NO_3)_2$. Auch Titrieren von 0,009 770n $Pb(NO_3)_2$ in 0,1n $NaNO_3$ mit einer 0,1n $K_2Cr_2O_7$ -Lsg. bei 1,0 V (oder noch besser bei 0,8 V) führt zu befriedigenden Ergebnissen. Genauere Werte ergeben stets solche Spannungen, die die zur Spaltung des zu titrierenden Stoffes u. des Reagens notwendigen Spannungen übertreffen. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 17. (79.) 625—34. April 1947.)

ULMANN. 5066

M. W. Ionin, *pH-Meßgerät*. Das vom Vf. u. PAWLOW ausgearbeitete pH-Meter mißt unmittelbar die EK. eines Elektrodenpaares u. ist nach pH-Einheiten eingeteilt. Um die Polarisation auszuschalten, wird das Kompensationsverf. angewandt, u. zwar das Verf. der stetigen Messung der EK. mittels Elektronenröhren. Da in bestimmten Potentialbereichen das Potentialgefälle dem Anodenstrom der Röhre gleich ist, wird das negative Potential des zu messenden Elektrodenpaares an das Netz der 1. Röhre angeschaltet, während der Anodenstrom der 2. Röhre mit einem in pH-Einheiten graduierten Meßapp. registriert wird. Der Wert einer Teilung = 0,05 pH. Ein Bikaskadenverstärker für Gleichstrom, ein Gleichrichter u. der Gesamtapp. sind in Schema u. Gesamtansicht gegeben. Das Elektrodenpaar kann aus Wasserstoff, Chinhydrin, Metalloxyd zusammengestellt werden. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 13. 623—24. Mai 1947. Gorki, Industrie-Shdanow-Inst.)

V. WILPERT. 5067

Mott D. Cannon, *Ein konzentrischer Glaselektrodenatz für pH-Messungen*. Beschreibung eines beinahe stabförmigen Glaselektrodenatzes von nur 6 mm äußerem Durchmesser, der bequemes Arbeiten in Reagensgläsern ermöglicht. Die beiden Räume für die mit den Elektroden in Verb. stehenden Fl. sind hierbei konzent. angeordnet. Die elektr. Verb. zwischen der zu untersuchenden Fl. u. der zugehörigen Elektrode wird durch feine Kanäle zwischen aufgerauhtem Glas u. überzogenem Tygonring gewährleistet. (Science [New York] 106. 597. 12/12. 1947. Univ. of Wisconsin, Coll. of Agriculture, Dep. of Biochem.)

GERHARD GÜNTHER. 5066

Kurt Schwabe, *Über ein direkt anzeigendes pH-Meßgerät unter Verwendung der Glaselektrode*. Einleitend ausführliche theoret. Angaben über pH-Messungen mit Glas- u. anderen Elektroden. Anschließend wird das vom Vf. entwickelte Gerät beschrieben, dessen Elektrode aus McINNES-Glas besteht, u. das derart mit einem hochempfindlichen

Spiegelgalvanometer verbunden ist, daß man bei 25° für eine Änderung des p_H -Wertes um 0,1 einen Ausschlag von 1,2 Skalenteilen erhält. Die genannte Glasmembran hat einen Widerstand von $5 \cdot 10^{-6} \Omega$, der sehr stark von der Temp. abhängig ist. Das Gerät ist deshalb mit einer Heizvorr. versehen. (Pharmazie 2. 548—53. Dez. 1947. Meinsberg bei Waldheim i. Sa., Forschungsinst. für chem. Technol.) KALIX. 5067

V. Lasareff, p_H -Messungen mit Hilfe eines Stoßverstärkers. Es wird der Bau eines Zweistufenstoßverstärkers beschrieben, der bes. geeignet ist für p_H -Messungen mit Hilfe einer Glaselektrode von hohem Widerstand. Die Empfindlichkeit beträgt 1 mV. Die Vorzüge der Anwendung eines Stoßverstärkers gegenüber der gewöhnlich benutzter Meßinstrumente werden beschrieben. (Bull. Soc. chim. belges 56. 36—47. Jan./April 1947. Lüttich, Belgien, Inst. für klin. u. patholog. Med.) NIEMITZ. 5066

a) Elemente und anorganische Verbindungen.

William H. Millett und Wallace M. McNabb, *Die Bestimmung von Sulfat als Bariumsulfat (in Gegenwart von Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe)*. Gegenstand der Arbeit ist, die Genauigkeit festzustellen, mit der Sulfat bei Anwesenheit von Cd, Hg, Bi, Cu, Sb, As und Sn bzw. nach Entfernung der Metalle durch H_2S in salzsaurer Lsg. zu bestimmen ist. Es werden die verschied. Fehlerquellen, die eine Erhöhung des Sulfatwertes durch Oxydation des H_2S oder der Metallsulfide verursachen, an Hand der vorhandenen Literatur diskutiert. In der Unters. wird eine Stammlsg. von H_2SO_4 mit Lsgg. der verschied. Metallchloride unter Variation der Konz. und weiterer Bedingungen versetzt und die letzteren durch Fällung mit H_2S wieder entfernt. Im Filtrat wird nach Verkochen des H_2S das SO_4^{--} nach genau angegebener Fällungsvorschrift niedergeschlagen. Fällung des Sulfats bei Ggw. von HCl (0,15—0,9 n) gibt niedrigere Werte (Abweichung —0,3% bei 18std. Digestion auf dem Wasserbad, bei längerer Digestion wird der Fehler herabgesetzt). — Beim Sättigen der H_2SO_4 -Lsg. mit H_2S , Kochen, Eindampfen u. Verdünnen derselben wird keine Oxydation von H_2S an der Erhöhung der Sulfatwerte festgestellt. Bei 48std. Stehen der mit H_2S gesättigten Lsg. tritt eine Abweichung von + 0,5% auf. Durch Durchleiten eines inerten Gases durch die Lsg. vor dem Sättigen mit H_2S wird die Oxydation herabgesetzt. Die SO_4^{--} -Werte waren zufriedenstellend, sowohl in Ggw. von Cd als auch nach Entfernung des Cd durch H_2S . Beim Stehen des CdS-Nd. (48 Stdn.) waren die Werte zu hoch. Bei Ggw. von Hg war der SO_4^{--} -Wert etwas zu hoch, zufriedenstellend nach Entfernung des Hg durch H_2S . Beim Bi wurden auch nach Fällung desselben bei 25° um 0,4% zu hohe Werte erhalten, etwas bessere nach Durchleiten von N_2 durch die Lsg. bei 90° vor der Fällung. In Ggw. von Cu waren die SO_4^{--} -Werte etwas zu niedrig, nach Entfernung als Sulfid wegen der Lufoxydation von feuchtem CuS zu hoch. Bei Sb wurden nach dessen Entfernung ebenfalls zu hohe Werte für SO_4^{--} gefunden. Die Ggw. von $AsCl_3$ stört die SO_4^{--} -Best. nicht, dagegen zu hohe Werte nach Fällung mit H_2S . Sn^{II} bewirkt zu hohe Werte, nachdem es als SnS entfernt worden ist. Bei gleichzeitiger Anwesenheit mehrerer Metalle werden positive Fehler durch Fällung derselben als Sulfide herabgesetzt. Die gegebenen Aussagen werden durch tabellar. Angaben der Analyseergebnisse belegt. (J. Franklin Inst. 243. 205—17. März 1947. Philadelphia, Pa., Univ. of Pennsylvania, Dep. of Chem. and Chem. Engng.) HECHT. 5110

W. Leithe, *Über oxydimetrische Titrationen kleinster Sulfatmengen*. SO_4^{--} wird aus schwach mineral-saurer Lsg. mit 0,002n- oder 0,01n $BaCl_2$ -Lsg. abgeschieden. Dann stumpft man die Säure mit $CaCO_3$ oder CH_3COONa ab u. fällt das überschüssige Ba^{++} mit 0,002n- oder 0,01n K_2CrO_4 -Lösung. Im angesäuerten Filtrat titriert man das überschüssige CrO_4^{--} mit fällungsanalyt. 0,0004- oder 0,002n $FeSO_4$ -Lsg. u. Diphenylaminosulfosäure als Redoxindicator. Es werden 2 Arbeitsweisen für Mengen von 0,5—35 γ S u. von 2 γ bis 0,5 mg S angegeben. Der Fehler beträgt 0,5 γ (1,5 γ) bei der 1. (2.) Arbeitsweise. (Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta. 33. 176—83. 19/7. 1947. Linz, Österreich. Stickstoffwerke A.-G., Labor.) WESLY. 5110

Ss. P. Makarjewa, S. G. Bessubik und M. A. Prosskurnin, *Amperometrische Bestimmung des Chlors*. Es wird ein amperometr. Gasanalysator beschrieben, der die Best. des Cl in Luft mit 0,05—1,50% Cl ermöglicht, in diesen Grenzen ist der Depolarisationsstrom der Cl-Konz. innerhalb 15 u. 25° proportional, bei 40° fällt der Depolarisationsstrom ab 0,7% Cl. — Eine Ag-Elektrode mit möglichst geringer Oberfläche (Ring $\sim 0,4$ qcm) rotiert mit 120 Umdrehungen/Min.; die nichtpolarisierende Elektrode ist 8—10% Cd-Amalgam, Elektrolyt ist 0,01 n $CdCl_2$ in 10% $CaCl_2$ + 0,1 n HCl. Die EK. dieses Paares ist $\sim 0,7$ V; +0,6 V gegen die Cd-Amalgam-Elektrode wird aufgeladen, um das Potential der Ag-Elektrode konstant zu halten. Ein selbstschreibendes Potentiometer notiert den Depolarisationsstrom. — Die gegebene Konstruktion zeigt genügende

Cl-Empfindlichkeit, zugleich Unempfindlichkeit gegen O_2 , der gewählte Potentialwert verzerrte die Depolarisation nicht durch H-Ausscheidung. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 13. 1347—51. Nov. 1947. Physiko-chem. Karpow-Inst.)
V. WILBERT. 5110

W. Leithe, *Über ein oxydimetrisches Mikrotitrationsverfahren für Chloride*. Best. von 0,001—0,05 mg Cl': Liegt die Probe als neutrales Salz vor oder enthält sie außer der geringen Menge HCl keine weitere Säure, so kann sie unmittelbar nach dem Lösen verwendet werden. Größere Mengen Säure stumpft man mit KOH ab (blaurote Färbung von Methylrot). Liegt umgekehrt eine Lauge vor, deren Chloridgeh. zu bestimmen ist, so neutralisiert man sie mit verd. HNO_3 . Der Blindwert wird in diesem Fall ebenfalls mit der ursprünglich vorgelegten u. mit HNO_3 versetzten Lauge ausgeführt. 1 cm³ der Probelsg. wird in ein trockenes 25-cm³-Kölbchen gegeben, mit 2 cm³ 0,002nK₂CrO₄-Lsg. (0,1944 g/l) u. aus einer Mikrobürette tropfenweise mit 0,002nAgNO₃-Lsg. versetzt, bis eine durch Schütteln nicht verschwindende, deutliche rötliche Fällung auftritt. Darauf setzt man noch 0,5—0,7 cm³ AgNO₃-Lsg. zu. Man schüttelt gut um, setzt etwa 50 mg CaCO₃ (gefällt, rein) zu, schüttelt häufig u. saugt die Mischung nach 5 Min. durch eine Vorrichtung ab, die aus einem Glasfilter G 4 u. einer Saugflasche mit einem darin befindlichen, in 0,1 cm³ geteilten Meßglas, besteht. Man saugt ab ohne auszuwaschen, mißt das Filtrat auf 0,05 cm³ genau ab u. spült es mit 2mal je 1 cm³ W. in einen kleinen Titrierkolben. Nach Zusatz eines Gemisches aus 1 Teil konz. H₂SO₄, 1 Teil W. u. 1 Teil H₃PO₄ (80%) gibt man 1 cm³ Diphenylaminsulfosäure (0,02 g in 100 cm³ W.) zu u. titriert mit 0,0004nFeSO₄-Lsg. aus einer Mikrobürette (0,15 g FeSO₄ · 7 H₂O werden nach Zusatz von 10 cm³ H₂SO₄ 1:1 zu 1 Liter gelöst). Der Titer wird mit 2 cm³ 0,002nChromatlg., 2 cm³ W., 1 cm³ Säuregemisch u. 1 cm³ Indicatorlsg. bestimmt; 2 cm³ 0,002nChromatlg. entsprechen 10 cm³ 0,0004nFeSO₄-Lösung. Der Farbumschlag von blau in schwach gelb ist auf 1 Tropfen scharf erkennbar. Best. des Blindwertes. 1 cm³ W. (oder neutralisierte Lauge) wird in genau der gleichen Weise wie bei der Analyse behandelt. Berechnung: Zur Berücksichtigung des Filtrierverlustes wird mit der Summe der Voll. der zugesetzten Lsgg. vervielfacht u. durch das tatsächlich angewandte Vol. des Filtrats geteilt. Für je 1 cm³ des über 1 cm³ AgNO₃-Lsg. liegenden Zusatzes werden 0,3 cm³ FeSO₄-Lsg. abgezogen. Zu diesem Wert wird das 5fache Vol. der über 1 cm³ zugesetzten AgNO₃-Lsg. zugezählt; der Verbrauch an FeSO₄-Lsg. im Blindwert wird mit 1 cm³ AgNO₃-Lsg. abgezogen. Z. B. angewandt 1 cm³ 0,001nNaCl-Lsg. + 2 cm³ 0,002nK₂CrO₄-Lsg. u. 1,5 cm³ 0,002nAgNO₃-Lösung. Von 4,5 cm³ Gesamtsg. werden 4,15 cm³ Filtrat erhalten, die 5,3 cm³ 0,0004nFeSO₄-Lsg. verbrauchen. Für den Blindvers. mit 1 cm³ W., 2 cm³ Chromat u. 1 cm³ AgNO₃ werden von 4,0 cm³ Gesamtsg. 3,65 cm³ filtriert, u. mit 5,07 cm³ FeSO₄-Lsg. titriert.

$$\left(\frac{5,3 \cdot 4,5}{4,15} - 0,15 + 5 \cdot 0,5 - \frac{5,07 \cdot 4,0}{3,65} \right) \cdot 0,0142 = 0,0361 \text{ mg Cl' (ber. } 0,0355 \text{ mg). Die}$$

Fehlergrenze beträgt etwa 0,001 mg Cl'. Die für Mengen von 0,02—2 mg Cl' u. für Trinkwasser angegebenen Arbeitsweisen unterscheiden sich nur durch die Verwendung stärkerer Lösungen. (Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta 33. 167—75. 19/7. 1947. Linz, Österreich. Stickstoffwerke A.-G., Labor.)
WESLY. 5110

Victor Sinn, *Verfahren zur schnellen und genauen Bestimmung des aktiven Chlors in Hypochloriten*. Man titriert die verd. Hypochloritlsg. durch Einfließenlassen in gepufferte Arsenitlsg. (I). Diese wird als 0,2nLsg. hergestellt durch Auflösen von 19,782 g As₂O₃ in 120 ccm 2,5nNaOH, Verdünnen auf etwa 1,5 Liter, Zugabe von 56 g NaBr · 2 H₂O, Neutralisieren mit Essigsäure (II) gegen Lackmus, Zufügen einer weiteren Menge II, die $\frac{1}{10}$ der zur Neutralisierung notwendigen Menge entspricht, u. Auffüllen auf 2 Liter. Vor dem Titrieren werden zu 10 ccm I 2—3 Tropfen 0,2%ig. Chinolingelblsg. zugesetzt. Die Annäherung an den Äquivalenzpunkt macht sich durch die Neigung des Indicators zur Entfärbung bemerkbar, wobei aber bei verlangsamerer Hypochloritzugabe die Farbe wiederkehrt, bis beim Erreichen des Äquivalenzpunktes ein scharfer Umschlag von gelbgrün nach farblos stattfindet. Infolgedessen läßt sich die Titration sehr schnell ausführen, die innerhalb ihrer Fehlergrenze von 0,02% gleiche Werte wie die Titration gegen NaHCO₃-alkal. I u. Rücktitration gegen Jod liefert. (Chim. analytique [4] 29. 58. März 1947. Thann et Mulhouse, Labor. de Recherches des Fabriques de Prod. Chim.)
METZENER. 5110

G. Charlot, *Bestimmung kleiner Mengen Chlorat*. Vf. beschreibt eine titrimet. Schnellmeth. zur Best. kleiner Mengen Chlorat, die auf der Rk. des ClO₃-Ions mit Helianthin beruht. Zu der zu untersuchenden Chloratlg. gibt man ca. $\frac{1}{3}$ ihres Vol. 12n HCl, erwärmt u. titriert mit wss. Helianthinlsg. (0,01%ig. + 1 Tropfen NaOH) bis zur bleibenden Rosafärbung. Es lassen sich so noch 10 γ NaClO₃/1 cm³ auf 5% genau

bestimmen. Günstigste Konz. 10—100 γ NaClO_3 /1 cm^3 . Starke Oxydationsmittel wie $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ - Ce^{4+} , MnO_4^- , HClO , HClO_2 , Br , H_2O_2 u. HNO_3 in großer Konz. stören die Rk. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] 1, 314—16. Sept. 1947. Paris, Ecole de Physic et Chim. Ind. Labor. de Chim. analyt.) FRETZDORFF. 5110

A. Hach und H. W. Franke, Nachweis von Cl' und Br' mit Fluorescein. Nachweis von Br'. Erforderliches Reagens: Filtrierpapier, das in einer Lsg. von 200 mg Fluorescein u. 44 mg NaOH in 1 Liter W. getränkt worden ist. Man säuert eine Probe der zu untersuchenden Lsg. mit verd. Essigsäure an (saure Lsgg. müssen neutralisiert oder mit Na-Acetat gepuffert werden), fügt etwas PbO_2 hinzu u. kocht. Die entweichenden Dämpfe färben angefeuchtetes Fluoresceinpapier rosa bis rot. — Nachweis von Cl'. Erforderliches Reagens: Filtrierpapier, das in einer Lsg. von 200 mg Fluorescein, 44 mg NaOH u. 260 mg KBr in 1 Liter W. getränkt worden ist. Br' muß entfernt werden; man kocht mit PbO_2 u. verd. mit Essigsäure, bis auch nach erneutem Zusatz von Essigsäure kein Br' mit Fluoresceinpapier nachweisbar ist. Man setzt einige Tropfen konz. H_2SO_4 zu u. kocht. Die entweichenden Dämpfe färben feuchtes KBr-Fluoresceinpapier rot bis rosa. Es stören: J' u. $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. Es stören nicht: B_4O_7 , ClO_3 , ClO_4 , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, F', CO_3 , PO_4 , NO_3 , NO_2 , CNS', SiO_3 , SO_4 , S', SO_3 , CN', $\text{CH}_3\text{COO}'$. (Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta 33, 135—36. 19/7. 1947.) WESLEY. 5110

G. I. Kibissow, Ss. W. Knjasewa, M. G. Tarakanowa, Bestimmung des Chlors und Broms in Lösungen mit dem Steeloskop. Die Cl-Br-haltige Lsg. wird mittels eines vereinfachten Fulgurators der Wechselstrombogenflamme zugeführt; er besteht aus einem rechtwinklig gebogenen Cu-Rohr (4—6 mm innerer Durchmesser) mit fest eingesetzter Cu-Kapsel (1—1,5 mm Durchmesser), am anderen Ende Gummischlauch u. Gummibirne; das Röhrchen dient zugleich als untere Elektrode, die obere ist ein zugespitzter Cu-Stab. Die Gummibirne wird von einer Metalldose eingeschlossen, eine Schraube reguliert den Druck auf die Birne, damit die gleichmäßige Zufuhr der Lsg., Stromstärke im Bogenkreis 3—4 Amp, Netzspannung 220 V, Kapazität des Bogenkreises 20 μF . Steeloskopmarke: SsL-1 (russ.). Cu ist wichtig; sein Ersatz durch Fe vermindert die Empfindlichkeit. Dauer einer Best.: 1—2 Min., jedoch ist bei Massenanalysen (Konz.-Wechsel) Waschen (5 Min.) in fließendem W. u. Spülen mit dest. W. notwendig, oder ein Satz Fulguratoren bereit zu halten. Die blauen Linien sind die empfindlichsten. Störend wirken die 60—70 Å breite H-Linie 4861,3 sowie N-Linien bei den empfindlichen Cl-Linien 4810,0 u. 4794,5. K-NH₄-Cl-Br-Lsgg. dienen zur Best. der % Halogen. — % Halogen (in Klammern bei dieser Konz. auftretende Linien in Å): Br 0,001 (4785,5), 0,01 (4678,7 u. 4816,7), 0,05 (4719,8, 4742,7, 5182,4), 0,1 (5422,8, 5332,0, 5304,1), 0,5 (4542,9), 1,0 (4728,2 u. 4735,5), > 0,2 (dieselben intensiv). — Cl 0,01 (4819,4), 0,02 (5078,1, 4917,72, 4904,7), 0,05 (4781,3 u. 4740,4), 0,1 (4572,7), 1,0 (5221,3, selten aufblitzend), > 2,0 (dieselbe intensiv, konstant). Bei Br helfen hierbei Intensitätsvergleiche der Linien 4785,5 < = > 4758,6 (Cu), 4678,7 < = > 4674,8 (Cu), 4742,7 < = > 4758,6 (Cu). (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 13. 1493—95. Dez. 1947. Gorki, Staatl. Univ.) v. WILPERT. 5110

H. A. Nicolas, Bestimmung des Stickstoffs im schwefelsauren Ammoniak. Es wird eine App. beschrieben, mit deren Hilfe es möglich ist, die Stickstoffbest. nach KJELDAHL dadurch zu beschleunigen, daß man bei der Ammoniakentw. mit NaOH Wasserdampf durchleitet. So erfordert die Ausführung einer Best., deren Fehlergrenze auf 0,002% verringert wird, nur 10 Min. Zeit. (Chim. analytique [4] 29. 107—08. Mai 1947.) METZNER. 5110

W. Leithe, Die acidimetrische Titration der Phosphorsäure und ihre Anwendung in der Düngemittel-, Lebensmittel- und Bodenanalyse. Erforderliche Reagenzien: 1. Mischindicator: 1 g Phenolphthalein, 0,1 g Dimethylgelb u. 0,07 g Methylblau werden in 150 cm^3 A. gelöst. 2. CaCl_2 -Lsg.: Man bereitet eine 14%ig. Lsg. (D. = 1,10), indem man eine entsprechende Menge Salz in W. löst, einige Tropfen Mischindicator, 0,5 HCl bis zum eben rötlichen Farbton des Dimethylgelbs zusetzt, das etwa anwesende CO_2 verköcht, erkalten läßt u. mit 0,5N NaOH auf einen graugrünen Farbton einstellt. A. Ausführung der Best.: 5 g feinst gepulverter Phosphorit, Präzipitat oder Satturalkalk werden in einem Kölbchen mit Steigrohr mit 25 cm^3 4N HCl oder HNO_3 10 Min. gelinde gekocht, abgekühlt, in einen 100 cm^3 -Meßkolben gespült, aufgefüllt u. gefiltert. (Zur Lsg. von Superphosphat wendet man 10 cm^3 4N HCl an u. füllt auf 250 cm^3 auf. 20 cm^3 des Filtrats (10 cm^3 Superphosphatfiltrat) werden mit 10 cm^3 CaCl_2 -Lsg. u. 10 Tropfen Mischindicator versetzt u. mit 0,5N NaOH bei guter Beleuchtung unter ständigem Schütteln titriert. In der anfangs violettrotten Probe bildet sich bei fortschreitendem Laugenzusatz ein Nd., der sich wieder löst, außer in Ggw. von Fe u. Al. Die rote Farbe verblaßt u. schlägt in grau um (Übergang von H_3FO_4 in NaH_2PO_4). Die Lsg. muß

in der Durchsicht rein grau ohne rötlichen oder grünen Ton sein. Nach weiterem Laugenzusatz wird die Probe grün; der Nd. nimmt zu. Der Farbton des Phenolphthaleins soll schließlich 20 Sek. bestehen bleiben, man nimmt ihn durch höchstens 2 Tropfen 0,5nHCl, die vom Laugenverbrauch abzuziehen sind, wieder weg. Berechnung: 1 cm³ 0,5nNaOH, zwischen beiden Farbumschlägen verbraucht, entspricht 0,0178 g P₂O₅. Störende Fe-Gehh. können ausgeglichen werden, wenn man für je 10 mg Fe₂O₃ 0,1 cm³ 0,5nNaOH zum Laugenverbrauch zwischen beiden Farbumschlägen hinzuzählt. In gleicher Weise wird die Best. unter Verwendung von 0,1 oder 0,02nNaOH ausgeführt. (Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta 33, 200—08. 19/7. 1947. Linz, Österr. Stickstoffwerke A.-G., Labor.)

WESLY. 5110

R. Flatt und G. Brunisholz, *Über die argentometrische Bestimmung des Phosphorsäureanions*. 1. In wss. Lsgg. läßt sich das Phosphation mit AgNO₃ potentiometr.

titrieren auf Grund der Rk.: $\text{PO}_4^{3-} + 3 \text{Ag}^+ \rightarrow \frac{\text{Ag}_3\text{PO}_4}{\downarrow}$. Um in der Lsg. im wesentlichen PO₄³⁻-Anionen zu haben, muß im alkal. Milieu gearbeitet werden, jedoch darf der p_H-Wert 9,5 nicht überschreiten, damit kein Ag₂O ausfällt. Die argentometr. Titration des PO₄³⁻-Anions verlangt also eine Pufferung u. als geeignetster Puffer hat sich eine Mischung von Borsäure u. Alkaliborat erwiesen (p_H ca. 9) NH₄⁺-Ionen u. Ionen der Erdalkalien u. Schwermetalle stören diese Titrationsmethode. Die Phosphatlsg. wird in Ggw. einiger Tropfen Phenolphthalein mit Soda bzw. verd. HNO₃ auf p_H ca. 8 gebracht, man fügt 30 cm³ 0,1nNa₂B₄O₇-Lsg. hinzu, verd. auf ca. 100 cm³ u. titriert langsam mit n/10 AgNO₃. 2. In einer auf p_H ca. 7—8 gepufferten Phosphatlsg. fällt man durch einen Überschuß von AgNO₃ Ag₃PO₄ aus, verd. auf ein bestimmtes Vol., filtriert u. titriert den AgNO₃-Überschuß mit KBr zurück. Al³⁺ u. Fe³⁺ stören die Titration, Mg²⁺ u. Ca²⁺ sind ohne schädlichen Einfluß auf die Genauigkeit der Titration. Zu neutraler oder schwach saurer Phosphatlsg. gibt man in einem 250 cm³ Maßkolben 50 cm³ n/10AgNO₃-Lsg. u. einige Tropfen Benzylorange, neutralisiert mit 0,5nSodalsg. u. spült den Kolbenhals mit dest. W. nach. Jetzt bringt man mit 0,1n Boraxlsg. auf p_H 6 u. puffert mit 2,5 cm³ einer Lsg., die 0,1 Mol NH₄NO₃ u. 0,2 Mol NH₃ in 1000 cm³ enthält (bzw. 7,5 cm³ 0,1nNH₄NO₃ + 5 cm³ 0,1n Boraxlsg.) u. füllt bis zur Marke auf. Man läßt den Nd. absitzen, filtriert je 100 cm³ des Filtrates nach Ansäuern mit 1 cm³ verd. H₂SO₄ potentiometr. mit 0,1nKBr-Lösung. Es wird außerdem noch der Reaktionsmechanismus des Ammonium-Silberdiammin-Puffers besprochen. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] 1, 124—34. März 1947. Lausanne, Univ., École de chim.)

FRETZDORFF. 5110

Suzanne Tribalat, *Reduktion und Bestimmung von Arsenaten in Gegenwart von Katalysatoren, insbesondere von Rhenium*. Vf. untersucht die Einw. verschied. Katalysatoren auf die Geschwindigkeit der im allg. langsam verlaufenden Red. von Arsenaten. Eine quantitative Red. wird durch die Ggw. von Perrhenat oder von alkal. J mittels SnCl₂ ermöglicht. In einen 1000 cm³ Erlenmeyer gibt man 25 cm³ der zu untersuchenden Lsg. 7—8 cm³ H₂SO₄ (18n) 0,1 cm³ Perrhenatlsg. (10⁻² mol.) oder etwa 0,5 g KJ, 15 g Weinsäure u. 10 cm³ SnCl₂-Lsg. (n/5 in n/2 HCl), hält etwa 10—15 Min. leicht am Sieden, läßt abkühlen u. verd. mit dem gleichen Vol. dest. Wasser. Nach Hinzufügen von Stärkelsg. gibt man n/10J-Lsg. hinzu bis zur Blaufärbung u. neutralisiert mit Sodalsg. (6n, etwa 60 cm³). Es wird auf 350—400 cm³ verd., die Lsg. mit NaHCO₃ gesättigt u. mit n/10J-Lsg. titriert. Genauigkeit der Meth. ca. 0,2%. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] 1, 149—52. März 1947. Paris, Fac. des Sci., Labor. de Chim.-Phys. et École de Phys. et de Chim. Ind., Labor. de Chim. Analyt.)

FRETZDORFF. 5110

D. Monnier, Y. Rusconi und P. Wenger, *Eine colorimetrische Methode zur Bestimmung von Borax*. Das Prinzip der Meth. besteht darin, daß das B des zu analysierenden Borax mit überschüssigen Fluorionen zu dem Komplex [BF₄]⁻ zusammentritt u. dadurch die durch den Überschuß an F-Ionen verursachte Entfärbung der violetten Fe(III)-Sulfosalicylsäure-Verb. durch Bldg. des farblosen Komplexes [FeF₆]⁻ rückgängig gemacht wird. Anschließend wird der Extinktionskoeff. der Lsg. im Pulfrichphotometer unter Verwendung des Filters Nr. 12 gemessen; aus einer Eichkurve ist der Boraxgeh. direkt abzulesen. Ausführung: Man gibt je 10 cem einer 0,2%ig. NaF-Lsg. in drei Meßgefäße des Photometers u. fügt 1. 1 cm³, 2. 3 cm³ u. 3. 5 cm³ der zu prüfenden Boraxlsg. hinzu. Dann gibt man in jede Zelle noch 100 cem 0,11%ig. FeCl₃-Lsg. u. 12 cem 5%ig. Sulfosalicylsäurelsg. u. füllt auf 25 cem auf. Herst. der Boraxlsg.: Man löst die zu untersuchenden Proben in W. (Boraxgeh. 0,05—1 g), neutralisiert mit 2nHCl in Anwesenheit von einigen Tropfen Phenolphthalein u. füllt auf 100 cem auf. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] 1, 13—18. Jan. 1947. Genf, Univ., Labor. of analyt. Chem. and Microchem.)

FRETZDORFF. 5110

Clément Duval, *Gravimetrische und volumetrische Halbmikrobestimmung von Silicium*. Die vom Vf. beschriebene Meth. beruht auf der Rk. des koll. Si u. des SiO_3^{--} -Ions mit Ammonmolybdat zu Silicomolybdänsäure, die mit einer Anzahl anorgan. u. organ. Basen mehr oder weniger unlösl. Ndd. bildet. Es wird hier die Fällung mit Hexamethylentetramin angewandt, dabei bildet sich ein gelber Nd. folgender Zus.: $[\text{Si}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Mol.-Gew. 2492. Ein bekanntes Vol. einer Si-Standardlsg. (nicht mehr als 10 mg Si) versetzt man in einem 10-cm-Kolben mit 1 cm frisch bereiteter 10%ig. Ammonmolybdatlsg. u. fügt tropfenweise Eisessig hinzu bis zum pH 3 (Universalindicator oder Bromthymol). Man erwärmt 10 Min. auf 65° , läßt abkühlen u. fügt 2 cm Hexamethylentetraminlsg. (10 g/1000 cm) hinzu. Zur gravimetr. Best. des Si wird der sich schnell bildende Nd. abfiltriert, 3mal mit 10 cm der auf das 10fache verd. Fällungslsg. u. 5 cm absol. A. gewaschen. Trocknet man den Nd. bei 80° , verliert er $8\text{H}_2\text{O}$: $\text{SiO}_2 + 12\text{MoO}_3 + 4\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, Mol.-Gew. 2348. Trocknen bei 600° führt zu $\text{SiO}_2 + 12\text{MoO}_3$ (1788), u. Glühen bei 1200° führt zu SiO_2 (60). Zur volumetr. Best. wird der Nd. ebenfalls abfiltriert u. das Filter mit dem Nd. in einen 100-cm-Kolben mit 50 cm dest. W. gebracht, 1,5–2 g Weinsäure werden hinzugegeben u. 500 cm Wasserdampf hindurch geleitet. Das Destillat, das infolge der Hydrolyse des Hexamethylentetramins HCHO enthält, fängt man in 25 cm einer NaHSO_3 -Lsg. auf. Nach beendeter Dest. wird der Überschuß an Sulfit durch n/10 Jodlsg. beseitigt, man fügt zur Zerstörung der HCHO-Bisulfit-Verb. 2–3 g NaHCO_3 hinzu u. titriert erneut mit n/10 J-Lsg. u. Stärke. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] 1. 33–37. Jan. 1947. Paris, Sorbonne, Labor. de Chim. B.) FRETZDORFF. 5110

Daniel Florentin und Marguerite Heros, *Bestimmung der freien Kieselsäure (als Quarz) in Silicaten*. Wegen ihrer Unbeständigkeit sind die für die Best. von Quarz in Gesteinspulver vorgeschlagenen Säuren H_2SiF_6 u. HBF_4 als Extraktionsmittel nicht geeignet. Dagegen ist die Meth. von TROSTEL u. WILLE (Aufschluß mit KHSO_4) brauchbar, wenn man einen doppelten Aufschluß vornimmt u. den zurückbleibenden Quarz mit verd. HCl auswäscht. Es wird dann die Meth. von TROMBE nachgeprüft, die auf der Messung der bei der Umwandlung von α -Quarz in β -Quarz bei 573° freiwerdenden Wärme beruht. Es wird eine Ausführungsform dieses Verf. beschrieben u. gezeigt, daß seine Ergebnisse mit denjenigen nach dem Bisulfatverf. befriedigend übereinstimmen. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 213–15. März/April 1947.) HENTSCHEL. 5110

P. Galet, *Qualitativer Nachweis des Natriums*. Nach Entfernung aller anderen Kationen, einschließlich der Erdalkali- u. Alkalimetalle, fällt man in der Kälte aus neutraler Lsg. mit einer 10%ig. Lsg. des Triäthanolaminsalzes von 2,4-Dinitro-6-cyclohexylphenol dessen Na-Salz. Beim Reiben entsteht es in goldglänzenden, in der Fl. leichtbeweglichen Flittern. Da es in der Wärme lösl. ist, kryst. es beim Abkühlen heißer Lsgg. in großen Krystallen. Es ist auch in A. löslich. Mit dem Reagens geben alle Metalle Ndd., deren Farbe sich von cremeweiß bis tiefbraun erstreckt. (Chim. analytique [4] 29. 17. Jan. 1947. Montpellier, École Nat. d'Agric.) METZENER. 5110

Louis Silverman, *Die Bestimmung von freiem NaOH und Na_2CO_3 in galvanischen Bädern*. In einem Gemisch von NaOH, NaCN u. Na_2CO_3 würde mit einer Standard-säure der gesamte Alkaligeh. titriert werden, da NaCN in einer wss. Lsg. stark hydrolysiert. Diese Hydrolyse kann durch A. verhindert werden. Das freie NaOH kann jetzt einwandfrei bestimmt werden. Das Carbonat wird als BaCO_3 gefällt, das mit Säure titriert wird. Es werden eingehende Arbeitsanweisungen gegeben. (Metal Finish. 45. 72–73. April 1947. Pittsburgh, Pa., Westinghouse Electric Corp.) J. FISCHER. 5110

J. Gillis und J. Hoste, *Dinitrobenzfurowan, ein Reagens auf Kalium*. Ein Tropfen der zu untersuchenden Lsg. wird zusammen mit einem Tropfen 0,1n NaOH u. ein paar Dinitrobenzfurowankrystallen kurz auf 60 – 70° erhitzt. Das Reagens löst sich mit gelber Farbe. Bei Anwesenheit von K-Ionen bilden sich rhomb. Krystalle aus. Die Empfindlichkeit der Rk. beträgt $D = 1 : 100\,000$. Im Gegensatz zu RATHSBURG u. SCHEUERER (C. 1943. II. 152) wurde festgestellt, daß das NH_4 -Ion den K-Nachw. stört. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] 1. 326–29. Nov. 1947. Gent, Belgien, Univ., Labor. für analyt. Chem.) SCHÖNE. 5110

W. W. Jewdokimow, *Über eine Mikroreaktion auf Kalium*. Die von KNIGA (C. 1937. II. 2039) zum Nachw. von K^+ angegebene Mikroreaktion, die zur in W. unlösl. gut kryst. Verb. $\text{K}[\text{PbJ}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ führt, versagt bei Ggw. von NH_4^+ , da dieses Ion eine entsprechende Verb. gibt. Es gelingt jedoch, wie Vf. zeigt, auch einen 10 fachen Überschuß von NH_4^+ durch Überführung dieses in NH_3 u. dessen Bindung durch Formaldehyd zu entfernen, so daß der K-Nachw. durchführbar wird. Zu der auf K^+ zu

prüfenden, NH_4^+ enthaltenden Lsg. fügt man 1 Tropfen Phenolphthalein, 1–2 Tropfen InNaOH u. solange 40%ig. Formaldehyd hinzu, bis Entfärbung eintritt. Erscheint im Verlaufe von 1–2 Min. die Färbung wieder, wird noch mehr Formaldehyd hinzugegeben. Einen Tropfen der solcherart vorbehandelten Lsg. versetzt man auf dem Objektträger mit 1 Tropfen des $\text{Na}[\text{PbJ}_3]$ -Reagens. Je weniger K zu erwarten ist, desto geringer muß die zugesetzte Menge an Reagens sein. Unter dem Mikroskop erscheinen bei Vorhandensein von K nadelförmige Krystalle. (*Журнал Аналитической Химии* [J. analytic. Chem.] 2. 242–43. 1947. Kasan, Univ.)

ULMANN. 5110

E. Bertrand, *Bestimmung des Magnesiums in Aluminiumlegierungen*. Ein einfaches u. schnelles Verf. besteht in der Aufslg. der Probespäne in NaOH , wodurch die Hauptmenge des Al in Lsg. geht. Der Mg-haltige Rückstand wird in $\text{HCl} + \text{HNO}_3$ gelöst, 50%ig. Weinsäure zugegeben, um bei späteren Fällungen Al in Lsg. zu halten, u. schwach ammoniakal. gemacht. Aus dieser Lsg. wird Ni mit Dimethylglyoxim, andere Elemente werden darauf mit einem geringen Überschuß von $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ gefällt. Nachdem durch diese Fällungen störende Elemente entfernt sind bzw. Al als Komplex gebunden ist, kann man aus einem aliquoten Teil des Filtrats das Mg mit ammoniakal. Ammoniumphosphatlg. fällen u. in üblicher Weise bestimmen. (*Chim. analytique* [4] 29. 244. Nov. 1947. Herstal-les-Liège, Labor. de Chimie-Recherches de la Fabrique Nat. d'Armes de guerre.)

METZENER. 5110

Arnold Lassieur, *Bestimmung und Trennung von Calcium und Magnesium*. Nach einer Übersicht über die Arbeitsvorschriften zur Fällung des Calciumoxalats (I) werden eigene Verss. mitgeteilt, welche zeigen, daß die Fällung des I in kochender Lsg. sehr schnell quantitativ ist, z. B. beim pH 4,5 (Farbumschlag des Bromphenolblaus) in 2 Min., daß man ebensogut mit heißem W. wie mit $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ -Lsg. auswaschen kann u. daß die Ggw. von NH_4^- u. Alkalisalzen nicht stört. Auch die Trennung von Ca u. Mg ist ohne weiteres u. unbeeinflusst durch die Ggw. von Alkalisalzen vollständig, wenn man Lsgg. mit Höchstgehh. von 1,5 g CaO u. 0,5 g MgO im Liter in der Siedehitze fällt, nach 2 Min. filtriert u. mit heißem W. wäscht, während langes Stehenlassen des Nd. unter der Fällungsfl. auch bei kleineren Gehh. Mitreißen von Mg bewirkt. Die Verss. zur Best. des Mg im Filtrat durch Ausfällen als NH_4 -Mg-Phosphat zeigten, daß man auch bei kleinen Mg-Gehh. unter folgenden Bedingungen richtige Werte erhält: nach Neutralisieren der Lsg. in Ggw. von Bromthymolblau Zugabe von 5 ccm NH_3 -W. auf 300 ccm Fällungsfl.; nach dem Ausfällen mit NH_4 -Phosphat wenige Sek. Umrühren u. 4 Stdn. Stehenlassen, wenn die Krystallisation sofort erfolgt, anderenfalls längeres Umrühren bis zu 30 Min. u. 16 Stdn. Stehenlassen; Auswaschen mit NH_3 -Wasser. Auch die Ggw. einer großen NH_4Cl -Menge ist ohne Einfl. auf die Bestimmung. Ist Li zugegen, so wird dieses als Phosphat mit ausgefällt. Jedes schlecht kryst., flockige NH_4 -Mg-Phosphat ist als unrein verdächtig. Man löst es in HCl , gibt die 20fache Menge des Phosphatgewichtes an FeCl_3 hinzu u. fällt mit NH_3 in der Siedehitze, filtriert u. verdampft das H_3PO_4 -freie Filtrat. Nach dem Glühen werden die Chloride mit Aceton extrahiert, wobei Li herausgelöst wird, u. nach Lösen des Rückstandes die Mg-Fällung wiederholt. (*Chim. analytique* [4] 29. 197–201. Sept. 1947.)

METZENER. 5110

Simonne Peltier und Clément Duval, *Kritische Untersuchung der gravimetrischen Calciumbestimmung in Gegenwart von Magnesium*. Die bisher vorgeschlagenen Verff., um Ca neben einem großen Überschuß an Mg zu bestimmen, wurden nachgeprüft. Von diesen erwiesen sich als geeignet zur Ca-Best. neben der 20fachen Menge an Mg: 1. die Fällung mit Na-Wolframat aus 80° warmer neutraler Lsg.; 2. die Fällung als Ca-Oxalat (I) in Ggw. der 10fachen Menge Glycerin im Verhältnis zum Mg; 3. die Fällung von I aus heißer, ameisenaurer Lsg. u. 4. die Fällung mit H_2SO_4 aus wss.-alkohol. Lsg. u. nach Wiederauflösen in heißer nHCl nach dem klass. I-Verfahren. Bes. empfohlen wird die Ca-Wolframat(II)-Fällung wegen ihrer Schnelligkeit. Vorher müssen alle Kationen außer Mg u. den Alkalimetallen nach den üblichen Verff. entfernt sein. Das II ist nur in heißer konz. HCl lösl.; verd. starke Säuren spalten es in der Wärme. Für die nach dem üblichen Verf. erhaltenen Mg-haltigen I-Ndd. wird ein Verf. der indirekten Analyse angegeben, das auf der mit der Thermowaage von CHEVENARD zu beobachtenden Pyrolyse beruht. Die Fällung des Ca als $[\text{Ni}(\text{NO}_2)_6][\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_9]\text{K}_2$ erlaubt durch elektrolyt. Abscheidung des Ni eine zuverlässige Best. des Ca in Abwesenheit von Mg. (*Analytica chim. Acta* [Amsterdam] 1. 408–16. Dez. 1947. Paris, Sorbonne, Labor. de Chim.)

METZENER. 5110

P. Ja. Jakowlew, *Schnellbestimmungsverfahren für Calciumoxyd in Schlacken*. Das Verf. der Best. von CaO beruht auf der Möglichkeit einer Ca-Ausscheidung in Form von Oxalat in ammoniakal. Lsg. ohne Trennung der Begleitelemente u. mit nachfol-

gender quantitativer Best. der gebundenen Essigsäure mittels Permanganat. Das Verf. ist nur bei säurelösll. Schlacken anwendbar. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 13. 1253. Okt. 1947. Elektrostahl-Fabrik.) HOCHSTEIN. 5110

c) Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

Hans Linser, *Bemerkungen zur mikro- und histochemischen Identifizierung kleinster Substanzmengen*. Vf. betont die Bedeutung der mikrochem. Methoden (Mikroschmelzpunktbest., Mikrosublimation u. Ausföhrung chem. Rkk. unter dem Mikroskop) für die Histochemie. (Mikroskopia [Wien] 2. 364—75. 1947.) FRETZDORFF. 5660

I. Je. Elpiner, *Die polarographische Analyse in der Biologie und Medizin*. Die polarograph. Analyse erlaubt, kleinste Mengen der meisten Kationen auch innerhalb der organ. Gewebe zu erfassen. Es ließen sich *Cu* im Gehirn, *Cu*, *Zn*, *Co*, *Ni* im Zahngewebe, wie auch die Bedeutung der schweren Metalle bei der Krebsentw. nachweisen. Auch Alkalimetalle u. sogar Nichtmetallionen wie *Br* u. *J* können erfaßt werden. Es ergeben sich weiterhin Möglichkeiten zur Best. von Wirkstoffen, Kohlenhydraten, Aminosäuren u. Eiweißstoffen. (Успехи Современной Биологии [Advances mod. Biol.] 23 161—80. 1947. Moskau.) DU MANS. 5660

Pierre Duquenois, *Verbindungen von Cadmiumjodid mit heterocyclischen, Stickstoff enthaltenden Basen*. II. Mitt. *Alkaloide*. Vf. untersucht die Möglichkeit, verschied. Alkaloide mit Hilfe von CdJ_2 (MARMESCHES Reagens) in unlösl. Verb. zu überführen. Die Voraussetzung zur Bldg. der Verb. mit CdJ_2 ist, daß der Charakter der organ. Moll. genügend bas. u. polarisierbar ist, also die Erscheinung der Mesomerie zeigt. Die bei der Rk. von Alkaloid u. CdJ_2 auftretenden Verb. können als Komplexe der beiden Typen $[CdJ_3]AH$ u. $[CdJ_4](AH)_2$ aufgefaßt werden, wobei A in diesem Falle das betreffende Alkaloid bedeutet. Mit Hilfe von diesem Reagens ist es möglich, verschied. Alkaloide mit verschied. Empfindlichkeit zu erfassen. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] 1. 50—58. Jan. 1947. Straßburg, Fac. de Pharmacie.) FRETZDORFF. 5670

Paul L. Kirk, *Die chemische Bestimmung der Eiweißkörper*. In einer Übersicht werden die Methoden zur Best. des Eiweißgeh. (C-Best., N-Best. nach DUMAS u. KJELDAHL, Veraschung, spezif. Gewicht, Oxydation) in Nahrungsmitteln, Serum, Urin angeführt. (Advances Protein Chem. 3. 139—67. 1947. Berkeley, Calif., Univ., Med. School, Biochem. Div.) KLINGMÜLLER. 5692

Fritz Turba und Elisabeth von Schrader-Beielstein, *Quantitative Bestimmung der homologen Monoaminomonocarbonsäuren*. Von den beim Kochen mit Ninhydrin aus α -Aminosäuren entstehenden Aldehyden sind nur die dem Alanin, Valin, Leucin u. Isoleucin sowie dem Phenylalanin u. Methionin entsprechenden wasserdampflich. Die beim Auffangen der flüchtigen Aldehyde in einer salzsauren Lsg. von 2,4-Dinitrophenylhydrazin entstehenden schwerlösll. gelben Hydrazone können mit Zinkcarbonat aus Petroläther-Tetrachlorkohlenstoff getrennt werden, wobei Methionin am stärksten festgehalten wird; das dem Phenylalanin u. Alanin entsprechende Hydrazon wird schwächer u. das dem Valin, Leucin u. Isoleucin entsprechende am wenigsten adsorbiert. Zur Elution dient Aceton. Mittels colorimetr. Best. der einzelnen Eluate lassen sich die homologen aliph. Aminosäuren sowie Phenylalanin u. Methionin bis zu 0,1 mg voneinander trennen. Der scharfe F. der entsprechenden 2,4-Dinitrophenylhydrazone dient als Charakteristikum. (Naturwiss. 34. 57—58. Dez. 1947. Bad Ems, KWI für Arbeitsphysiol.) LANGECKER. 5692

J. V. Kořitř, *Eine Fluoreszenzreaktion von Tryptophan*. Nach Zugabe einiger Tropfen von ca. 4%ig. Formaldehyd zu 0,5—2 ccm Tryptophanlsg. u. vorsichtigem Unterschichten mit konz. H_2SO_4 tritt ein gelbbrauner Ring auf, der im Ultraviolett intensive gelbe Fluoreszenz zeigt. Noch Lsgg. 1: 200 000 geben diese Reaktion. Reine Tryptophanlsgg. fluorescieren blau. (Nature [London] 160. 266. 23/8. 1947. Prag, Karls-Univ., Inst. für Organ. Chemie.) JUNKMANN. 5692

Fritz Turba und Ernst Kofrányi, *Verfahren zur Isolierung und quantitativen Bestimmung des Lysins in Proteinhydrolysaten*. Lysin reagiert nach Blockierung der α -Aminogruppe durch Komplexbindung an Cu unter Bldg. einer SCHIFFSchen Base mit Benzaldehyd, ebenso verhält sich Ornithin, während Arginin u. Histidin nicht reagieren. Das Benzyliden-Lysin-Kupfer ist sehr schwer wasserlöslich. Schwerlösll. Cu-Salze anderer Aminosäuren lassen sich durch mehrfaches Umfällen entfernen. Aus der durch Phosphorwolframsäurefällung, Elektrodialyse oder Adsorption an saure Adsorbentien gewonnenen Basenfraction fällt dagegen Lysin sofort analysenrein. Best. von mindestens 10 mg erfolgt über jodometr. oder elektrolyt. Cu-Best. oder Best. des N nach KJELDAHL. Mengen bis 0,5 mg werden durch Ausfällung des frei ge-

setzten Benzaldehyds als 2,4-Dinitrophenylhydrazon u. colorimetr. Best. der Lsg. des Hydrazons in Aceton durchgeführt. Das Verf. eignet sich auch zur präparativen Darst. des Lysins. (Naturwiss. 34. 57. Dez. 1947. Bad Ems, KWI für Arbeitsphysiol.)

LANGECKER. 5692

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

A. Pignot, *Die Entölung von verdichtetem Gas durch Tiefkühlung*. Zur Entfernung der Schmierölnebel aus verdichtetem Gas hinter den Kompressoren wird das Gas auf Drücke verdichtet, die über den Flaschendrücken liegen, u. auf Temp. gekühlt, die niedriger sind als die späteren niedrigsten Verbrauchstemperaturen. Die Ölnebel kondensieren, u. das fl. Kondensat kann aus einem Abscheider abgelassen werden. Beschreibung der Kühleinrichtung u. der Kondensationsteile. (J. Usines Gaz 71. 126—28. 15/8. 1947. Paris.)

F. SCHUSTER. 5848

F. Stage, *Die Kolonnen zur Laboratoriumsdestillation*. Nach eingehender Darlegung der Vorzüge der Anwendung der Dest. u. Rektifikation im chem. Labor. werden die bisher entwickelten Kolonnentypen krit. besprochen. Für jede Kolonnenart werden Wirksamkeit, Belastungsbereich, Kolonneninhalt, Druckverlust u. andere charakterist. Daten, soweit sie aus der Literatur ersichtlich oder im eigenen Labor. vermessen sind, angegeben. Es wird unterschieden in 1. Füllkörper- oder Benetzungskolonnen, bei welchen sich ein zusammenhängender Flüssigkeitsfilm an einem zusammenhängenden Gasfilm vorbeibewegt, 2. Boden- oder Sprudelkolonnen, bei welchen der Flüssigkeitsfilm von Gasblasen durchsetzt wird, 3. Sprühkolonnen, bei welchen die Fl. in dem zusammenhängenden Dampfstrom verteilt wird. — Auf Grund der behandelten konstruktiven Merkmale der Kolonnen werden dann die verfahrenstechn. Eigg. für eine vorgegebene Destillationsaufgabe im Labor. u. halbtechn. Betrieb eingehend diskutiert, wobei die Fahrweisen (Druck, Temp., Vol., Verf.) der angegebenen Kolonnen für die Spezialaufgaben sauber abgegrenzt werden. Die fast vollständigen Literaturangaben (vornehmlich aus der amerikanischen Literatur) ermöglichen einen Überblick über die Destillationsgeräteentw. des Auslandes. — Die Anwendungsbereiche der speziellen Methoden (kontinuierlich-diskontinuierlich, n.-azeotrope-extraktive Dampf-Dest.) werden krit. dargestellt. — Für den Versuchsbetrieb im Labor. u. für halbtechn. Zwecke, vor allem zur Aufbereitung von Lösungsmitteln wird eine Kolonne aus Metall beschrieben, deren Vorzüge vor allem der große Belastungsbereich u. die Unempfindlichkeit gegenüber Betriebschwankungen sein sollen. (Angew. Chem., Ausg. B 19. 175 bis 183. Juli. 215—21. Aug. 247—51. Sept. 1947. Helmstedt.)

STAGE. 5864

E. Biard, *Die Beheizung von Flüssigkeiten mit Unterwasserbrennern*. Verbrennungs- u. wärmetechn. Grundlagen für die Erwärmung von Fl. mit Unterwasser-Gasbrennern. Experimentelle Ausführung. Anwendung auf die Konzentrierung von Salzlösungen. (J. Usines Gaz 71. 158—63. 15/10. 1947.)

F. SCHUSTER. 5864

Archibald Lawson, East Orange, Niederländisch-Indien und **Charles M. Yoneg**, Tampa, Fla., V. St. A., *Einrichtung zum Trennen von Flüssigkeitsgemischen unterschiedlichen spezifischen Gewichts*. Die Einrichtung dient bes. zum Trennen von Öl-Wasser-Gemischen. Die Fl. wird tangential in den untersten Teil eines zylindr. Behälters eingeführt. Sie durchströmt mehrere konzent. Ringkörper, die im Abstand voneinander auf dem Boden des Behälters stehen u. verschieden hoch sind; sie enthalten eine M., die sich nicht zusammenballt u. nicht durchlässig für das Gemisch ist, jedoch eine Capillarwrkg. auf den suspendierten Bestandteil ausübt; sie besteht etwa aus einem Dichtgewebe, z. B. in Bandform. Die Ölteilchen schlagen sich darauf nieder u. werden durch Capillarwrkg. nach oben geleitet. Durch Einleiten von Dampf in den Abscheideraum wird die M. gereinigt. (A. P. 2 432 317 vom 13/7. 1944, ausg. 2/12. 1947.)

HOLM. 5829

James Arthur Reavell, England, *Verdampfen, Konzentrieren oder Destillieren von Flüssigkeiten*. Man leitet die Fl. kontinuierlich über eine Platte oder durch einen Trog, die derart ausgebildet sind, daß die Fl. einen gewundenen oder serpentinartigen Weg zurücklegen müssen, u. in einem evakuierten Behälter untergebracht sind. In unmittelbarer Nähe der Flüssigkeitsoberfläche werden eine oder mehrere Vorr., die infrarote Strahlen von 10 000—100 000 Å erzeugen, angebracht. Durch Spiegel oder ellipsoid. bzw. parabol. Reflektoren werden die Strahlen auf die Flüssigkeitsoberfläche konzentriert. — Zeichnungen. (F. P. 924 225 vom 19/3. 1946, ausg. 30/7. 1947. E. Priorr. 2/10. 1942 u. 28/9. 1943.)

DONLE. 5865

* **Armand Gruber**, *Destillation hochviscoser Flüssigkeiten durch Leiten derselben durch einen Spalt unter Vakuum auf eine abwärtsgerichtete Ebene. Vermeidung des Überschaümens.* (Ung. P. 138 063 vom 16/8. 1947.) SCHINDLER. 5865

* **Distillation Products Inc.**, *Hochvakuum-Destillierkolonne.* Der Mantel der Kolonne wird von außen durch herumgewickelten Widerstandsdraht elektr. geheizt. Innen befindet sich zentral angeordnet eine rotierende Achse, die mit Borsten besetzt ist. Diese sind so eingerichtet, daß sie die Wände innen berühren u. kontinuierlich die sich daran kondensierenden Flüssigkeitstropfen abstreichen. (E. P. 595 096, ausg. 26/11. 1947.) KALIX. 5865

II. Feuerschutz. Rettungswesen.

Claude R. Schwob und **Raymond Nether**, *Eine Warneinrichtung in radiochemischen Laboratorien.* Um die Gesundheit der in Laborr. mit radioakt. Substanzen arbeitenden Angestellten zu erhalten, sind in USA. mehrere Geräte zum Auffinden radioakt. Materials entwickelt worden. Hier wird eine Anwendung des GEIGER-MÜLLER-Rohres näher beschrieben, mit dem z. B. noch Spuren von ^{14}C gefunden wurden. (Science [New York] 106. 327—28. 3/10. 1947. Pittsburgh, Pa., Carnegie Inst. of Technol., Dep. of Chem. and Metal Res. Labor.) ROEDER. 5910

P. N. Torski, *Versuch einer Silicoseprophylaxe mit Al auf dem Sokolbergwerk.* Vf. beschreibt die in einem Probeinhalatorium auf dem Sokolbergwerk durchgeführten Verss. einer prophylakt. Beatmung mit Al-Puder. Zur Unters. kam eine Versuchsgruppe von 18 im Früh- bzw. Vorstadium der Silicose befindlichen Personen, sowie eine Kontrollgruppe von 15 Personen im gleichen Gesundheitszustand. Beide Gruppen arbeiteten in der Grube unter denselben Bedingungen. — Bei einer 10—15 Min. dauernden Beatmung mit Al-Puder zeigten nach 7 Monaten 10 Personen der Versuchsgruppe, d. h. 55,5% eine Besserung ihres Gesundheitszustandes, 6 Personen = 33,3% eine Stabilisierung der subjektiven und objektiven Erscheinungen. Nur bei 2 Personen = 11,2% mit Silicose 2. u. 3. Grades dauerte die Verschlechterung des Gesundheitszustandes an. Von der ohne Beatmung mit Al-Puder arbeitenden Kontrollgruppe zeigten 6 Personen = 40% eine Stabilisierung u. 9 = 60% eine Verschlechterung des Gesundheitszustandes. (Горный Журнал [Berg-J.] 121. Nr. 6. 37—39. 1947.) LEUTWEIN. 5910

B. W. Schafranow und **W. D. Kranzfeld**, *Die Fragen der Arbeitshygiene in der Kunstfaserindustrie im Zusammenhang mit ihrer Wiederherstellung und Entwicklung.* Es wird auf die Vergiftungserscheinungen mit CS_2 u. H_2S in einer Anzahl von Kunstseidefabriken hingewiesen. Die Konz. dieser Verb. in der Luft soll unter 0,01 mg/l betragen. (Гигиена и Санитария [Hyg. u. Sanitätswes.] 12. Nr. 6. 12—19. 1947. Inst. für Arbeitshygiene u. Berufskrankheiten der Akad. der med. Wiss. der UdSSR.) TROFIMOW. 5910

John J. Sampay, *Quecksilber und Ammoniak — eine Explosionsgefahr.* Die Explosion bei der Reinigung eines Hg-Manometers, das mit NH_3 -Dampf längere Zeit in Berührung gestanden hatte, wurde auf die Bldg. von explosiven Hydraten der MILLONschen Base zurückgeführt. Diese wurden bei der Analyse einer grau-braunen Substanz nachgewiesen, die sich an der Stelle abgeschieden hatte, an der der Hg-Schenkel im Manometer gewöhnlich stand. Die Substanz war frei von Nitrid u. Azid. (Chem. Engng. News 25. 1238. 28/7. 1947.) BRASCHOS. 5910

Je. A. Peregud, *Mangandioxyd als Mittel im Kampf mit dem Quecksilber.* Für individuellen Schutz der Atemorgane gegen Hg u. lokale Entgasung kann akt. MnO_2 verwendet werden. Pasten aus akt. MnO_2 dienen zum Abdichten von Hg-Gefäßen. Die nichtakt. Form von MnO_2 — Pyrolusit — wirkt als Oxydationsmittel u. bildet auf der Hg-Schicht eine Oxydschicht. Die Wrkg. von MnO_2 kann durch Zugabe von 5%ig. HCl (Cl-Bldg.) erhöht werden. (Гигиена и Санитария [Hyg. u. Sanitätswes.] 12. Nr. 5. 19—22. 1947. Akad. der med. Wiss. der UdSSR, Inst. für Arbeitshygiene u. Berufskrankheiten.) TROFIMOW. 5912

Philip Sadtler, *Rauch, Staub, Dämpfe und ihre Begleiter.* Allg. gewerbehygien. Bemerkungen über Rauch-, Staub- u. Geruchsbelästigung u. ihre Bekämpfung. (Chem. Engng. News 25. 2827—28. 29/9. 1947. Philadelphia.) HENTSCHEL. 5916

R. G. Leitess und **L. K. Chotzjanow**, *Das Kohlenoxyd in der Luft brennender Zechen der Maschinenbauindustrie.* Die CO -Konz. der Luft wird von Vff. in Gießereien mit 0,018 mg/l, in therm. Zechen mit 0,008—0,018 mg/l u. in Schmiedezechen mit 0,012 mg/l angegeben. (Гигиена и Санитария [Hyg. u. Sanitätswes.] 12. Nr. 5. 10—19. 1947. Akad. der med. Wiss. der UdSSR, Inst. für Arbeitshygiene u. Berufskrankheiten.) TROFIMOW. 5916

I. A. Kudatschkow, *Zur Frage der Reinigung der atmosphärischen Luft von Staub*. Vf. schlägt ein Ölfilter zur Luftreinigung vor, dessen Leistung von der Staubkonz. der Luft u. der dispersen Zus. des atmosphär. Staubes abhängig ist. In Nichtindustrieregionen wird eine Staubkonz. von $0,3 \text{ mg/m}^3$ u. in Industriegebieten 2 mg/m^3 angegeben. Hochdisperse Zus. des atmosphär. Staubes erniedrigt den Wirkungsgrad des Ölfilters. (Гигиена и Санитария [Hyg. u. Sanitätswes.] 12. Nr. 5. 7—10. 1947.)
TROFIMOW. 5920

IV. Wasser. Abwasser.

Arthur R. Colmer und M. E. Hinkle, *Der Einfluß von Mikroorganismen in sauren Bergwerksabwässern*. (Vorläufiger Bericht.) Es werden die Veränderungen beschrieben, die saure Grubenabwässer bei der Einw. von Luft erleiden. Vf. beweisen die Anwesenheit von Mikroorganismen, u. zwar eines nicht identifizierten Bacterium, welches die Oxydation von FeII zu FeIII beeinflusst, u. einer dem Bacterium Thiooxydans sehr nahe verwandten Art, welche die Geschwindigkeit der Oxydation des Schwefels aus dem Pyrit oder Markasit zu Schwefelsäure erhöht. Abschließend weisen Vf. auf die große Bedeutung dieser Vorgänge bei der Verschmutzung der Vorfluter hin. (Science [New York] 106. 253—56. 19/9. 1947. West-Virginia Univ.) ULRICH. 6036

O. Rutishauser, *Die Abwasser- und Düngsterilisationsanlagen des Eidg. Vaccine-Institutes in Basel*. Es werden die Sterilisationsanlagen eingehend beschrieben. Sie arbeiten vollautomat. u. geben Sicherheit für ein vollständig keimfreies Endprodukt. Die Sterilisation erfolgt durch hochgespannten Dampf. (Mitt. Ges. Ludw. von Roll'schen Eisenwerke A. G., Gerlafingen 6. 145—50. Dez. 1947.) BÖRSIG. 6042

E. Urion und G. Lejeune, *Die Reinigung von durch Ammoniak verunreinigten Laken*. Bei der Entfernung von NH_3 aus Gefrierlsgg. nach physikal. Meth. wird die verunreinigte Lsg. in geeigneten Rieseltürmen mit strömender Luft behandelt (700 Liter Luft vermögen $100 \text{ cm}^3 \text{ NH}_3$ auszutreiben); die chem. Reinigung erfolgt durch Zusatz von Hypochlorit, entsprechend der Gleichung $3 \text{ClONa} + 2 \text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{NaCl}$. (Chim. et Ind. 58. 348. Okt. 1947.) GRIMME. 6042

W. A. Nikitina, *Die Bestimmung der Trübe von Wasser mit dem Photonephelometer nach Korkin*. Vf. bevorzugt bei der Best. der Trübe des W. die Arbeitsmeth. mit dem Photonephelometer nach KORKIN vor der Meth. von SNELLEN. Die objektive Meth. von KORKIN gestattet eine Best. von 2 mg/l wägbarer Substanzen. Bei sehr hohen Konz. (bis 150 mg/l Trübung) werden noch genaue Ergebnisse erzielt, während nach der Meth. von SNELLEN bei einer Konz. von 40 mg/l die Ergebnisse ungenau sind u. bei 95 — 96 mg/l die Grenzwerte der Bestimmungsmöglichkeit liegen. (Гигиена и Санитария [Hyg. u. Sanitätswes.] 12. Nr. 6. 9—12. 1947. Leningrad, Wiss. sanitär-hygien. Forschungsinst.) TROFIMOW. 6054

F. Bion, *Versuche zur Bestimmung der nichtabsetzbaren Schwebstoffe in Abwasser mit Hilfe des lichtelektrischen Colorimeters nach B. Lange*. Zu den nichtabsetzbaren Stoffen werden alle Bestandteile des unreinen W. gerechnet, die nach 2std. Absetzdauer im IMHOFF-Glas sich noch schwebend im Abwasser zu halten vermögen. Die Best. der Schwebstoffe durch Filtration führt bei Reihenunterss. mit einer großen Anzahl von Einzelbestimmungen infolge Zustandsänderungen durch Zers. usw. zu stark divergierenden u. falschen Resultaten. Es wurden daher Verss. durchgeführt, die Menge der Schwebstoffe durch Trübungsmessung nach photometr. Verf. zu ermitteln. Aus den Verss. geht hervor, daß auch die Trübungen in Abwässern dem LAMBERT-BEERSchen Gesetz folgen, so daß die Best. der Schwebstoffe bei Reihenunterss. nach dem photometr. Verf. durchgeführt werden kann. Gewisse Schwierigkeiten ergeben sich dadurch, daß die opt. Absorptionskoeffizienten von der Herkunft u. der zeitlichen Zus. des W. stark abhängen, so daß jedem W. eine ihm eigentümliche Extinktionskurve entspricht. (Mitt. Ges. Ludw. von Roll'schen Eisenwerke A. G., Gerlafingen 6. 122—24. Dez. 1947.) BÖRSIG. 6068

Mathieson Alkali Works, V. St. A., *Wasserdesinfektion*. Die bei der W.-Desinfektion mit Cl_2 oft entstehenden unangenehmen Gerüche u. Geschmacksveränderungen des W., die oft erst einige Zeit nach beendeter Behandlung auftreten u. allg. auf Phenolgeh. zurückgeführt werden, lassen sich vermeiden, wenn man das W. nach den üblichen Chlorierungsverff. mit *Chlordioxyd* behandelt. Man verwendet das ClO_2 in Mengen von $0,25$ — $1,5$ Teilen, vorzugsweise von $0,1$ — $1,0$ Teilen, auf 1 Million Teile W., das noch $0,1$ — $0,3$ Teile Rest- Cl_2 auf 1 Million Teile W. enthält. Das ClO_2 kann in dem zu behandelnden W. selbst durch Rk. zwischen Cl_2 u. Chloriten hergestellt werden, indem man z. B. Cl_2 u. eine Chloritlsg. unter guter Durchmischung zugleich einleitet.

Man verwendet dabei einen Überschuß von Cl_2 , z. B. 2 Mol Cl_2 auf 1 Mol ClO_2 u. entfernt den Überschuß durch Behandlung mit Sulfiten, SO_2 oder Aktivkohle. Man behandelt z. B. W., das auf 1 Million Teile 0,08 Phenol enthält, mit 1 Cl_2 auf 1 Million W. u. beseitigt den entstehenden Geruch u. Geschmack von Chlorphenol durch Einw. von 0,4—0,6 ClO_2 . (F. P. 918 422 vom 5/12. 1945, ausg. 7/2. 1947. A. Prior. 22/1. 1945.)

KALIX. 6019

Dorr Co., V. St. A., Trennung von Flüssigkeiten von Niederschlägen. Das Ausfällen der Ndd. unter Rühren u. das Dekantieren werden in einem einzigen zylindr. Behälter ausgeführt, der in halber Höhe mit einer Rührvorr. versehen ist, die so wirkt, daß nur die untere Hälfte des Flüssigkeitsinhalts bewegt wird, während die obere Hälfte in Ruhe bleibt. Die Vorr. besteht in der Hauptsache aus mehreren Rührarmen, auf die kammartig Stäbe aufgesetzt sind; auf dem Boden des Gefäßes sind mehrere Reihen Stäbe in der gleichen Anordnung eingesetzt, durch deren Zwischenräume sich die auf die Rührarme aufgesetzten Stäbe hindurchbewegen. Der Nd. sammelt sich zwischen den Stäben an u. wird erst dann abgelassen, wenn dort eine dickfl. M. entstanden ist. Auf diese Weise soll erreicht werden, daß die Rührwrkg. nicht auf die Oberschicht übertragen wird. Die miteinander zur Rk. zu bringenden Lsgg. werden unten eingeführt u. die klare Fl. wird oben abgelassen. Das Verf. ist bes. zur Wasserenthärtung geeignet. Beschreibung der App., 1 Abbildung. (F. P. 923 845 vom 14/3. 1946, ausg. 18/7. 1947.)

KALIX. 6021

V. Anorganische Industrie.

Maurice Pesez und René Berret, Verfahren zur Messung der Benetzungswärme von Entfärbungskohlen. Um die sonst bei calorimetr. Messungen nötigen Korrekturen zu vermeiden, wird die Benetzungswärme verglichen mit der unter den gleichen Bedingungen von einem elektr. Widerstand, den eine bekannte Elektrizitätsmenge durchfließt, entwickelten Wärmemenge, indem bei passend gewählter Stromstärke die annähernd gleiche Temp.-Erhöhung in ungefähr der gleichen Zeit stattfindet wie die durch die Benetzungswärme verursachte Temp.-Steigerung. Damit diese von einem gewollten Augenblick an einsetzt u. schnell erfolgt, wird eine Vorr. angegeben, bestehend aus einem Glasröhrchen, dessen Öffnung mit einem für C_6H_6 -Dampf undurchdringlichen Cellophanplättchen verschlossen ist, das beim Abreißen die im Röhrchen befindliche Kohleprobenpastille in C_6H_6 fallen läßt, so daß sie sich darin verteilt. Bei Messungen mit verschied. Aktivkohlen ergab sich Parallelität der Benetzungswärme mit dem Adsorptionsvermögen für Methylenblau. (Chim. et Ind. 58. 28—30. Juli 1947, Paris, Etablissements Roussel.)

METZENER. 6108

H. Price, Stand der Alkaliindustrie. Überblick über die Alkaliindustrie unter besonderer Berücksichtigung der geschichtlichen Entw. der Soda- u. Pottaschefabrikation (South African ind. Chemist 1. 42—44. Nov. 1947. Port Elizabeth, Techn. Coll., Dep. of Chem.)

ROTH. 6116

Ja. Ja. Dodonow, G. W. Medokss und Je. M. Ssoschesstwenskaja, Zur Technologie der Gewinnung von Tonerde aus eisenhaltigen Tonen. 99,99%ig. Tonerde (I) wurde mittels H_2SO_4 -Aufschlusses aus Tonen mit 43,84—52,65% SiO_2 , 8,24—21,60% Al_2O_3 u. 3,11—5,84% Fe_2O_3 in Mengen bis zu 63% der Theorie erhalten. Man erhitzt die Tone 2 Stdn. mit 62,5%ig. H_2SO_4 auf 125°, fällt aus der abfiltrierten u. bis zur Salzausscheidung eingeeigneten Lsg. Fe u. Al mit calcinierter oder krystalliner Soda als Hydroxyde aus, filtriert, erhitzt den Rückstand auf dem Luftbade zur festen, trocknen M., behandelt mit sd. W., erhitzt den Rückstand mit fast sd. W. u. NaOH u. filtriert die konz. Aluminatlsg. im Vakuum. Das aus der Aluminatlsg. mit CO_2 oder konz. NH_4Cl -Lsg. ausgefällte $\text{Al}(\text{OH})_3$ wird anschließend auf 1000—1100° erhitzt. Durch 2std. Erhitzen der Tone mit 194 Gew.-% Ammonsulfat auf 400° u. Behandlung des wss. Auszuges der Schmelze in der angegebenen Weise wurden 52,5—60,5% der I gewonnen. Verss. der Herauslösung der I durch Alkalischmelze verliefen unbefriedigend. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 20. 870—74. Sept. 1947. Saratow, Labor. für anorg. Chemie der Tschernyschewski-Univ.)

FÖRSTER. 6134

Honoré Thibon, Albert Maillard und Louis Savon, Die aktive Tonerde, ihre Herstellung, Eigenschaften und Natur. Bei der vorsichtigen Entwässerung im Luftstrom von gefälligtem $\text{Al}(\text{OH})_3$ zeigte sich, daß optimale Bedingungen für die beim Durchbruchpunkt gebundene Wasserdampfmenge bei weiterem halbstd. Erhitzen auf 310° erreicht werden, wenn das Präp. ein Schüttgewicht von 0,90 u. eine Körnung zwischen 2 u. 4 mm Durchmesser besitzt, die Adsorptionstemp. 22° beträgt u. die feuchte Luft mit 120 l/Std. durch ein 38 cm langes U-Röhr von 1,8 cm Durchmesser strömt. Nach dem Durchbruchpunkt fällt die Adsorptionsfähigkeit der Tonerde (I) gegenüber

Wasserdampf, ähnlich wie bei ultramikroporösem SiO_2 -Gel, steil auf 0 ab, wenn die Adsorptionskapazität (II) von 26,6% erreicht wird. Ferner wurde die Aktivierung von pulverförmiger I in dünner Schicht unter stat. Bedingungen untersucht hinsichtlich Temp. u. Dauer der Aktivierung (1—7 Stunden). Die stat. II erreichte für Wasserdampf, bei 18° gesätt., 22—23% nach zweist. Aktivierung bei 325° oder nach einstd. bei 350°, ohne bei längerer Dauer weiter zuzunehmen. Dagegen nahm die II für Kongorot aus wss. Lsg. für jede Aktivierungstemp. mit der Dauer bis zu einem Maximum zu u. fiel dann wieder (Höchstwert nach 2 Stdn. bei 350°); für As_2O_3 aus alkal. Lsg. bis zu einem mit steigender Aktivierungstemp. früher erreichten, unter sich stets gleichen Maximum, ohne danach abzufallen; während für J aus KJ-Lsg. die Adsorption so langsam verläuft, daß sie sich nicht zu Meßzwecken eignet. Daß es sich bei der Adsorption durch I um eine rein physikal. Erscheinung handelt, darauf deutet hin, daß wassergesätt. akt. I schon bei 150° nach oft wiederholtem Gebrauch immer zum vollen Wert regeneriert wird (erst nach wochenlanger Lagerung ist Reaktivierung bei 300° nötig infolge langsamer chem. Adsorption des W.), u. der weitere Umstand, daß die II dem Vol. nach von $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$, C_2HCl_3 u. $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ bei 21° u. von W. bei 19° untereinander gleich sind, was auch mit 36,8—38,2 ccm u. mit 49,0—50,7 ccm für zwei SiO_2 -Gel-Arten gilt (zu erklären durch Ausfüllung der Poren mit Flüssigkeit). Die Aktivierung der I beruht einerseits bei prakt. unveränderter äußerer Oberfläche auf der Ausbildg. einer inneren Oberfläche infolge Bldg. von Mikroporen u. andererseits nach der bei 200° erfolgenden Umwandlung des Hydrargyllits $\text{Al}(\text{OH})_3$ in Böhmit AlO_2H auf dessen weiterer Dehydratisierung zu noch nicht kryst., fein dispersem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, so daß die beiden letzten Bestandteile in ungefähr gleicher Menge vorliegen. (Chim. et Ind. 57. 117—25. Febr. 1947.) METZNER. 6134

V. Charrin, Industrielle Aluminiummineralien. Sillimanit und Beryll. Verwendungsmöglichkeiten in Frankreich. VI. beschreibt die Eigg. von Sillimanit (I) (Zus. $3[\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3]$) u. von Beryll (II) (Zus. $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{BeO} \cdot 6 \text{SiO}_2$) u. ihre Vorkk. in Frankreich. Aus I wird auf therm. Wege ein feuerfestes Material von besonderer Widerstandsfähigkeit gegenüber Temp.-Sprüngen sowie Basen u. Säuren hergestellt. II ist in seinen verschied. Farbabarten (Smaragd, Aquamarin u. Morganit) ein geschätztes Edelmetallmaterial. (Chim. et Ind. 58. 197—98. Aug. 1947.) GERHARD GÜNTHER. 6134

Mathieson Alkali Works, V. St. A., Herstellung von Chlordioxyd. Anhydride von solchen organ. Säuren, die selbst nicht mit Chloriten reagieren, geben mit diesen in Lsg. quantitativ ClO_2 . Es sind dafür alle Anhydride geeignet, die etwas wasserlös. sind, auch solche von Säuren mit nichtoxydierbaren Substituenten, wie NO_2 , SO_3H u. Halogene; von den arom. Anhydriden bes. solche von mehrbas. Säuren, wie Bernstein- u. Glutarsäure. Für die Wahl des betreffenden Anhydrids ist hauptsächlich die gewünschte Reaktionsgeschwindigkeit maßgebend, ferner wirtschaftliche Gesichtspunkte. Als 2. Reaktionskomponente verwendet man Alkali- oder Erdalkalichlorite, u. zwar in wss. Lsg., deren Konz. je nach der bevorzugten Reaktionsgeschwindigkeit geregelt wird. Die Verb. werden in mol. Mengen 1 : 1 angewandt, das Anhydrid, wenn möglich, in Dampfform eingeleitet. In Lsgg. mit einem pH -Werte unter 6 beginnt die Rk. schon bei Ggw. von 0,25 Mol Anhydrid auf 1 Mol Chlorit. Eine Wärmezufuhr ist nicht nötig, wird aber meist angewandt. Man arbeitet bei Temp. zwischen 20 u. 80°. Die Rk. kann auch so ausgeführt werden, daß man Anhydriddämpfen in einen mit festen Chloriten gefüllten Reaktionsturm einleitet, oder daß man Wasserdampf durch ein festes Gemisch aus Chlorit + Phthalsäureanhydrid einleitet. Vorzugsweise läßt man Dämpfe von Essigsäureanhydrid auf Na-Chloritlsgg. einwirken. (F. P. 921 951 vom 9/2. 1946, ausg. 23/5. 1947. A. Prior. 12/3. 1945.) KALIX. 6095

Sven Olov Odellhög, Schweden, Ammoniaksynthese. N u. H werden aus leicht reaktionsfähigen Metallnitriden u. Hydriden bei erhöhter Temp. u. eventuell erhöhtem Druck erzeugt. Eine der beiden Verb. muß unter den Reaktionsbedingungen unbeständig sein, entweder das Nitrid oder das Hydrid. Die Ausgangsprod. werden unmittelbar vor oder während der Synth. erzeugt, indem man auf das Gemisch der feinverteilten Metalle nacheinander oder gleichzeitig H u. N in Vol.-Mengenverhältnissen 3 : 1 bei n. Temp. u. etwas erhöhtem Druck einwirken läßt. Man verwendet dazu z. B. ein Gemisch aus Mg u. Ni, das zunächst in dieser Weise behandelt u. dann auf 270 bis 300° erhitzt wird. Die Ausbeute an NH_3 beträgt bei 100 at Druck 35% u. bei 200 at 40—45%. Außerdem können zur Synth. noch die Nitride von Na u. K u. die Hydride von Na, K, Ni u. Pd verwendet werden. (F. P. 924 585 vom 29/3. 1946, ausg. 8/8. 1947.) KALIX. 6097

* Egyesült Izzólampa és Villamossági R. T., Trennen von Krypton von anderen Gasen. Das Gas, z. B. Luft, wird bei 1,5—2,5 atü vorgekühlt, dann in Wärmeaustauschern auf

—30° gebracht u. mit fl. Luft gewaschen. Das an Kr angereicherte Prod. wird dann in einer Rektifizierkolonne aufgearbeitet. Unreinigkeiten wie CO_2 , H_2O , CH_4 , C_2H_2 werden mit akt. Kohle, Silica oder Bauxit in Adsorptionstürmen entfernt. (Ung. P. 138 089 vom 1/9. 1947.) SCHINDLER. 6101

* **Pálma Széki Tasnádyé**, *Entfernung organischer Substanzen aus Bauxit*. Bauxit wird länger als 1 Stde. unter Drucken von 5—10 at mit W. behandelt, filtriert, mit CaO gemischt u. in üblicher Weise zu Al_2O_3 aufgearbeitet. (Ung. P. 138 101, ausg. 1/9. 1947.) РОИСК. 6135

VI. Silicatchemie. Baustoffe.

—, *Die Glas- und keramische Industrie in den 30 Jahren der Sowjetherrschaft*. Kurze Zusammenfassung der erzielten Fortschritte. (Стекольная и Керамическая Промышленность [Glas- u. keram. Ind.] 4. Nr. 11. 1—4. Nov. 1947.)

FÖRSTER. 6160

A. N. Germanow, *Arbeit der Glasfabriken mit Sulfatschicht*. Die großen Schwierigkeiten, die beim Arbeiten mit Na_2SO_4 von höherer Feuchtigkeit als 20% auftreten, wurden durch Vortrocknen des Sandes in geeigneter Weise behoben, so daß ohne Störungen bei einem Durchsatz von 600 kg/qm bei 1450° gearbeitet werden konnte. (Стекольная и Керамическая Промышленность [Glas- u. keram. Ind.] 4. Nr. 10. 1—2. Okt. 1947.)

FÖRSTER. 6170

C. C. Roberts und **C. A. Vogelsang**, *Anwendung von Thermolementen in der Glasindustrie*. Hinweis auf die zu wenig beachteten Fehlerquellen in den Zuleitungsdrähten zu Thermolementen für die Temp.-Messung in Glasschmelzen, die zu erheblichen Fehlergebnissen führen können. (Glass Ind. 28. 354—55. 378. Juli 1947. Philadelphia, Pa., Brown Instrument Co.)

KALIX. 6174

Conrad A. Faick, **Arthur E. Williams** und **Gerald F. Rynders**, *Die Wirkung von Konvektionsströmen auf die Verteilung von Schlieren in Häfen für optisches Glas*. I. Mitt. Die Lage der beim Herausnehmen des Glashafens aus dem Ofen entstehenden Schlieren wurde durch Zusatz von CuO zum Glasfluß sichtbar gemacht. Hierzu wurden an 15 verschied. Stellen Proben entnommen. Die Wärmeverteilung während der Abkühlung wurde durch eine große Anzahl eingesetzter Thermolemente geprüft. Die Schlierenbildg. ist am stärksten in der Nähe des Bodens u. der Seitenwände sowie im Zentrum; auf der Oberfläche breiten sie sich manchmal von der Mitte aus nur nach einer, manchmal nach allen Seiten gleichmäßig aus. 7 Abbildungen. Aus den Messungen mit den Thermolementen wurden Isothermen für den Glasfluß für verschied. Zeitpunkte der Abkühlung abgeleitet, die teilweise mit der Lage der Schlieren übereinstimmen. 6 Abbildungen. (Glass Ind. 30. 82—86. Febr. 1949. Washington, D. C., Nat. Bur. of Standards, Dep. of Commerce.)

KALIX. 6174

Fandlerick und **Schill**, *Die Reduktion von Kobalt in Glas*. Durch Red. von CoO mit Hilfe von Si im Glasfluß konnte ein Glas hergestellt werden, das Co-Ionen enthält u. weder die blaue Farbe des CoO_4 -haltigen, noch die blaßrote des CoO_2 -haltigen Glases zeigt, sondern eine nicht konstante braunrote Färbung. In 2 mm dicker S. Licht ist das Glas im durchfallenden Lichte rein braunrot; im reflektierten Lichte zeigt es einen starken TYNDALL-Effekt von blaugrauem Tone. Durch längere Erwärmung auf Temp. nahe am Erweichungspunkt nimmt die Opazität zu u. der Ton wird dunkelbraun. Ein schnell gekühltes Muster war farblos u. in 3 mm dicker Schicht im durchfallenden Lichte leicht graugrün. Im Ultramikroskop hat es ein Aussehen wie Au-Rubinglas, was auf ein Pyrosol von elementarem Co hinweist. Ein solches Glas kann z. B. durch Zusammenschmelzen von 73,5(%) SiO_2 , 9,2 CaO, 17,4 Na_2O , 0,014 CoO u. 0,5 Si erhalten werden. (Glass Ind. 30. 101 u. 106. Febr. 1947.)

KALIX. 6176

M. W. Ochotin, *Die Bestimmung der Zähigkeit des Glases nach Nomogrammen*. Die Nomogramme sind unter Zugrundelegung der chem. Zus. aufgestellt. (Стекольная и Керамическая Промышленность [Glas- u. keram. Ind.] 4. Nr. 11. 8—9. Nov. 1947.)

FÖRSTER. 6200

I. I. Kitaigorodski, *Bauglas*. Allg. Angaben unter besonderer Berücksichtigung der russ. Verhältnisse. (Стекольная и Керамическая Промышленность [Glas- u. keram. Ind.] 4. Nr. 11. 4—7. Nov. 1947.)

FÖRSTER. 6200

A. A. Ssokolow, *Herstellung von Erzeugnissen aus undurchsichtigem Quarz*. Beschreibung der Fabrikationsverf. der deutschen Firma SCHOTT u. Gen. in Jena. (Стекольная и Керамическая Промышленность [Glas- u. keram. Ind.] 4. Nr. 6. 20—24. Juni 1947.)

FÖRSTER. 6204

Ss. A. Berson, Photokeramische Technik. Überblick über die photochem. Grundlagen u. die einzelnen Arbeitsvorgänge des Verf.: Vorbereitung, Herst. des Bildes auf Glasplatte, Übertragung auf den keram. Gegenstand, Brennen. Als lichtempfindliche Leg. wird eine Lsg. von 4 g $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 10 g Dextrin u. 20 g Zucker in 100 ccm W. empfohlen, als Leim ein Gemisch von 50(%) Kollodium, 30 Ae. u. 20 A. (96%ig.), als keram. Farbe für dunkelbraune Tönung $\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{ZnO} + \text{Co}(\text{OH})_2$ (2:1:1), für schwarze Tönung $\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{MnCO}_3 + \text{Co}(\text{OH})_2$ (2:1:4), diese werden auf 700 bzw. 750° erhitzt, als Flußmittel für die Farbe dient ein Gemisch von 75(%) Pb_3O_4 , 12,7 Quarz u. 12,5 H_3BO_3 (2,25 fache Menge der Farbe). Das Brennen des fertigen Gegenstandes erfolgt bei 800—850°. (Стекольная и Керамическая Промышленность [Glas- u. keram. Ind.] 4. Nr. 9. 17—18. Sept. 1947.) R. K. MÜLLER. 6212

G. P. Filinzew, Die Anwendung bentonitischer Tone zur Porzellanherstellung. In Vers. mit Zusatz von Bentonit in Mengen bis 4% wird gezeigt, daß Bentonit als Plastifikator gut geeignet ist. Mit zunehmender Menge Bentonit in der M. nimmt der W.-Geh. des Schlickers von n. Fließbarkeit, zugleich damit aber auch seine Stabilität zu. (Стекольная и Керамическая Промышленность [Glas- u. keram. Ind.] 4. Nr. 8. 19. Aug. 1947. Staatl. wiss. Forschungsinst. für Keramik.) R. K. MÜLLER. 6214

V. K. Ilg, Untersuchungen über die Festigkeit und die Schrumpfung von Porzellanmassen. Der F. einer Porzellanmasse ist kein absol. Maßstab für ihre Festigkeit u. Schwindungsneigung. Innerhalb des gleichen Fabrikats zeigen aber die jeweils höher schm. MM. eine größere Festigkeit u. eine geringere Schwindung. Die Vibration der Porzellan M. übt keinen Einfl. auf deren Festigkeit, jedoch eine deutliche Wrkg. auf deren Schwindungsneigung aus (merkliche Verringerung durch Vibration). Durch rasche Abkühlung des Brenngutes an der Luft werden Versuchsstäbchen deutlich fester (kein Einfl. auf die Schwindung!). Porzellanmassen nehmen bis zum Standardbrand an Festigkeit zu (nach dessen Erreichen wieder Rückgang der Festigkeit). Die Schwindung nimmt in den verschied. Brandgraden etwas zu. Brenngut, das völlig trocken in den angeheizten Ofen kommt, zeigt eine höhere Festigkeit als ungenügend vorgetrocknetes (kein Einfl. auf die Schwindungsneigung!). Die Schwindung der Porzellanstäbchen ist in der Höhe um etwa $\frac{1}{3}$ größer als in der Breite. — 6 Abb., 13 Tabellen. (Dtsch. zahnärztl. Z. 2. 429—43. 1/7. 1947. Karlsruhe, Kriegstr. 130.) BARZ. 6214

I. A. Bichstein, Trockenpressung der Ziegeltonne der Ukraine. Für die Feststellung der Eignung der Ziegeltonne für die Trockenpressung sind halbertechn. Unterss. erforderlich, da Laboratoriumsverss. nur eine orientierende Bewertung ermöglichen. (Стекольная и Керамическая Промышленность [Glas- u. keram. Ind.] 4. Nr. 6. 9—13. Juni 1947.) FÖRSTER. 6216

G. A. Kowelman und A. Ch. Alessowitzki, Die Wasserausscheidung aus Mettlacher Platten beim Brennprozeß. Um Ausfälle durch Rißbildg. zu vermeiden, muß man die Platten vor dem Einbringen in den Brennofen in besonderen Trocknern auf 1,5—2% Feuchtigkeitsgeh. vortrocknen. Wenn sie dann noch einige Zeit lagern, können sie wieder W. aufnehmen, dann muß im Brennofen langsam angeheizt werden, wobei ein guter Gasaustausch für die Abführung des Wasserdampfes wesentlich ist. (Стекольная и Керамическая Промышленность [Glas- u. keram. Ind.] 4. Nr. 8. 6—9. Aug. 1947.) R. K. MÜLLER. 6218

Ss. A. Berson und K. A. Smirnowa, Nichtmangelwarefarbstoffe für Mettlacher und Verkleidungsplatten. An Stelle von Farbstoffen, die knapp geworden sind, müssen auch teurere Mineralien (Co-haltige oder Cu-haltige Fe-Erze) oder Nebenprod. chem. Betriebe (Mn- oder Cu-haltige Abfälle) als Farbstoffe für keram. Platten angewandt werden. Mit den genannten Zusätzen lassen sich vor allem braune, dunkelgraue, dunkelgrüne u. blaue Farbtöne erzielen, wie an Beispielen gezeigt wird. Die Ausgangsstoffe sind meist ohne wesentliche Vorbehandlung verwendbar. (Стекольная и Керамическая Промышленность [Glas- u. keram. Ind.] 4. Nr. 8. 10—12. Aug. 1947.) R. K. MÜLLER. 6218

—, **Empfindlichkeit verschiedener Zementtypen in Bezug auf die Menge des Anmachwassers.** Verglichen werden Portlandzemente mit verschied. Silicat (Ms)- u. Tonerdeinhalten (Ma) u. Eisenportlandzement. Portlandzemente mit $M_s = 2—2,10$ u. $M_a = 2$ sind gegen ein Übermaß von Anmachwasser am wenigsten empfindlich, wesentlich empfindlicher sind die Al_2O_3 -reichen Zemente mit $M_a > 2,4$. Auch die Eisenportlandzemente mit $M_a < 1,5$ sind sehr empfindlich u. zwar FERRARI-Zemente ($M_a \approx 0,6$) mehr als solche vom Typ KÜHL ($M_a \approx 1,3$). Ein Zusatz von 3,5% CaCl_2 macht einen Zement unempfindlich gegen ein Übermaß von Anmachwasser; in gleicher Weise wirkt Aluminiumchlorid. (Rev. Matér. Construct. Trav. publ. 1947. 246. Juni.) W. FABER. 6222

Ju. Ss. Lurje und G. Ss. Walberg, Brennen von Portlandzementklinkern in mit Sauerstoff angereicherter Luft. Die Verwendung von mit 26—35% O₂ angereicherter Luft in der Zementindustrie erhöht die Ofenleistung um mehr als 50% u. senkt den Brennstoffverbrauch beim Brennen um 15—25%. Durch ihren Gebrauch werden die Voraussetzungen für die Benutzung örtlicher fester u. gasförmiger Brennstoffvorräte mit geringem Heizwert geschaffen. Die Güte des Zements wird verbessert, die Verwendung schwierig zu verarbeitender Rohstoffe erleichtert u. die Bedingungen für die Herst. von Spezial- u. hochwertigen Zementsorten werden geschaffen. Des weiteren werden die Fabrikationskosten gesenkt. (Кислород [Sauerstoff] 4. Nr. 4. 14—26. Juli/Aug. 1947.) FÖRSTER. 6222

W. F. Shurawlew und M. M. Ssytschew, Zur Frage der Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Zementen nach der Methode von Carman. Vff. vereinfachen die CARMANsche Meth. (vgl. CARMAN, C. 1938. II. 4040) zur Best der spezif. Oberfläche u. führen Bestimmungen mit ihr an einigen Proben von im Labor. u. in der Fabrik gemahlene Zementen durch. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 20. 171—77. 1947. Leningrad, Technolog. Inst., Lehrstuhl für viscoso Stoffe.) HELMS. 6222

Eastman Kodak Co., übers. von: **Kuan-Han Sun, Rochester, N. Y., V. St. A., Optisches Fluorophosphatglas mit Titangehalt.** Das Glas wird hergestellt aus 32 (Gew.-%) NaF, 3 TiO₂, 65 AlPO₄ oder aus 38 KF, 12 TiO₂ u. 50 Al(PO₃)₃. Die gepulverten u. getrockneten Stoffe werden innig vermischt u. in einem Platingefäß mit verschließbarem Deckel (um die Verflüchtigung der Schmelze zu verringern) bei etwa 1000° zum Schmelzen gebracht. Wenn die Schmelze vollständig fl. ist, wird die Temp. etwas erniedrigt, die Schmelze wird gerührt oder gerüttelt, bis eine gleichmäßige M. entstanden ist. Die Schmelze wird in Formen, die auf 350—450° erhitzt sind, gegossen. Es wird ein reines, gegen Feuchtigkeit widerstandsfähiges Glas erhalten, das einen Brechungssexponenten von 1,4951 u. einen ABBE-Wert von 65 aufweist. (A. P. 2 430 539 vom 9/8. 1946, ausg. 11/11. 1947.) BEWERSDORF. 6171

George Heppell, St. Lambert, und Walter Francoeur, Montreal, Quebec, Canada, Härten hergestellter Glasgegenstände auf einen höheren Festigkeitsgrad als gewöhnlich. Bei dieser Behandlung soll das Bersten u. eine Reißbildg. in der Oberfläche der Glasgegenstände, wie es beim gewöhnlichen Härten teilweise eintritt, vermieden werden. Zu diesem Zweck werden die Glasgegenstände auf etwa 1150—1200° F (620—650° C) (knapp unter den E. des Glases) erhitzt, dann etwa 1 Min. in ein Salzbad aus 14% NaNO₃, 32% NaNO₂ u. 54% KNO₃ (dem noch 5—10% einer Metallegierung aus 93% Zn, 4% Al u. 3% Cu beigegeben sind u. das eine Temp. von etwa 750—950° F [400—510° C] je nach Dicke der Glasgegenstände aufweist) getaucht. Bei flachen Glasgegenständen genügt es, diese mit der Salzbadlg. zu besprühen. Sobald die Glasgegenstände aus dem Bad entfernt sind, werden sie in einem Trockenofen bei etwa 400° F (205° C) getrocknet u. dann auf Raumtemp. abgekühlt. So behandelte Glaskörper weisen eine größere Stoßwiderstandsfähigkeit auf. (A. P. 2 429 129 vom 5/7. 1944, ausg. 14/10. 1947.) BEWERSDORF. 6181

* **Thorbjørn Heilmann, Abscheiden von Calciumcarbonat durch Schaumflotation.** Es werden freie Fettsäuren mit 10—14 C-Atomen pro Mol., Seifen solcher Säuren oder sulfonierte Deriv. solcher Säuren oder Seifen als Sammler verwendet, um CaCO₃ aus Mineralien abzutrennen. Das Verf. kann zur Bereitung von Zementrohmaterial dienen. (E. P. 589 800, ausg. 1/7. 1947.) ROICK. 6223

Bay State Abrasive Products Co., übers. von: **Andrew W. Liger, Westboro, Mass. V. St. A., Metallgebundene Diamantschleifscheibe,** die ein schnelles u. wirksames Abschleifen ohne Verlust von Diamantteilchen ermöglicht. Auf den Scheibenuntergrund wird eine Schicht von reinem Cd oder einer Legierung aus Cd u. 1—5% Ni elektrolyt. aufgebracht. Diese Metallschicht weist eine BRINELL-Härte von etwa 1,8 bei 300° auf. Die Dicke dieser Schicht ist etwa 1/5 der Länge der verwendeten Diamantkörner. Darauf wird eine festhaftende Substanz, z. B. Vaseline, gleichmäßig aufgebracht. Die Diamantschleifkörner werden gleichmäßig in dieser Vaselineschicht verteilt. Die so vorbereitete Schleifscheibe wird dann unter eine Presse gebracht, der Scheibenuntergrund wird durch eine passende Unterlage gegen Verbiegen geschützt u. die Scheibe wird bis zum Erweichen der Metallschicht erhitzt. Durch den vorgenommenen Preßdruck werden so die Diamantschleifkörner durch die erweichte Metallschicht hindurch bis auf den Scheibenuntergrund eingedrückt. Nach der Abkühlung u. Wiedererhärtung der Metallschicht sind die Schleifkörner fest in dem Metall verankert. Die Fläche wird gereinigt, vorhandene Vaseline entfernt. Es wird sodann eine sehr dünne Kupferschicht elektrolyt. aufgetragen, die dazu dient, beim elektrolyt. Aufbringen weiterer Metall-

schichten eine gute Haftfestigkeit auf der untersten Metallschicht zu erzielen. An Stelle von Cu kann für diese Schicht auch Messing oder Ag Verwendung finden. Darauf kommt dann eine Schicht Ni oder Fe in der Dicke eines 5. Teiles der Höhe der Diamantkörner. Den Abschluß bildet eine Schicht Hartchrom, die die Schleifkörner fast bedeckt. 1—2% der Länge der Schleifkörner dürfen nur aus der Chromschicht herausragen. (A. P. 2 427 565 vom 25/9. 1944, ausg. 26/9. 1947.) BEWERSDORF. 6239

* Norton Grinding Wheel Co. Ltd., *Schleifmaterialzusammensetzungen*. Aromat. Aminaldehydharze werden durch Rk. mit einem $(ClCH_2CH_2O)_2R$, wo R einen Aryl-, Alkyl- oder Aralkylrest von 7 C-Atomen oder weniger bedeutet, verkettet. Zur Herst. von Schleifscheiben wird die Rk. in Ggw. von Schleifmaterial u. Füller unter Druck durchgeführt. (E. P. 587 303, ausg. 21/4. 1947.) BEWERSDORF. 6239

Samuel Wilkinson Dronsfeld, Wilmslow, England, *Herstellung eines biegsamen Schmirgelstreifens* zur Umwicklung von Walzen in der Textilindustrie (Kratzenbelag). Ein schmales Textilgewebe wird spiralförmig um einen Zylinder gewickelt, so daß die ganze Oberfläche des Zylinders mit dem Gewebe bedeckt ist. Es wird sodann mit einer harzhaltigen Lsg. besprüht oder bestrichen. Die Harzlg. wird z. B. durch Kondensieren von 1 Mol 60%ig. m-Kresol mit 1,4 Mol CH_2O in Ggw. von 0,05 Gew.-% (bezogen auf Kresol) NH_3 (0,880) als Katalysator hergestellt. Auf das mit der Harzlg. bestrichene Gewebe wird dann ein Überzug von Schmirgelteilchen der geeigneten Feinheit aufgestäubt. Während die ganze Überzugsschicht auf dem Gewebe noch plast. ist, wird der Zylinder in Kontakt mit einer gerillten Walze (12 Rillen pro in., jede Rille etwa $\frac{1}{16}$ in. tief) in Umdrehung gebracht. Dadurch werden auch in dem Gesamtüberzug in der Länge des Gewebes Rillen erzeugt. Der Überzug wird dann mit warmer Luft (100° F) (38° C) getrocknet. Nachdem so auch das Harz gehärtet u. der Gesamtüberzug vollkommen fest geworden ist, wird das Schmirgelband abgewickelt u. auf die entsprechenden Textilwalzen als Kratzenbelag aufgezogen. (A. P. 2 426 441 vom 7/12. 1944, ausg. 26/8. 1947. E. Prior. 1/1. 1944.) BEWERSDORF. 6239

VII. Agrikulturchemie. Schädlingsbekämpfung.

Je. A. Jarilowa, *Die Rolle der gesteinsiedelnden Flechten bei der Verwitterung massivkristallinischer Gesteinsarten*. Flechten leiten als erste Ansiedler auf massivkristallin. Gesteinen durch mechan. Lockerung u. durch biochem. Umsetzungen ihre Zers. ein. Trotz der nur geringen Eindringtiefe der Flechten hat ihre zerstörende Wrkg. grundlegende Bedeutung, weil sie eine 1—2 mm dicke Schicht organomineral. Substanz bilden, die die Ansiedlung höher organisierter Pflanzenorganismen u. damit die Intensivierung der Verwitterung u. der Bodenbildg. ermöglicht. Durch Herausnahme der die Nährstoffe liefernden Elemente bilden sie das erste Glied in der langen Reihe der Umwandlungsfaktoren in der Biosphäre. Sie häufen S, teilweise auch P, Ca, Fe(?) u. wahrscheinlich eine Reihe von Spurenelementen an. (Почвоведение [Pedology] 1947. 533—48. Sept. Moskau, Labor. für Bodenmineralogie des Dokutschajew-Inst. für Bodenkunde.) FÖRSTER. 6300

I. N. Antipow-Karatajew, *Über dunkelbraune und braune Waldböden*. Die in ganz Europa, bes. Frankreich, u. in den U.S.A. verbreiteten dunkelbraunen Waldböden, die als „Braunerde“ oder „brauner Waldboden“ bezeichnet werden, unterscheiden sich grundsätzlich von den braunen Waldböden Südtadshikistans, die unter der Einw. der Gestrüppwiesen- oder Waldwiesenvegetation gebildet werden u. zu der Gattung der braunen Carbonatböden u. der Hochgebirgswiesenböden gehören. Ihre braune Farbe ist durch Hydrate des Fe_2O_3 u. einen wesentlichen Humusgeh. (4—6% l) bedingt. Granitverwitterung u. Bodenbildg. führen zur Bldg. eines Bodens mit einer Tonfraktion ($< 2\mu$) von 20—31%. Das pH der Böden fällt nicht unter 6,5. (Почвоведение [Pedology] 1947. 697—703. Dez.) FÖRSTER. 6300

A. I. Troitzki, *Über die Gebirgssteppenböden Nordossetiens*. Die Gebirgssteppenböden Nordossetiens haben folgende Kennzeichen: Braune Färbung des Humushorizonts, Auftreten eines verdichteten Horizonts mit Nußstruktur, Bldg. von Carbonaten, hoher Humusgeh., Verwitterung von SiO_2 - Fe_2O_3 bei ziemlich hohem Al-Geh. in jedem Profil, Vorliegen von aufgenommenem Na im Oberflächenhorizont, hoher Grad der Aufnahme u. Vorherrschen an aufgenommenem Ca-Mg-Komplex. (Почвоведение [Pedology] 1947. 568—72. Sept. Moskau, Dokutschajew-Inst. für Bodenkunde.) FÖRSTER. 6300

N. P. Remesow, *Über die Entstehung des Podsolhorizontes*. Charakterist. für Podsolbildung ist das Entstehen eines Podsolhorizontes, in dem verschied. Mineralien zersetzt werden, vor allem Al-Silicate, was bisher auf Einw. von CO_2 bzw. unbekannter organ.

Säure zurückgeführt wird. Vf. hat durch Laborverss. experimentell nachgewiesen, daß in Podsolböden Mikroorganismen vorkommen, die in der Lage sind, beträchtliche Mengen. Al-Silicate zu zersetzen. In der Schwarzerde finden sich solche Mikroorganismen nicht (Почвоведение [Pedology] 1947. 265—76. Mai. Moskau, Staatl. Univ., Wiss. Forschungsinst. für Bodenkunde, Labor. für Bodengenetik.) LEUTWEIN. 6300

W. M. Pilko, *Die Phosphate in den einzelnen Schichten der Podsolböden und deren Aufnahme durch die Pflanzen.* Vf. beschreibt Bodenarten der Weißruss. Republik u. bespricht den unterschiedlichen Grad der Ausnützung der in den einzelnen Bodenschichten vorhandenen Phosphate durch die Pflanzen. Es zeigt sich, daß die obere Humusschicht A₁ häufig einen geringeren Geh. an citronesäurelöslichem P₂O₅ als die tiefer liegende Podsoltschicht A₂ besitzt, dagegen werden die Phosphate aus A₁ besser von den Pflanzen ausgenützt als die aus A₂. (Почвоведение [Pedology] 1947. 355—65. Juni. Inst. für Landw. der Akad. der Wiss. der Weißruss. SSR.) LEUTWEIN. 6300

G. K. Dawydow, *Zur Charakteristik des Mineralanteiles der Feinerde im Zusammenhang mit der Kalkung der Podsolböden.* Durch Kalkgaben zu Podsolböden werden Oxydations-Reduktions-Prozeß u. Bodenrk. stark verändert. Für die Röntgenanalyse nach DEBYE-SCHERRER wird die disperse Fraktion der Feinerde <0,01 mm verwendet. Nach Zugabe von Dolomitmehl u. gelöschtem Kalk enthält das Spektr. wesentlich mehr Linien der Fe-Sesquioxide u. weniger Quarzlinien als die Kontrollprobe. Vermehrt sind auch die Linien von Kaolinit u. Montmorillonit. Auslaugung u. Zerstörung des Kolloidkomplexes verlaufen im sauren Podsolboden mit hohem Redoxpotential intensiver als im gekalkten neutralen Boden. Die Auslaugung der Fe-Sesquioxide u. die Zerstörung der sek. Si-haltigen Mineralien werden nach der Kalkung mit Dolomit u. CaO stark verzögert oder gänzlich unterbunden. Wodurch die Verringerung der Quarzlinien bedingt ist, bleibt ungeklärt. (Доклады Всесоюзной Академии Сельскохозяйственных Наук имени В. И. Ленина [Proc. Lenin Acad. agric. Sci. USSR] 12. Nr. 10. 30—34. 1947. Staatl. wiss. Forschungsinst. für Düngung, landw. Technik u. landw. Bodenkunde.) LEUTA. 6300

G. A. Kosstawa, *Besonderheiten der Bildung einiger Podsolböden der subtropischen Zone im westlichen Grusinien als Grundlage für ihre Verbesserung durch Selbstkalkung.* Profile von Podsolböden auf Terrassen der Vorberge, welche die Niederung von Kolchis umgeben, werden beschrieben u. die Ergebnisse ihrer chem. Unters. tabellar. aufgeführt. Die Bldg. dieser Podsolböden erfolgte unter dem Einfl. eines ausgesprochen feuchten Klimas u. dichter Waldbedeckung. Bezeichnend für die Profilausbldg. ist ein deutlich hervortretender Bleichhorizont in 18—26 cm Tiefe. Darunter folgt der Illuvialhorizont, bestehend aus braunem, zähem Lehm. Das liegende Terrassenmaterial enthält Carbonate. Gegenwärtig befindet sich der Boden, der bis etwa 1880 unter dem Einfl. der Waldecke stand, auf dem Wege zur Regradation. Aus den tieferen kalkreichen Horizonten wird den ehemals völlig entkalkten oberen Horizonten allmählich wieder Ca zugeführt. Dieser Vorgang natürlicher Kalkung wird als Selbstkalkung bezeichnet. Um diesen Prozeß der Selbstkalkung zu beschleunigen u. damit diesen Böden eine höhere Produktionskraft zu geben, wird empfohlen, 40—45 cm tief zu rigolen. Auf kleineren Versuchsflächen wurden damit bereits gute Erfolge erzielt. (Почвоведение [Pedology] 1947. 152—57. Tbilissi.) PINKOW. 6300

W. N. Dimo, *Einfluß der Bearbeitung mit der Fräse auf die physikalischen Eigenschaften podsoligen Neulandes bei seiner Kultivierung.* Die Bearbeitung eines typ. podsoligen Lehmbodens mit der Fräse ergab bei Neubruch eine Herabsetzung der Wasserdurchlässigkeit u. des absol. Feuchtigkeitsgehaltes. Die positive Wrkg. besteht in der Bldg. einer gleichmäßigen Ackerkrume. Ertrag u. physikal. Eigg. werden günstig beeinflusst. Im 3-jährigen Ackerboden werden bes. bei 2facher Bearbeitung mit der Fräse der Dispersitätskoeff. erhöht, die Wasserdurchlässigkeit, die Wasserkapazität u. die absol. Bodenfeuchtigkeit herabgesetzt. Hier wird eine Ertragssteigerung nicht erzielt. (Почвоведение [Pedology] 1947. 741—45. Dez. Moskau, Dokutschajew-Boden-Inst.) LEUTA. 6302

A. G. Goldman, *Zur Theorie des Aufsaugens von Wasser durch den Boden.* Vf. betrachtet den Boden als feste zeitlich konstante homogene Konfiguration verschiedenartiger Einzelteilchen u. berücksichtigt nur die Wanderung in der fl. Phase. Für feinkörnige Böden wird vorausgesetzt, daß die Schwerkraft gegenüber den capillaren Kräften vernachlässigt werden kann. Die einzige meßbare, die Wasserbewegung im Boden bestimmende Größe ist der W.-Geh. c, dessen abgeleitete Differentialgleichung
$$\frac{\partial c}{\partial t} = l \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right)$$
 sich mit der von GARDNER u. WIDSTOL deckt. Die mathemat.

Gleichungen für die Wassersickerung durch den Boden mit u. ohne Benetzung ergeben: 1. Die Sickerungsgeschwindigkeit von der Flächeneinheit ist der Quadratwurzel der Zeit umgekehrt proportional. 2. Die von der Flächeneinheit eingesickerte Wassermenge ist der Quadratwurzel der Zeit proportional. 3. Die Tiefe des Massenzentrums des eingesickerten W. ist der Quadratwurzel der Zeit proportional. 4. Die Sickerungsgeschwindigkeit beträgt die Hälfte der mittleren Geschwindigkeit im früheren Zeitraum. (Почвоведение [Pedology] 1947. 38—51.)

LEBTAG. 6302

B. W. Fedorow, *Die Ausnutzung von salzhaltigen Wässern für die Bewässerung*. Vf. gelangt bei Ausarbeitung einer Meth. zur überschlagsweisen Berechnung der krit. Salzkonz. in salzhaltigen Wässern für die Bewässerung zu dem Schluß, daß letztere ohne Nachteil für diesen Zweck verwandt werden können, falls die krit. Salzkonz. nicht einen bestimmten Grenzwert überschreitet. — $x = \frac{c \cdot 10^5 \cdot d}{M}$ (x = Salzgeh. in g/l;

M = Bewässerungsnorm in m^3/ha ; c = Cl-Geh. in Gew.-% des Bodens; d = D . des Bodens, $\sim 1,4$). Bei verschied. Böden sind bei x -Werten von 0,8—2,0 die entsprechenden M -Werte 9000—3500. (Почвоведение [Pedology] 1947. 137—44. Taschkent.)

v. PEZOLD. 6302

J. Franc de Ferrière, *Über den Zusammenhang zwischen den vorkommenden Kulturpflanzen und der Reaktion der Böden*. Auf sauren Böden, p_H 3,5, findet man vorwiegend Heidepflanzen, bei p_H 5 Wald wegen seiner tiefgehenden Wurzeln, die einen großen Bodenraum ausnutzen (felsige Gebiete). In Landschaften mit großen Hängen, auf Anschwemm Böden, mit weniger sauren Eigg., p_H 5—6, trifft man die Kastanie, Obstbäume u. die Rebe, dann auch Weideland. Die Böden der Ebene, p_H 6—7, sind nach leichter Kalkung geeignet für Getreide u. Zuckerrüben. Junge, kalkhaltige Anschwemm Böden, p_H 7—8, sind die fruchtbarsten für Getreide, Gras, Klee u. Rebe. Weitere Angaben über das Vork. der verschied. Böden in den verschied. Gebieten Frankreichs. (Bull. Soc. ind. Mulhouse 121. 55—58. 1947.)

SALM. 6304

Neil E. Stevens, *Säuregrad von Boden und Wasser bei Moosbeerkulturen*. Umfassende Unters. zeigten, daß das p_H der Ländereien für Moosbeerkulturen meistens zwischen 4 u. 5 beträgt, während zur Bewässerung W. einer Härte von 4,5 bevorzugt wird. (Trans. Wisconsin Acad. Sci., Arts Letters 38. 185—88. 1946 [ausg. 30/12. 1947]. Illinois Univ.)

GRIMME. 6304

Daniel I. Arnon und **William R. Meagher**, *Faktoren, welche die Verfügbarkeit von Pflanzennährstoffen aus synthetischen Ionenaustauschstoffen beeinflussen*. ARNON u. GROSSENBACHER (Soil Sci. 63. [1947]. 159) hatten gefunden, daß Wachstumsstörungen eintreten, wenn sämtliche Anionen u. Kationen von ionenaustauschenden Kunstharzen (Amberlites) geliefert werden. Beim Auslaugen von Sandmischungen mit W., NaCl, HCl wurde festgestellt, daß die Inklusion von adsorbiertem K die Auslaugbarkeit von Ca u. Mg merklich herabsetzt u. die Inklusion von adsorbiertem Nitrat-Amberlite diejenige von Sulfat u. Phosphat vermindert. Die Verfügbarkeit dieser Ionen erhöhte sich mit der Zunahme im relativen Mengenverhältnis dieser Ionen gegenüber adsorbiertem K u. Nitrat. Die Freigabe von adsorbiertem K u. Ca aus Bentonit u. Amberlite durch HCl erwies sich als ähnlich in einer Reihe von Zubereitungen, die wechselnde Mengenverhältnisse von adsorbiertem K u. Ca enthielten. (Soil Sci. 64. 213—21. Sept. 1947. Berkeley, Univ. of California.)

SCHEIFELE. 6304

G. Michael, *Untersuchungen über die Stoffaufnahme der höheren Pflanze*. I. Mitt. *Über die Aufnahme schwer löslicher Phosphorsäure durch die Pflanzen*. Die Aufschlußvorgänge von Rohphosphaten im Boden beginnen mit der Hydrolyse, die durch die Gleichung: $Ca_3(PO_4)_2 + 4 H_2O = Ca(H_2PO_4)_2 + 2 Ca(OH)_2$ dargestellt werden kann. Wird aus diesem Gleichgewichtssystem das $Ca(OH)_2$ durch Säuren oder andere Vorgänge entfernt, so kann die Konz. der lösl. P_2O_5 -Verb. steigen. — Beim Keimpflanzenvers. mit Roggen u. Gerste wurde zu Rohphosphat (26% P_2O_5) noch K_2SO_4 in steigenden Mengen zugegeben; dabei stieg die P_2O_5 -Aufnahme unter gleichzeitiger Senkung des p_H . Diese Ergebnisse mit Quarzsand lassen sich aber nicht auf die prakt. Verhältnisse übertragen, da eine K_2SO_4 -Düngung bei mehrjährigen Stallmistverss. keine p_H -Senkung ergab. — Für die verschied. Aufnahme an schwerlösl. P_2O_5 bei beiden Pflanzen sind Aciditätsveränderungen der Wurzelumgebung verantwortlich. Verss. mit Roggen u. Gerste auf Dahlemer Boden ergaben eine verschied. Zunahme der hydrolyt. Acidität. Durch Zusatz von K-Montmorillonit als Ca-bindender Stoff wird die P_2O_5 -Aufnahme bei Roggen erheblich gesteigert. Beweglichkeit der Nährstoffe, Wachstumsgeschwindigkeit der Wurzeln, Dauer einer Berührung der aufnehmenden Wurzelzone mit der P-Quelle sind weitere Faktoren, die die P_2O_5 -Aufnahme beeinflussen. (Z. Pflanzenernähr., Düng.,

Bodenkunde 39. (84.) 193—202. 30/12. 1947. Berlin, Univ., Inst. für Pflanzenernährung, Bodenchem. u. Bodenbiol.) HANNEMANN. 6304

C. J. Schollenberger, *Durch Arsenat verdrängbares Phosphat in gedüngten und ungedüngten Böden.* Bei Extraktion von Böden mit Arsensäure-Ammoniumarsenat-Lsgg. bei verschied. p_H ergab mit Superphosphat gedüngter Boden mehr arsenatverdrängbares P_2O_5 als ungedüngter Boden. Die verdrängten Mengen ergaben ein Minimum bei p_H 4—5, ein Maximum bei p_H 7. Extraktion mit neutralem Ammoniumarsenat verdrängte 15—27% des gesamten Boden- P_2O_5 . Die Extrakte enthielten nur eine geringe Menge organ. Substanz, u. die darin enthaltene Menge P war vernachlässigbar. Der deutliche Einfl. des p_H auf die Arsenatverdrängung spricht dafür, daß der Boden Ferriphosphat oder einen ähnlichen Komplex enthält. Das Acetat-Ion zeigte keine erkennbare Verdrängung gegenüber dem Phosphat, der direkte Löseeffekt von H bei p_H 3 war gering. Die Steigerung der Phosphatwrkg. durch Kalken dürfte hauptsächlich auf die Erhöhung des p_H beruhen. (Soil Sci. 64. 371—78. Nov. 1947. Ohio Agric. Exp. Stat.) SCHEIFELE. 6304

J. S. Joffe und A. K. Levine, *Fixierung von Kalium in bezug auf die Austauschkapazität der Böden.* II. Mitt. *Gemeinsame Fixierung anderer Kationen, insbesondere Ammonium.* (Vgl. C. 1941. I. 1215.) Fixierungsvers. mit K u. NH_4 durch Wyoming u. H-Bentonit u. Montalto-H-Koll. sowie Fixierung aus Lsg. der gemischten Kationen-Resultate: Fixierung von K u. NH_4 ist von analoger Natur. Fixierung von NH_4 setzt die darauffolgende K-Fixierung herab. (Soil Sci. 63. 151—58. Febr. 1947. New Jersey Agric. Exp. Stat.) SCHEIFELE. 6304

J. S. Joffe und A. K. Levine, *Fixierung von Kalium in bezug auf die Austauschkapazität der Böden.* III. Mitt. *Faktoren, welche den Austauschvorgang beeinflussen.* (II. vgl. vorst. Ref.) Untersucht wurde der Einfl. von Alkohol, Anionen, organ. Substanz, lösl. Fe, p_H u. Ca auf die K-Fixierung. Resultate: Mit Alkohol als Lösungsm. wurde mehr K fixiert als mit Wasser. Aus K-Acetat wurde mehr K fixiert als aus KCl, Zusatz organ. Stoffe vermindert die K-Fixierung, lösl. Fe dürfte ähnlichen Einfl. haben. Große organ. Moll. (Brucin) blockieren den Ionenaustausch u. setzen die K-Fixierung herab. Mit steigendem p_H u. zunehmender Ca-Sättigung nimmt die K-Fixierung zu. (Soil Sci. 63. 240—47. März 1947. New Jersey Agric. Exp. Stat.) SCHEIFELE. 6304

A. K. Levine und J. S. Joffe, *Fixierung von Kalium in bezug auf die Austauschkapazität der Böden.* IV. Mitt. *Nachweis der Fixierung durch den Austauschkomplex.* (III. vgl. vorst. Ref.) K-Fixierung aus wss. u. alkohol. Lsg. auf Montalto-H-Koll. u. H-gesätt. Wyomingbentonit. Resultate: Lineare Beziehung zwischen der in den Austauschkomplex eintretenden u. der fixierten K-Menge, wie sie von der Theorie, daß fixierbares K erst in austauschfähige Form gebracht werden muß, gefordert wird. Das Phänomen der Fixierung ist für verschied. Fixierstoffe im wesentlichen das gleiche. (Soil Sci. 63. Nr. 4. 329—35. April 1947. New Jersey Agric. Exp. Stat.) SCHEIFELE. 6304

R. E. Lucas und G. D. Scarseth, *Gleichgewicht und Wechselbeziehung zwischen Kalium, Calcium und Magnesium in Pflanzen.* Erörterung der Wechselbeziehungen zwischen K, Ca u. Mg in Pflanzen u. in Böden. In der Literatur veröffentlichte Daten über Kationen-gleichgewicht lassen erkennen, daß der jeweilige Geh. an Ca, Mg oder K den Status der anderen Kationen bedingt. Agronom. Folgerungen: Bodenkalkung, so daß ca. 75% der Austauschkapazität mit Basen gesätt. sind. Böden mit hohem Ca- u. Mg-Geh. (Mistböden) erfordern anfänglich größere K-Gaben. (J. Amer. Soc. Agronom. 39. 889—96. Okt. 1947. Lafayette, Ind., Amer. Farm Res. Assoc.) SCHEIFELE. 6304

C. W. Whittaker, D. G. Coe, R. P. Bartholomew, G. W. Volk und L. F. Rader jr., *Einfluß der Plazierung auf die Wirkung von Calciumphosphat gegenüber Pflanzen.* Gewächshausverss. an Sudangras, Weizen u. Hafer mit Superphosphat (I), NH_3 -Superphosphat u. bas. Hochofenschlacke (II) bei verschied. Plazierung. Resultate: Lokalisierung des Phosphats in Bandform oder Vermischen mit einer mäßigen Menge des Bodens erwies sich als optimale Plazierung für Monocalciumphosphat (als I), während Di- u. Tricalciumphosphat (als NH_3 -I) dabei verminderte Erträge lieferten; ebenso verbesserte Silicocarnotit (als II)-Vermischung des Düngers mit nur 2,5% Bodenmaterial die Wrkg. beträchtlich bei Di-Ca-Phosphat u. Silicocarnotit u. etwas bei Tri-Ca-Phosphat. Geringere Wrkg. hatten Hydroxylapatit u. Fluorapatit. NH_3 -I u. II dürften bei einer gewissen Vermischung mit dem Bodenmaterial die günstigste Wrkg. aufweisen, während Band- oder sonstige lokalisierte Plazierung relativ ungünstig erscheinen. (J. Amer. Soc. Agronom. 39. 858—68. Okt. 1947. Beltsville, Md., Bur. Plant Ind.) SCHEIFELE. 6304

Walter S. Eisenmenger und Karol J. Kucinski, *Beziehungen zwischen Saatzpflanzenentwicklung und Magnesiumbedarf*. Bei Saatzpflanzen nimmt die Resistenz gegen Mg-Mangel von den niederen zu den höheren Gruppen hin zu; gleichzeitig damit steigt auch die Widerstandsfähigkeit gegen Krankheiten, Temperaturextreme u. hohe bzw. niedrige Elementkonzentrationen. Die Verss. wurden auf Mg-armem Boden gemacht, wobei Mg, Mg u. Ca sowie Ca allein dargereicht wurden. (Soil Sci. 63. 13—17. Jan. 1947. Massachusetts State Coll.)

SCHEIFELE. 6304

I. N. Antipow-Karatajew, *Über die „Beweglichkeit“ des Kupfers im Boden*. Vf. beschreibt die Formen, in denen Cu im Boden vorkommt, nämlich als „Austausch-Kation“ oder in chem. Bindung, u. untersucht experimentell, wie weit die Art u. Form des im Boden vorhandenen Cu vom Bodencharakter bestimmt wird u. wie sich das Cu in dieser Hinsicht im Vgl. mit anderen adsorbierten Kationen (Ca⁺⁺, Mg⁺⁺) verhält. Weiter beschreibt u. empfiehlt Vf. eine Meth. zur Feststellung, welcher Anteil des Boden-Cu in Form von Austausch-kationen vorhanden ist, um daraus eine agrochem. Charakteristik des Bodens abzuleiten. (Почвоведение [Pedology] 1947. 652—59. Nov. Moskau, Dokutschajew-Bodeninst.)

LEUTWEIN. 6304

W. H. Fuller, W. V. Bartholomew und A. G. Norman, *Einige Faktoren, welche die Decarboxylierungsgeschwindigkeit der Urongruppen von organischer Bodensubstanz und Pektin beeinflussen*. Ermittelt wurden der Einfl. nichturon. Bodensubstanzen auf die Geschwindigkeit der CO₂-Entw. aus vermutlichen Uroneinheiten des Bodens sowie die Decarboxylierung reiner Polyuronide im Vgl. zu derjenigen vermutlicher Bodenurone. Resultate: Beim Kochen mit 12%ig. HCl blieb in der Bodenprobe (Cheyenne fine sandy loam) das Verhältnis von Uron- zu organ. C ziemlich konstant, trotzdem der organ. C fast um das Zweifache variierte. Ggw. von absorbierten CO₂, Carbonaten u. Mn-Oxyden erhöhte die CO₂-Ausbeute in den ersten 15 Minuten. Absorbiertes CO kann durch 4std. Belüftung in 12%ig. HCl-Lsg. bei Zimmertemp. entfernt werden. Während der Uronbest. wurden $\frac{3}{10}$ oder weniger des Gesamt-C von 4 reinen Oxydsäuren (Oxybenzoensäure, Salicylsäure, Gallensäure, Ellaginsäure) u. von gemischten, aus Rothholzzrinde isolierten Oxydsäuren als CO₂ entwickelt. Erniedrigung der HCl-Konz. von 12 auf 7,8% war von noch stärkerem Einfl. als Senkung der Reaktionstemp. von 135 auf 110°. Reduzierende Substanzen erniedrigten die CO₂-Ausbeute bei organ. Bodensubstanz u. bei Pektin. Zu Pektin zugesetzte Böden hatten keinen besonderen Einfl. auf die Decarboxylierungsgeschwindigkeit der Uroneinheiten. (Soil Sci. 64. 143—56. Aug. 1947. U. S. Dep. of Agric.)

SCHEIFELE. 6306

F. W. Sherwood, J. O. Halverson, W. W. Woodhouse und F. H. Smith, *Einfluß der Düngung auf den Stickstoff-, Calcium- und Phosphorgehalt von Weidgras*. Zwischen 1939 u. 1944 wurde eine Bergweide mit 40 Kombinationen von Kalkstein, Ca-Metaphosphat, Superphosphat u. geschmolzenem Phosphat behandelt, u. Pflanzenpopulation, Trockenmaterialertrag sowie Geh. an N, Ca u. P wurden laufend ermittelt. Resultate: Durch Düngung wurden günstige Weidgräser vermehrt, Unkräuter vermindert. Trockenenertrag u. N-Geh. des Trockenmaterials wurden gesteigert; der Carotingeh. blieb prakt. unverändert. Phosphatgabe erhöhte den Ca-Geh. der Gräser in den letzten 4, aber nicht in den ersten 2 Jahren, der P-Geh. der Vegetation wurde durch Kalk wenig beeinfl. durch Phosphat erhöht. N- u. Ca-Geh. nahmen während der 6 Beobachtungsjahre ständig ab, der P-Geh. blieb relativ konstant. (J. Amer. Soc. Agronom. 39. 841—58. Okt. 1947. North Carolina Agric. Exp. Stat.)

SCHEIFELE. 6308

Lyle E. Hessler, *Der Einfluß von Kunstdüngern auf die chemische Zusammensetzung und Qualität von wassergerösteter Hanffaser*. Mit 6 verschied. Kombinationen von N, P u. K gedüngter Hanf wurde nach der Wasserröste untersucht auf Cellulose, Lignin, Pektine, Pentosane, Protein, Asche, Faserlänge (cm/g), Reißfestigkeit. Resultate: N-Dünger erhöhen Wachstum u. Ertrag, aber vermindern Qualität der Hanffaser. Beziehungen bestehen zwischen a) Reißfestigkeit u. inkrustierendem Material, b) Faserlänge u. Reißfestigkeit, c) Lignin, Protein u. Asche, d) Pentosanen u. Cellulose. (J. Amer. Soc. Agronom. 39. 812—16. Sept. 1947. Lexington, Ky., Kentucky Agric. Exp. Stat.)

SCHEIFELE. 6308

Kenneth V. Thimann, *Anwendung des Unkrautvernichtungsmittels 2,4-D gegen Waldunkraut in Cuba*. Bei Anwendung von 0,3% 2,4-D-Estern (Weedone) in Mengen von etwa 100 gal./ar wird *Dichrostachys nutans* (Aroma marabu) in 4 Wochen zu 94%, *Comocladia dentata* (Guao) in 6 Wochen zu 75% vernichtet. (Science [New York] 106. 87. 25.7. 1947. Harvard Univ.)

RIEMSCHEIDER. 6312

W. N. Kornilowa, *Kombinierte Bekämpfung von Mehltau und Traubenblätterwickler*. Beim Zusammenfallen der Bekämpfungszeiten für Mehltau u. Blätterwickler empfiehlt

es sich, zwecks Bekämpfung der ersten Generation des Blätterwicklers die Weinreben mit einem Gemisch aus Bordeaux- u. Parisergrünlg. zu spritzen. Die zweite Generation wird bes. wirksam durch Bestäubung mit *Meritol* oder Ca-Arsenat bekämpft. Beim Spritzen der Reben nach der Bldg. der Beeren ist es ratsam, die Bordeauxlsg. mit einer 0,2%ig. Parisergrünlg. zu mischen. (Виноделие и Виноградарство СССР [Weingewinn. u. Rebenzucht] 7. Nr. 9. 37—38. Sept. 1947. Dagestaner zonale Versuchsstat. für Wein- u. Gemüsebau.) v. КУТЕПОВ. 6312

Nikolaus Weger, *Schädlingsbekämpfung im Weinbau und die Agrarmeteorologie*. Die Bekämpfung von Schädlingen im Weinbau mit chem. Mitteln ist nur zu ganz bestimmten Zeiten (Erreichung gewisser Entwicklungsstufen der Schädlinge, für das Wachstum günstige Witterung) wirksam. Unters. der günstigsten Witterungsbedingungen (Mikroklima) für die Entw. bes. des Traubenwicklers. (Meteorol. Rdsch. 1. 41—44. Juli/Aug. 1947. Geisenheim a. Rh.) BARZ. 6312

Zimmermann, *Zeitgemäße Bekämpfung der Frostspanner*. Vf. beschreibt eingehend Arten, Aussehen u. Lebensgewohnheiten des Frostspanners. Er schädigt außer Pflirsich sämtliche Obstbäume, Eichen, Weißbuchen u. Heidelbeerkraut. Rechtzeitiges Anlegen von Raupenleimringen in der ersten Oktoberhälfte ist die einfachste Hilfe gegen die Eiablage der Weibchen. Da Raupenleim kaum verfügbar ist u. Obstbaumcarbolineum wenig hilft, werden zunächst im Februar eine Behandlung mit Gelbspritzmitteln u. später eine Vor- u. erste Nachblütenspritzung mit Arsen- oder Kupferkalkarsenpräp. empfohlen. (Nachrichtenbl. dtsh. Pflanzenschutzdienst. 1. (27.) 122—23. Okt./Nov. 1947. Berlin, Deutsche Verwaltung für Land- u. Forstwirtschaft.) KNOBLAUCH. 6312

Jack H. Wyatt, *Vorschlag zur Abänderung der Jones-Robertson-Methode zur Bestimmung von Nitratstickstoff in Düngemitteln*. Zur Best. werden 1,4 g der nicht über 10% Gesamt-N enthaltenden Probe, bei höher %ig. 0,7 g, mit 5g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ u. 90 cm³ eines Gemisches gleicher Voll. W., H_2SO_4 u. HCl bis zum Auftreten weißer Dämpfe verdampft. Dieser Aufschluß wird dann in üblicher Weise weiter verarbeitet. (J. Assoc. off. agric. Chemists 30. 207—08. 15/2. 1947. Sacramento Cal., Dep. of Agric.) GRIMME. 6322

H. R. Allen und Lelah Gault, *Phosphorsäurebestimmung in Düngemitteln in Gegenwart von organischer Substanz*. Organ. Düngemittel (Baumwollsaat-, Sojabohnen-, Ricinuskeulen-, Sardinen-, Fischmehl u. Tabakstengel) ergeben bei der Analyse auf P_2O_5 zu niedrige Werte, wenn der Aufschluß durch Abrauchen mit $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ erfolgt. Gute u. reproduzierbare Werte erhält man beim heißen H_2SO_4 -Aufschluß. (J. Assoc. off. agric. Chemists 30. 135—39. 15/2. 1947. Lexington [Ky.], Agric.-Exp. Stat.) GRIMME. 6322

W. H. MacIntire, L. J. Hardin und T. A. Meyer, *Vorschlag zur Abänderung der Methode Wagner und ihre Anwendung zur Bestimmung der ausnutzbaren P_2O_5 in geschmolzenen Tertiärphosphaten*. Der Abänderungsvorschlag bezieht sich auf die Herst. des Aufschlusses: a) 1 g (100 Maschen) wird in trockener Flasche (250 cm³) mit 100 cm³ 2%ig. Citronensäurelsg. unter Vermeidung von Klumpenbildg. gemischt, dann nach Verschuß 30 Min. lang bei 20—40 Touren/Min. rotiert. Auffüllen mit W., mischen u. sofort klar filtrieren. — b) 1 g Probe wird im 250 cm³. Erlenmeyer mit 100 cm³ Citronensäurelsg. maschinell geschüttelt, die Lsg. wird in 250 cm³. Meßkolben übergeführt u. auf 250 cm³ aufgefüllt. — Best. der P_2O_5 wie üblich. (J. Assoc. off. agric. Chemists 30. 160—68. 15/2. 1947. Knoxville, Tenn.) GRIMME. 6322

A. E. Erickson, L. C. Li und J. E. Gieseking, *Eine bequeme Methode zur Ermittlung von Carbonaten in Böden und verwandten Materialien*. Carbonate in Böden u. dgl. lassen sich alkalimetr. bestimmen unter Verwendung von Trichloressigsäure, die alle Carbonate zers. u. zugleich einen Verlust an anderen flüchtigen Stoffen verhindert. Bei Dolomit, Calcit u. kalkreichem Löß ergab die Meth. Werte, die mit denen nach anderen Verf. ermittelten gut übereinstimmten. Ein hoher Geh. an organ. Stoffen wirkt nicht störend. (Soil Sci. 63. 451—54. Juni 1947. Illinois Agric. Exp. Stat.) SCHEIFELE. 253.6324

P. Lederle, *Untersuchungen über die Leistungsfähigkeit der Lactatmethode bei der Bestimmung der leichtlöslichen Nährstoffe Phosphorsäure und Kalium in Böden*. Zur näheren Best. der Leistungsfähigkeit der Lactatmeth. (LM) nach RIEHM wurden verschied. Bedingungen u. verschied. P- u. K-haltige Stoffe gewählt. Als Vgl. diente die Keimpflanzenmeth. (KM) nach NEUBAUER. Die anorgan. Orthophosphate (MERCK) wurden mit K-freiem Hohenbocker Sand bzw. mit einzelnen Bodenarten vermischt u. wie üblich bestimmt. Beim Sanders. war die Löslichkeit des tert. Fe- u. Al-Phosphates erheblich geringer als die des tert. Mg- bzw. sek. Ca- oder Thomasphosphates. Bei den Bodenarten hängt die Löslichkeit der Phosphate vom Säurerzustand des Bodens ab. Trotz annähernd gleicher Ergebnisse der beiden Methoden bietet die LM hierbei den

Vorzug, daß sie einfacher u. schneller ist. Auch bei der Erfassung der Meta- u. Pyrophosphate (KPO_3 u. $Mg_2P_2O_7$) besteht zwischen der KM u. LM kein grundlegender Unterschied. Auf organ. Verbb. in Stallmist, Heu, Roggenmehl, Trockenhefe u. a. reagiert die LM empfindlicher als die KM, wenn eine 28tägige Zersetzungszeit dieser Stoffe vorausgegangen war. Die den verschied. Bodenarten zugesetzten P_2O_5 - bzw. K_2O -Mengen wurden nach beiden Methoden verschieden ermittelt. Aus den Gesteinen u. Mineralien wurde auch „nicht austauschbares K_2O “ durch die LM erfaßt. Beim Erhitzen der Böden nimmt das wurzellösl. K_2O ab. (Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde 39. (84.) 202—18. 30/12. 1947. Augustenberg [Baden].) HANNEMANN. 6324

A. E. Staley Mfg. Co., übert. von: Wendell W. Moyer, Decatur, Ill., V. St. A., *Pflanzenwuchsregnungsmittel*. Zur Förderung des Pflanzenwuchses u. Erhöhung des Fruchttrages behandelt man die Saat mit Derivv. von *Lävulinsäure*, denen eventuell freie Lävulinsäure zugesetzt ist. Es kommen hierfür bes. in Frage: das *Oxim*, $CH_3 \cdot C : NOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, das *Phenylhydrazon*, $CH_3 \cdot C : (N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, das *Semicarbazon*, $CH_3 \cdot C : (N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, das *Ketal* $CH_3 \cdot C : (C_2H_5O)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, das *Thioaketal* $CH_3 \cdot C : (C_2H_5S)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, u. das *Bisulfidadditionsprod.*, $CH_3 \cdot C : (OH \cdot SO_3Na) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$. Es können auch halogen- oder nitrosubstituierte Phenyl- oder *Naphthylhydrazone* verwendet werden, ebenso Ester der Lävulinsäure, sowie ihre Salze. Die Verbb. werden pulverförmig angewandt, wobei Sojamehl als Streckungsmittel benutzt wird, oder in Form von 0,01—0,2%ig. wss. Lsgg., wobei nur so viel angewandt werden darf, daß auf 1 Million Teile der behandelten Saat 20—50 Teile Wuchsmittel entfallen, da sonst Schädigungen eintreten. (A. P. 2 416 198 vom 8/4. 1943, ausg. 18/2. 1947.) KALIX. 6299

United States Rubber Co., New York, N. Y., übert. von: Elbert C. Ladd, Passaic, N. J., V. St. A., *Desinfektionsmittel*. Zum Schutz von Pflanzen, Saatgut u. organ. Material gegen Angriffe von Mikroorganismen sind *prim. Aminoarylmereaptane* u. *Di-(prim.-aminoaryl)-disulfide* mit Bzl.- u. Naphthalinkernen geeignet. Hierbei sind die Salze der Mercaptane u. die Säureadditionsprod., sowie die im Ring halogenierten Substitutionsprod. der Mercaptane u. Disulfide einbegriffen. Bevorzugt angewendet wird *2,2'-Dithiodianilin*, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot S_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, dargestellt nach BEILSTEIN IV, Bd. 13, 400. Andere verwendbare Verbb. sind: *o-Aminobenzolthiol-HCl*, *Aminobenzolthiolsulfat*, *p-Aminobenzolthiol-HCl*, *2-Amino-4-chlorbenzolthiol-HCl*, das *Zn-Salz* von *o-Aminobenzolthiol*, *4,4'-Dichlor-2,2'-dithiodianilin*, *4,4'-Dithiodianilin*, *1-Aminonaphthalin-2-thiol*, *2,2'-Dithio-bis-(1-naphthylamin)*, *Aminonaphthalin-1-thiol* u. *4,4'-Dithio-bis-(1-naphthylamin)*. Die Verbb. werden nach den in BEILSTEIN angegebenen Verff. hergestellt. Sie werden in Form von Lsgg., Suspensionen oder Pulvern zur Bekämpfung von Mehltau, Schimmelpilzen u. ähnlichen Mikroorganismen auf lebenden Pflanzen, Saatgut, Textilien, Pelzen, Leder, Federn u. Tauen angewandt, wobei Insektenvertilgungsmittel, Pflanzenhormone u. ähnliche Stoffe zugesetzt werden können. Die Verbb. sind bes. wirksam gegen *Pythium ultimum*, *Sclerotinia fructicola*, *Chaetomium globosum* u. ähnliche Organismen. (A. P. 2 429 095 vom 9/2. 1945, ausg. 14/10. 1947.) KALIX. 6313

United States Rubber Co., New York, N. Y., übert. von: Elbert C. Ladd, Passaic, N. J., V. St. A., *Desinfektionsmittel* stellen *Pyridin-2-thiol* (I), sein *Zn-Salz* u. *2,2'-Dithiopyridin* dar. Sie werden nach MARKWALD (vgl. BEILSTEIN IV, Bd. 21, 45) hergestellt u. in Form von Lsgg., Suspensionen u. Pulver zum Schutz von lebenden Pflanzen, Saatgut, Holz, Textilien, Federn, Leder u. Pelzwerk gegen Mikroorganismen wie *Pythium ultimum* u. *Chaetomium globosum* angewandt, wobei Insektenvertilgungsmittel, Pflanzenhormone u. ähnliche Stoffe zugesetzt werden können. Erbsensaat wird z. B. mit 1% ihres Gewichts an pulverisiertem I gemischt, wodurch der Anteil der keimenden Erbsen in einem Falle von 46 auf 89% erhöht werden konnte. (A. P. 2 429 096 vom 9/2. 1945, ausg. 14/10. 1947.) KALIX. 6313

United States Rubber Co., New York, N. Y., übert. von: Elbert C. Ladd, Passaic, N. J., V. St. A., *Desinfektionsmittel*. Das *N,N'-Dithiodimorpholin* (I) stellt in Form von Lsgg., Suspensionen u. Pulver ein wirksames Mittel zum Schutz von lebenden Pflanzen, Saatgut, Holz, Textilien, Pelzwerk, Federn, Leder usw. gegen Mikroorganismen dar. Es wird nach dem Verf. des A. P. 2 343 524 hergestellt, wo es als *Morpholin-disulfid* bezeichnet ist. Es kann auch gemischt mit anderen Desinfektionsmitteln, Insektenvertilgungsmitteln u. Pflanzenhormonen angewandt werden. Man trinkt z. B. Baumwolle mit einer 1%ig. Lsg. von I in Aceton u. trocknet an der Luft. Diese Präparation schützt vor Angriffen gegen *Chaetomium globosum*; ebenso wirksam ist I gegen *Sclerotinia fructicola*. (A. P. 2 429 097 vom 9/2. 1945, ausg. 14/10. 1947.) KALIX. 6313

United States Rubber Co., New York, N. Y., V. St. A., übert. von: **Elbert C. Ladd**, Passaic, N. J., V. St. A., *Desinfektionsmittel*. Das 1-Phenyl-2-piperonylidenhydrazin (I) stellt in Form von Lsgg., Suspensionen u. Pulver ein wirksames Mittel zum Schutz von lebenden Pflanzen, Saatgut, Holz, Textilien, Pelzwerk, Leder usw. gegen Mikroorganismen wie *Chaetomium globosum*, *Sclerotinia fructicola* u. andere dar. Es wird nach RUDOLPH (vgl. BEILSTEIN IV, Bd. 19, 123) dargestellt u. kann auch gemischt mit anderen Desinfektions- u. Insektenvertilgungsmitteln sowie Pflanzenhormonen angewandt werden. — Erbsen, von denen nur 10% keimten, wurden z. B. mit 1% ihres Gewichts an I in Pulverform gemischt, wodurch die Keimung auf 81% stieg. (A. P. 2 429 098 vom 9/2. 1945, ausg. 14/10. 1947.) KALIX. 6313

* **Rumianca, S. A.**, *Aktivator für Kryptogamenbekämpfungsmittel*. Die Lsg. eines Gemisches aus 45 (Teilen) 80%ig. Alkalitartrat, 45 $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ u. 10 NaOH in 20 W. wird eingedampft u. von dem Rückstand 3—5% zu Kryptogamenbekämpfungsmitteln zugesetzt. An Stelle von Weinsäure können auch andere organ. Oxysäuren verwendet werden. (It. P. 417 461, ausg. 20/1. 1947.) KALIX. 6313

* **Pest Control Ltd.**, übert. von: **Christopher H. Barker**, *Schädlingsbekämpfungsmittel* stellen die wss. Emulsionen von *Dinitrophenollsgg.* in Öl dar, denen Netzmittel u. verschied. andere Hilfsstoffe zugesetzt sind. Man verwendet hierzu z. B. 4.6-Dinitro-o-kresol oder 4.6-Dinitrocyclohexylphenol als Giftstoffe; Petroleumsulfonate, Aminalsalze, oder quaternäre Ammonium- oder Pyridinverbb. als öllösl. Emulgatoren u. Eisessig, Kresylsäure oder Methylcyclohexanol als Hilfsstoffe. Eine erfindungsgemäße Mischung wird z. B. hergestellt aus 30 gal. Spindelöl von 85°, 3 lbs. Cyclohexylaminsalz von Laurylalkoholsulfat, 6 lbs. Kresylsäure u. 9 lbs. Eisessig. Sie bildet in W. eine klare Lösung. (E. P. 587 218, ausg. 17/4. 1947.) KALIX. 6313

VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

I. N. Plakssin und G. N. Chashinskaja, *Über den Einfluß der Teilchenabmessungen und der Häutchen auf die Herauslösbarkeit und die Verteilung von Sulfidmineralien während der Schaumflotation*. Der Einfl. der Kornzus. von Mineralien u. Erzen auf die Flotation wird bei Einw. von drückenden u. aktivierenden Mitteln u. Oxydationsmitteln bei p_H 8—12 untersucht. Es ergibt sich für Bleiglanz ein Rückgang des Ausbringens um 35% beim Übergang von körnigem zu schlammigem Ausgangsmaterial. Auch eine Zunahme des $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Geh. in der Lsg. setzt das Ausbringen herab. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei anderen Sulfidmineralien, z. B. Zinkblende. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 56, 393—96. 1947. Berginst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) R. K. MÜLLER. 6362

M. A. Ejeless, *Über den Mechanismus der Einwirkung veränderlicher Wasserstoffionenkonzentration in der Trübe auf die Flotation*. Zur Klärung der Art u. Weise, wie die H^+ - u. OH^- -Ionen die Wechselwrkg. zwischen Mineraloberfläche u. Sammler beeinflussen, untersucht Vf. experimentell folgende Vorgänge: Einfl. des p_H auf die Flotation mit Oleinsäure, Bindung des oleinsäuren Na an der Oberfläche des Minerals, Wechselwrkg. zwischen NaOH u. HCl u. der Oberfläche von Fluorit u. Baryt andererseits, Einfl. veränderter H^+ - u. OH^- -Ionen-Konz. auf das Anhaftvermögen von Mineralteilchen an den Luftblasen u. auf die Schaumbldg., sowie die Wrkg. der H^+ - und OH^- -Ionen auf die Flotation nichtmetall. Mineralien. Die Unterss. konnten nur einen Teil der verwickelten Vorgänge klären. Die sehr eingehenden Schlußfolgerungen gelten nur für den einfachen Fall der Flotation eines Einzelminerals unter ganz bestimmten Verhältnissen. (Горный Журнал [Berg-J.] 121, Nr. 6, 31—35. 1947. Allunionsinst. für Mineralstoffe.) LEUTWEIN. 6362

E. H. McClelland, *Rückblick auf das Eisen- und Stahl-Schrifttum des Jahres 1946*. (Blast Furnace Steel Plant 35, 227—29, 232, 261. Febr. 1947. Pittsburgh, Carnegie Library.) HABEL. 6390

Achille G. Lefebvre, *Das Natron und die Eisenmetallurgie*. Die Verwendung von Natron begann mit der Entschwefelung von Gußeisen zweiter Schmelzung durch Na_2CO_3 . In der Folge wurde es hauptsächlich von Bedeutung für die Entschwefelung des im Hochofen mit saurer Schlacke ohne Mn-Zusatz erblasenen Roheisens für den THOMAS-Betrieb. Optimale Zus. saurer Schlacken hinsichtlich F. u. Viskosität werden erörtert. (Bull. Soc. ind. Mulhouse 121, 31—38. 1947.) HAUG. 6390

R. Durrrer, *Die Erzeugung von Eisen und Stahl mit sauerstoffreichem Gebläsewind*. Inhaltsgleich mit der C. 1947, 1406 referierten Arbeit. (J. Iron Steel Inst. 156, 253—56. Juni 1947. Gerlafingen, Schweiz, Gesellschaft der Ludwig von Röllschen Eisenwerke A.-G.) HOCHSTEIN. 6400

R. Fowler, *Das Ausblasen eines Hochofens.* Allg. Betrachtungen über das Dämpfen u. Ausblasen von Hochofen werden gegeben u. die Arbeitsweise bei der Firma THOMAS and BALDWIN'S, Ltd., wird mit ausführlichen Betriebsaufzeichnungen über Beschickungsänderung sowie Druck- u. Temp.-Kurven erörtert. Im Anhang von J. W. Houghton wird die Arbeitsweise bei der Firma PARK GATE IRON & STEEL CORP., Rotherham, angegeben. (J. Iron Steel Inst. 155. 513—20. April 1947. Ebbw Vale, Richard Thomas and Baldwins, Ltd.) HOCHSTEIN. 6400

H. J. Forsyth, *Neuerungen zur Überwachung der Stahlerstellungsverfahren.* Behandelt werden die Bad-Temp., Gieß-Temp., Härtebarkeit, halbberuhigte u. unberuhigte Stähle, Kokillen u. deren Anstriche, Ausgleichgruben u. das Warmputzen der Blöcke durch Ausschneiden. (Blast Furnace Steel Plant 35. 76—81. Jan. 1947. Republic Steel Corp.) HABEL. 6408

E. W. Pierce, *Kokillenaufsätze und ihre Bedeutung für die Dichte der Blöcke.* Untersucht wurde der Einfl. von verschied. Formen von Kokillenaufsätzen, ihrer Ausfütterung u. ihrer Voll. auf die D. von Stahlblöcken. Es wurden mit Ton ausgekleidete Aufsätze benutzt. Die Unterss. zeigen, daß ein 15,5%ig. Aufsatzvol. das Minimum für die Erzeugung eines gesunden Blockes ist. — Diskussion. (Proc. Conf. nat. Open-Hearth Committee Iron Steel Divis., Amer. Inst. min. metallurg. Engr. 30. 267—72. 1947.) HOCHSTEIN. 6408

—, *Erster Bericht des Unterausschusses für die Untersuchung der seitlich blasenden Konverter.* Es werden eingehende Untersuchungsergebnisse über den Betrieb von BESSEMER-Konvertern mit ca. 3 t Fassung unter wechselnden Einsatz- u. Betriebsbedingungen mitgeteilt u. die Stahlbad- u. Schlackenzuss im Verlauf des Blasens angegeben. Ferner werden die Zus. der Abgase, der Temp.-Anstieg während des Blasens, der Einfl. des Blasquerschnittes u. die Abbrandverluste mitgeteilt u. Angaben über die Güte des erzeugten Stahles gemacht. Auf Grund der Ergebnisse wird eine Ähnlichkeit zwischen dem Verf. mit seitlich blasenden Konvertern u. dem sauren SIEMENS-MARTIN-Verf. festgestellt insoweit, als die Rlck. zwischen Stahl u. Schlacke ähnlich sind u. die erzeugten Stähle ähnliche Eigg. haben. Eine aufgestellte Wärmebilanz zeigt auch einen guten Vgl. mit der des SIEMENS-MARTIN-Verf. bzgl. des therm. Wirkungsgrades. — Diskussion. (J. Iron Steel Inst. 155. 33—50. Jan. 157. 104—14. Sept. 1947.)

HOCHSTEIN. 6408

Oliver P. Luetscher, *Fortschritte im Siemens-Martin-Betrieb im Jahre 1946.* Hervorgehoben werden der Ersatz des Roheisens durch Koks als Kohlungsmittel, die Verbesserung bas. Öfen, die Verwendung von Silicasteinen u. die Verwendung von Sauerstoff. (Blast Furnace Steel Plant 35. 68—71. Jan. 1947.) HABEL. 6408

J. J. Golden, *Die Verwendung von Sauerstoff in Siemens-Martin-Öfen.* In Auswertung der Ergebnisse verschied. Werke wird festgestellt, daß die Produktionsgeschwindigkeit von SIEMENS-MARTIN-Öfen durch O₂ entweder durch Anreicherung der Verbrennungsluft oder durch direkte Einleitung ins Stahlbad merklich erhöht werden kann. Das letzte Verf. ist durch eine einfache Vorr. gekennzeichnet, da der O₂ lediglich durch ein lin.-Rohr, welches an der Beschickungsseite des Ofens durch eine Tür durchgeführt ist, unmittelbar ins Bad geleitet wird. Beim derzeitigen Stand der Technik erscheinen die Ersparnisse an Zeit u. Brennstoff bei beiden Verff. ziemlich gleich zu sein, obwohl bei der Anreicherung der Verbrennungsluft mit O₂ ein viel geringerer O₂-Verbrauch auftritt. Es wird jedoch vermutet, daß im Dauerbetrieb die direkte O₂-Einleitung wirtschaftlicher ist. — Diskussion. (Proc. Conf. nat. Open-Hearth Committee Iron Steel Divis. Amer. Inst. min. metallurg. Engr. 30. 68—74. 1947.) HOCHSTEIN. 6408

HOCHSTEIN. 6408

G. V. Slottman, *Praktische Erfahrung in der Verwendung von Sauerstoff bei der Stahlerzeugung.* (Vgl. auch C. 1948. II. 437.) Prakt. Angaben über die Verwendung u. den Betrieb von Öl-Sauerstoff-Beheizungen von SIEMENS-MARTIN-Öfen mit 60—200 t Fassungsvermögen. Es werden die Vorzüge u. Grenzen der Verwendung erörtert u. weitere Entwicklungsmöglichkeiten aufgezeigt. Der Sauerstoffzusatz wird vorgenommen zur schnellen Regelung der Stahlbadtemp. u. zur Entkohlung. Auch wird Mischereisen zwecks Erzielung eines gleichmäßigen Vormetalls durch O₂ vorbehandelt. Der O₂ wird dem Stahlbad direkt durch Rohre zugesetzt. Die Wrkg. der Oxydation auf das Ausbringen u. den Brennstoffverbrauch schwankt mit den Ofenbedingungen u. der Art des Einsatzes. Die größten Verbesserungen wurden in kleineren Öfen älterer Bauart u. bei Einsätzen, die eine lange Einschmelzzeit erforderten, erreicht. (J. Iron Steel Inst. 157. 331—36. Nov. 1947. New York, Air Reduction Co., Incorp.) HOCHSTEIN. 6408

H. V. Flagg, *Die Verwendung von Sauerstoff bei der Firma American Rolling Mill Co., East Works.* Die Verwendung von O₂ in den SIEMENS-MARTIN-Öfen der Firma erfolgte nur durch seinen Zusatz zur Verbrennungsluft, u. zwar in den Brennern unterhalb

des Öl-Dampf-Strahles. Es werden Angaben über den O_2 -Verbrauch je Charge u. über zweckmäßig angewendete O_2 -Drucke gemacht. Die Betriebsergebnisse zeigen, daß bei etwas erhöhter Ofenleistung infolge des schnellen Einschmelzens für den O_2 -Zusatz erhöhte Kosten auftreten, die durch den O_2 -Verbrauch u. eine etwas erhöhte Ölmenge je ton Stahl bedingt sind. In der Diskussion wird auch noch die Wrkg. von in das Stahlbad eingeleitetem O_2 hinsichtlich Entkohlungs erörtert. Es wird angegeben, daß die Entkohlung im Stahlbad mit über 1% C durch den eingeleiteten O_2 langsam u. die Lebensdauer der Zuführungsleitung (4—8 Min.) kurz ist. Dagegen wird die Entkohlung bei C-Geh. des Bades von 1—0,2% wesentlich durch den O_2 beschleunigt u. die Lebensdauer des Zuführungsrohres ist länger (8—12 Min.). Unter 0,2% C wird die Entkohlungsgeschwindigkeit wieder verlangsamt, ist aber wesentlich größer als ohne Verwendung von O_2 . Mn wird durch O_2 -Zusätze nicht beeinflusst. Si scheint auch infolge seines geringen Geh. im Bad nicht beeinflusst zu werden. P u. S werden erst nach völligem Abzug der Schlacke beeinflusst. Die Entkohlung setzt 1—2 Min. nach Einleitung des O_2 ein. Bei 0,15% C im Bade hört die Wrkg. des O_2 auf. Die O_2 -Zufuhr kann die Charge auf den gewünschten C-Geh. reduzieren, so daß sie danach sofort abgossen werden kann. Eine schwere, blasige Schlacke wird leichtflüssig. Während des O_2 -Zusatzens bleibt der FeO-Geh. in der Schlacke ziemlich konstant, steigt aber unmittelbar darauf stark an. Der Zeitgewinn pro Charge beträgt bei Verwendung von O_2 0,5—1,5 Stunden. Bes. nutzbringend ist die O_2 -Zufuhr bei Chargen, deren C-Geh. normalerweise nicht fallen will. Eine nachteilige Wrkg. auf den Ofen u. die Pfanne konnte durch die Einleitung des O_2 nicht ermittelt werden. Nachteilig hierbei ist nur die starke Rauchentwicklung. Es liegen Anzeichen dafür vor, daß die Oberflächenbeschaffenheit u. die innere Sauberkeit des Stahls nach O_2 -Verwendung besser ist als ohne diese. Eine größere Lebensdauer der Zuführungsleitung kann erreicht werden, wenn das Rohr vor dem Eintauchen ins Stahlbad einige Sekunden in die Schlacke eingetaucht wird, wobei um das Rohr eine Schlackenkruste gebildet wird. (Proc. Conf. nat. Open-Hearth Committee Iron Steel Divis. Amer. Inst. min. metallurg. Engr. 30. 74—82. 1947. Middletown, O., American Rolling Mill Co.) HOCHSTEIN. 6408

A. H. Jay, Der Vorgang der Entkohlung im Siemens-Martin-Ofen. Eine Betrachtung der experimentellen Ergebnisse von sauren SIEMENS-MARTIN-Ofenschmelzen führt nicht zur Stützung der Theorie, wonach die Geschwindigkeit der Entkohlung von dem Prod. der C- u. O_2 -Gehh. des Stahls für C-Gehh. bis zu 1% abhängig sein soll. Die Ergebnisse der Unters. lassen vielmehr erkennen, daß für mittelhohe C-Gehh. die Entkohlungsgeschwindigkeit von dem Grad der Stahloxydation abhängig ist. Es wird eine neue Theorie über den Entkohlungs Vorgang aufgestellt u. angenommen, daß die Rkk. innerhalb einer Gasphase im fl. Stahlbad stattfinden. Hierbei werden folgende Rkk. betrachtet: $C \text{ (lösl.)} + O \text{ (lösl.)} \rightarrow CO \text{ (unlös. Gas)}$; $CO + O \rightarrow CO_2$ u. $CO_2 + C \rightarrow 2 CO$. Für sehr niedrige C-Gehh. (weniger als 0,1%), wobei der O_2 - u. C-Geh. fast gleich werden, ist das entweichende Gas nicht reines CO , sondern eine Mischung von CO u. CO_2 . Die Rk. $C + O = CO$ bietet eine Erklärung dafür, warum die C-Entfernung nicht immer stattfindet, auch wenn der notwendige O_2 -Geh. vorhanden ist, weil die Bldg. von molekularen Gasbläschen verzögert werden kann. Experimentell wurde beobachtet, daß ein fl. Stahlbad einige Zeit den Gleichgewichtsbetrag an O_2 halten kann, bis der Stahl gestört wird, worauf eine schnelle Rk. erfolgt. Der errechnete geringste Überschub an O_2 oberhalb des Gleichgewichtswertes für eine ständige Entkohlung beträgt 0,009%. — Diskussion. (J. Iron Steel Inst. 157. 167—72. Okt. 1947. 158. 451—56. April 1948. Stocksbridge, United Steel Co., Ltd.) HOCHSTEIN. 6408

B. Yaneske, Die Erzeugung von Stahl im sauren Siemens-Martin-Ofen nach dem Schrott-Kohlungs-Verfahren. Es werden die Arbeitsergebnisse eines sauren 20 t-SIEMENS-MARTIN-Ofens bei den TATA IRON AND STEEL CO; LTD., Jamshedpur (Indien), bei einem Einsatz von Schrott, Petrolkoks als Kohlungsmittel sowie Mn-Erz als Mn-Träger mitgeteilt. Der Schmelzverlauf wird an einem Beispiel einer Cr-Ni-Stahl-Schmelzung erörtert. Bei dieser Schmelzföhrung wird das Defizit an C in der Charge durch den Zusatz von Petrolkoks u. das Defizit an Si durch Zusatz der sauren Schlacke zum fl. Bad ausgeglichen. Der Ofenherd wird zum Schutz gegen Erosion während der Schmelzung des Schrotts mit einem leichtfl. Silicasand über der Ausstufung vor der Beschickung bedeckt. Der erzeugte Stahl ist ebenso gut wie ein nach dem Roheisen-Schrott-Verf. hergestellter Stahl gleicher Zusammensetzung. Die sauren Herde werden beim reinen Schrottverf. nicht mehr zerstört als beim anderen Verfahren. Auch werden dabei die Herstellungszeiten nicht verlängert. Der Antrag an ausgebrachten Stahlblöcken ist beim durchgeführten Verf. jedoch größer. (J. Iron Steel Inst. 155. 24—26. Jan. 1947. Jamshedpur, Indien, Tata Iron and Steel Co.) HOCHSTEIN. 6408

D. Knowles und R. J. Sarjant, *Über das Emissionsvermögen von flüssigem Eisen und Stahl*. Es werden Beobachtungen über die thermoelekt. vermittelten wahren Temp. im Vgl. zu opt. gemessenen scheinbaren Temp. unter verschied. Bedingungen im Labor. u. im Betrieb angestellt u. die Änderungen des Emissionsvermögens in Beziehung zur wahren Temp., zur Zus. des fl. Stahls, zur Art des Schmelzverf. u. der verwendeten feuerfesten Stoffe gesetzt, sowie der Einfl. des Geh. an C, Si, Al, Cr, Mn u. Ni auf das Emissionsvermögen ermittelt. Es wurde festgestellt, daß das Emissionsvermögen von in saurer Ofenauskleidung erschmolzenen Stählen im allg. geringer ist als das des in bas. Ausfütterung geschmolzenen Stahles. Ein überragender Faktor war das Vorhandensein eines Oxydfilms, dessen quantitative Wrkg. in einer Reihe von Verss. bestimmt wurde. (J. Iron Steel Inst. 155. 577—92. April 1947. Sheffield, Scardfields, Ltd.)
HOCHSTEIN. 6408

W. Barr und A. J. K. Honeyman, *Einige Faktoren, die die Kerbschlagzähigkeit von weichem Stahl beeinflussen*. An Stählen mit 0,1—0,23(%) C, ca. 0,15 Si u. 0,3—1,2 Mn wird das Temp.-Gebiet des Kerbschlagzähigkeitsabfalls für den normalgeglühten u. gechlühten Zustand in Abhängigkeit von dem Mn-C-Verhältnis untersucht u. der Einfl. dieses Verhältnisses auf die McQUAID-EHN-Korngröße u. die Wrkg. eines Al-Zusatzes sowie der Zusammenhang zwischen dem Bruchaussehen u. den Kerbschlagzähigkeitswerten ermittelt. Es wird gezeigt, daß ein anwachsender C-Geh. das Übergangsbereich erhöht u. die Kerbschlagzähigkeitswerte im normalgeglühten Zustand erniedrigt, während ein steigender Mn-Geh. die gegenteilige Wrkg. ausübt. Ein wachsendes Mn-C-Verhältnis neigt dazu, einem Stahl eine feinere McQUAID-EHN-Korngröße u. eine feinere Struktur im normalgeglühten Zustand zu geben. Ein Vgl. von Stählen, die mit u. ohne Al-Zusatz hergestellt waren, zeigt, daß das Mn-C-Verhältnis sowohl für die Korngrößenüberwachung als auch für die Verringerung von Kerbempfindlichkeit wirksam sein kann. Eine Unters. über die Beziehung zwischen dem Kerbschlagzähigkeitswert u. dem Spaltgrad im Bruch zeigt, daß der letztere nicht das beste Kriterium ist, nach welcher die Kerbempfindlichkeit beurteilt werden kann. Werkstoffe, die einen vorhersehenden Spaltbruch geben, können sich im Betrieb zufriedenstellend bewähren, vorausgesetzt, daß ein wesentlicher Energiebetrag absorbiert wird, bevor der Riß eingeleitet ist. (J. Iron Steel Inst. 157. 243—46. Okt. 1947. Glasgow, Colvilles, Ltd.)
HOCHSTEIN. 6408

W. Barr und A. J. K. Honeyman, *Die Wirkung des Mangan-Kohlenstoff-Verhältnisses auf den Sprödbruch von weichem Stahl*. An vier Stählen mit 0,1—0,19(%) C, 0,12—0,15 Si u. 0,3—1,2 Mn wird bei ungefähr gleicher Zugfestigkeit die Kerbschlagzähigkeit im gechlühten u. normalgeglühten Zustand untersucht. Es zeigt sich, daß mit steigendem Mn-C-Verhältnis das Temp.-Gebiet des Überganges vom zähen zum spröden Bruch sinkt u. die McQUAID-EHN- u. die Ferritkorngröße feiner wird. Für Schiffbaustähle wird ein Mn-C-Verhältnis von mindestens 3 empfohlen. (J. Iron Steel Inst. 157. 239—42. Okt. 1947. Glasgow, Colvilles Ltd.)
HOCHSTEIN. 6408

I. Jenkins, *Oberflächenwirkungen während des Glühens von 70/30-Messing*. Beim Glühen von entfetteten Messingbandringen in dissoziiertem NH₃ werden Zinkoxydflecken auf den inneren Umgängen gebildet. Die beim Blankglühen im Vakuum aus dem Messing entweichenden Gase bestehen hauptsächlich aus CO₂, CO u. H₂. Während dieser Wärmebehandlung ruft der Zn-Verlust an der Oberfläche eine durch die Cu-Anreicherung bedingte Verfärbung hervor. Ein entfetteter Messingbandring kann vollkommen blankgeglüht werden durch eine vorangehende Glühung im Vakuum (4 mm Hg) bis zu 500° zwecks Entfernung der absorbierten Gase mit nachfolgender Glühung des Ringes bei 575° in einer stat. dissoziierten NH₃-Atmosphäre für eine Zeit, die ausreicht, daß genügend Zn aus dem Innern des Messings zur Oberfläche diffundiert. Nichtentfettete Messingringe sind nach dieser Wärmebehandlung noch schwach gefleckt. In Gegenwart von Methylalkohol in einer stat. Atmosphäre nimmt der Verlauf des Zn-Verlustes an der Oberfläche ab. Die Werte der Diffusionskonstanten für die Diffusion von Zn in 70/30 Messing wurden berechnet u. mit den von anderen Autoren ermittelten Werten verglichen. (J. Inst. Metals 73. 641—65. 1947. Wembley, Middlesex, General Electric Co.)
HOCHSTEIN. 6432

John R. Anderson und Michael B. Bever, *Die Löslichkeit von Kohlenstoff in geschmolzenen Kupfer-Mangan- und Kupfer-Nickel-Legierungen*. Die Lösungsfähigkeit von C in fl. Cu-Mn-Legierungen wächst mit dem Mn-Gehalt. Bei 1262—1265° schwankt sie von 0,0013% C für eine Legierung mit 1% Mn bis zu 6,75% C für reines Mn. Die Lösungsfähigkeit von C in fl. Mn wurde zu 6,73% bei 1220° u. zu 6,86% bei 1450° ermittelt. In Cu-Ni-Legierungen liegt die C-Lösungsfähigkeit bei 1475° zwischen 0,002% für eine Legierung mit 1% Ni u. 2,37% für reines Ni. Die Löslichkeit von C gehorcht nicht

der Mischungsregel, weder in den Cu-Mn- noch in den Cu-Ni-Legierungen. Qualitative Schlüsse über die Natur dieser metall. Lsgg. können aus der Tatsache gezogen werden, daß die Abweichung im Cu-Mn-System viel größer ist als im Cu-Ni-System. Mn erscheint bis zu einer gewissen Konz. viel enger als Ni an Cu als Lösungsm. gebunden zu sein. Die Lsg. von C in diesen Legierungen hat die prakt. Bedeutung, daß gelöster C auf die nachfolgende Oxydation während der Abkühlung u. Erstarrung zu Gasporosität führen kann. Er kann auch das Gefüge u. physikal. Eigg. der Legierungen durch seine Anwesenheit als Carbid oder als freier Graphit beeinflussen. — Schrifttumsangaben. (Metals Technol. 14. Nr. 3. Amer. Inst. min. metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2151. 1—10. April 1947. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol.) HOCHSTEIN. 6432

R. S. Dean, J. R. Long und T. R. Graham, *Kupfer-Mangan-Aluminium-Legierungen. Die Eigenschaften von kaltverformten Legierungen mit fester α -Lösung.* Die Festigkeitseigg. von kaltverformten Legierungen des Syst. Cu-Mn-Al in fester α -Lsg. mit Mn-Gehh. bis zu 50% wurden für 2,2 mm starke Bleche nach 60% Dickenverringerung sowie nach Wärmebehandlungen bei 650 u. 705° bestimmt. Die Resultate wurden in tern. Tabellen zusammengefaßt, um den Einfl. der Zus. auf die Festigkeitseigg. zu zeigen. Die Festigkeit der Legierungen wird zuerst durch den Geh. an Al bestimmt, das etwa 3—4mal so wirksam wie Mn ist. Wenn jedoch mehr als 25—30% Mn anwesend sind, können die Festigkeit u. Härte über denen der bin. Cu-Al-Legierungen liegen. Die Dehnung nimmt langsam mit steigendem Mn-Geh. ab, bleibt aber noch gut ohne Anzeichen einer Versprödung bis zu 50% Mn. Die höchste Festigkeit u. Härte mit guter Dehnung wird nach einem Glühen bei 650° erzielt. Einige wenige, bei 705° einphasige Legierungen liegen bei 650° im α + Mn-Feld u. zeigen infolge eines beschränkten Kornwachstums u. der Ggw. von kleinen Teilchen der Mn-Phase nach Abschreckung von 650° hohe Festigkeit u. Härte mit mäßiger Dehnung. (Metals Technol. 14. Nr. 2. Amer. Inst. min. metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2142. 1—16. Febr. 1947. Washington D. C.; Salt Lake City, Utah, Bur. of Mines.) HOCHSTEIN. 6432

R. S. Dean, J. R. Long und T. R. Graham, *Kupfer-Mangan-Zink-Legierungen. Die physikalischen Eigenschaften von im Schweißzustand hergestellten kupferreichen Legierungen.* Es wurde die Zugfestigkeit von kaltgewalzten u. geglühten Cu-reichen Legierungen innerhalb des festen α -Lösungsgebietes des Cu-Mn-Zn-System. ermittelt. Die Resultate zeigen, daß Zusätze von Mn zu Cu-Zn-Legierungen die Festigkeit steigern, aber die charakterist. Zähigkeitswerte des Messings verringern, jedoch ist die Abnahme der Dehnung nicht groß. Eine Zunahme des Mn-Geh. der tern. Legierungen steigert die Festigkeit in etwa dem gleichen Maße, wie es an den bin. Cu-Mn-Legierungen beobachtet wurde. Legierungen mit hohem Zn-Geh. haben die höchste Dehnung. Die maximale Festigkeit mit 45,7—49,2 kg/mm² wurde bei 30—45% Mn erzielt. Die Dehnung dieser Legierungen ist 40% u. höher. Alle untersuchten Legierungen, einschließlich die mit relativ hohem Gehh. an β -Phase ließen sich kalt verformen. Die Festigkeiten der kaltgewalzten Legierungen mit fester α -Lsg. zeigen, daß der Zn-Geh. hierbei eine größere Rolle spielt als im ausgeglühten Zustand, obwohl der verfestigende Einfl. von Mn noch vorherrschend ist. Mit Mn-Gehh. von 25—45% zeigen die Legierungen nach 60% Kaltverformung durchschnittlich die gleiche Festigkeit von 70,5 kg/mm² u. eine Dehnung von 3—3,5%. Schrifttumsangaben. (Metals Technol. 14. Nr. 3. Amer. Inst. min. metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2183. 1—13. April 1947. Salt Lake City, Utha, Bureau of Mines.) HOCHSTEIN. 6432

Georges Blanc, *Maßnahmen gegen die Porosität von Zinnbronzen.* Zur Vermeidung von Porosität müssen Blöcke mit bombierter Oberfläche oxydierend geschmolzen werden. Fettiger Einsatz, vor allem Späne, werden bei 200—300° erhitzt, jedoch nicht oxydiert. Gummiisoliertstoffe können C u. S einbringen. Bereits 0,1% Al verursacht Ausschluß; die Entfernung von Al durch Flußmittel ist nur unvollkommen möglich. Der Koks soll trocken gelagert oder getrocknet sein. Bei Gasfeuerung verursacht H₂ Porosität, wenn reduzierend geschmolzen wird. Die Prodd. der Rk. mit O₂, Oxyde des Sn u. Cu, beeinflussen zwar die Eigg., der Guß bleibt jedoch dicht. Wenn P-Cu mit 15% P als Reduktionsmittel benutzt wird, ist leicht oxydierende, blaugrüne Flamme zu empfehlen. Wird ohne Deckel geschmolzen, schützt man die Badoberfläche durch ein Flußmittel aus gestampftem Glas u. Borax. Man regelt die Anteile so, daß das Flußmittel sich abkrammen läßt, nötigenfalls wird mit trockenem Sand versteift. Die Gießtemp. soll so tief wie möglich liegen, am besten wird direkt aus dem Tiegel gegossen. Wird naß gegossen, darf der Sand nur so fest gestampft sein, daß die Gasdurchlässigkeit nicht leidet. (Fonderie 1947. 622—24. April.) KRÄMER. 6432

E. G. West, *Entwicklung in der Aluminium-Industrie.* Rückblick auf die Entw. bei den Legierungen, Verf. u. Verwendungsmöglichkeiten. (Metallurgia [Manchester] 36. 39—43. Mai 1947.) HABEL. 6442

Jean Duport, *Schlichten für den Kokillenguß von Aluminium-Legierungen*. Aufgabe der S-hlichten, Herrichten der neuen Kokille durch Erzeugung einer Rostschicht (Aufsprühen von W. bei 100—120° oder Lagern in feuchter Atmosphäre), Aufbringen einer S-hlichte mit Spritzpistole, Pinsel, Tauchverf. u. Anrußen werden behandelt u. Rezepturen für S-hlichten auf Kreide-, Graphit- u. Talk-Basis gegeben. Das Auslaufvermögen gemessen an der Länge der Gießspirale in cm steigt in der Reihenfolge: rauhe Oberfläche, n. Oberfläche, Petroleum, Leinöl, dicke Schicht Fe₂O₃, Graphitschicht mit Fe₂O₃, Kreideschicht mit Graphit, angerußte Oberfläche von 49 auf 80,9 cm. (Fonderie 1947. 889—92. Nov.) KRÄMER. 6442

L. Northcott, D. McLean und O. R. J. Lee, *Die Wirkung von Ein- und Mehrlochstrangpressen auf die Eigenschaften von gepreßten Stangen aus Aluminium-Legierung*. Es wurden Knüppel von zwei Al-Legierungen durch Strangpreßplatten mit 1, 2, 3 u. 4 Löchern gepreßt, wobei bei mehreren Preßlöchern diese um das Zentrum symm. angeordnet waren. Querschnitte von durch Mehrlochstrangpressen gedrückten Stangen zeigten einen schieferigen Querschnitt mit Rissen u. radialen Seigerungen, während eine Einlochpreßstange einen schneigen Querschnitt hatte. Die Seigerungen lagen nahe dem äußeren Umfang der Stangen, u. infolgedessen waren die Umfangszugfestigkeitswerte der Mehrlochpreßstangen schlechter als die der durch Einlochpreßplatten gepreßten Stäbe. Besondere Unters. zeigen, daß die Seigerungen aus der Achsenzone der Knüppel stammen, während andererseits bei Einlochpreßplatten die axiale Seigerung auf die Achse des gepreßten Stranges beschränkt blieb, wo sie relativ harmlos ist. Die Herst. von einem zentralen Loch in 3- u. 4-Lochpreßplatten beschränkte die Seigerungen auf die Achse des zentralen Preßstranges, u. dieser Vorteil wurde durch Industrieverss. bestätigt—Diskussion. (J. Inst. Metals 74. 81—93. Okt. 1947. 632—37. Aug. 1948. Woolwich, Armament Res. Dep.) HOCHSTEIN. 6442

F. Röhner, *Eine Theorie über die Alterungshärtung von Aluminium-Kupfer-Legierungen auf der Grundlage freier Gitterseiten*. Es wird eine Beschreibung der Ergebnisse einer Unters. der Alterungshärtung bei Raumtemp. von 4 verschied., sehr reinen Legierungen des Duraluminiumtyps durch Messung der Zugfestigkeit u. des elektr. Widerstandes gegeben. Eine deduktive Analyse der Ablehnung gelöster Atome von einer übersättigten Lsg. zeigt, daß diesem Vorgang ein Anfangszustand vorausgegangen sein muß, welcher in einem Austritt der gelösten Atome zu einem Zwischengitterraum besteht. Der Verlauf dieses Austritts wird abgeleitet. Eine Auslegung dieser Ergebnisse führt zu einer neuen Theorie über die Alterungshärtung. Der Austritt der gelösten Atome erzeugt im Gitter freie Seiten. Diese Lücken müssen die Ursache für die Steigerung der Festigkeit u. des elektr. Widerstandes bei der Alterungshärtung sein. Es wird eine Alterung der Duraluminiumlegierungen bei 160° nach der Abschreckung sowie nach einer eingeleiteten Alterung bei Raumtemp. beschrieben. Die Resultate stehen mit der neuen Theorie in Übereinstimmung. Die Auffüllung der freien Gitterseiten infolge Selbstdiffusion des gelösten Metalls hat bei erhöhten Temp. einen entscheidenden Einfluß. Außer freien Seiten können auch größere freie Gebiete gebildet werden, welche schwieriger zu füllen sind. Der freie Gitterseitenvorgang der Alterung wird durch die Elektronentheorie der Metalle erklärt. Freie Gitterseiten sind elektronegat. Die größeren freien Gebiete sind elektr. neutral. Freie Seiten jedoch haben eine ausgesprochene Wrkg. auf den elektr. Widerstand, während die größeren Gebiete prakt. keinen derartigen Einfl. ausüben. Dies erklärt die Abnahme im elektr. Widerstand, die während der Alterung bei 160° beobachtet wird. —Diskussion. (J. Inst. Metals 73. 285—321. Jan. 768—85. Aug. 1947. Neuhausen [Schweiz], Aluminium-Ind.) HOCHSTEIN. 6442

A. A. Botschwar, S. A. Swiderskaja und Je. K. Korbut, *Zur Frage der Ausdehnung einiger Legierungen bei der Kristallisation*. Es wurden therm. Analysen von Al-Legierungen mit 30—90(%) Zn, 2—50 Mg, 5—33 Cu u. 2—12 Si durchgeführt. Es wird in Frage gestellt, ob die anfängliche Ausdehnung durch die bei der Kristallisation entweichenden Gase verursacht wird, oder ob diese Erscheinung mit räumlichen Veränderungen der kristallisierenden fl. Phase verbunden ist. Bei Al-Zn-Legierungen wird die Ausdehnung in der Kristallisationsperiode mit einer Phasenumwandlung erklärt, während bei Al-Mg- u. Al-Cu-Legierungen die Ausdehnung durch Gasblgd. hervorgerufen wird. (Известия Академии Наук СССР. Отделение Технических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. techn.] 1947. 409—17. Baikow-Inst. für Metallurgie der Akad. der Wiss. der UdSSR.) TROFIMOW. 6442

J. A. Nock jr. und A. C. Wooll, *Kurzzeitiges Alterungsverfahren für Bleche aus 75 S-Aluminium-Legierungen*. Die Al-Legierung 75 S enthält als härtende Bestandteile 1,6(%) Cu, 2,5 Mg, 5,75 Zn und geringere Gehh. an Cr, Mn u. Ti. Das Alterungs-

verf. besteht in Erhitzen auf 250° F (121° C), Abkühlen auf Raumtemp. u. Wiedererhitzen auf 325° F (163° C) für 3 Stunden. Der Hauptvorteil dieser Behandlung ist die Zeitersparnis gegenüber dem bisherigen 2-stufigen Verfahren. Die Verformbarkeit der Bleche ist etwas besser, die Korrosionsfestigkeit u. der Widerstand gegen Bruch durch Spannungskorrosion sind ebenso gut wie nach dem alten Verfahren. Der Hauptnachteil ist, daß die Festigkeit etwas sinkt, wenn erhitztes u. abgeschrecktes Material eine Dickenabnahme um mehr als 2% (bezogen auf den Zustand vor der Alterung) erfährt. Dieser Festigkeitsverlust kann aber durch 24-std. Altern bei 250° F (121° C) beseitigt werden. (Iron Age 159. Nr. 5. 57—59. 30/1. 1947. New Kensington, Pa., Aluminum Co. of America.)
HABEL, 6442

D. C. G. Lees, *Über den Einfluß gelöster Gase auf die Warmrissigkeit von Aluminium-Guß-Legierungen*. Es werden 3 Al-Legierungen, 2 bin. mit 4% u. 6 Cu u. eine mit 5 Si u. 3 Cu (D. T. D. 424) bei verschied. Gasgehh. der Schmelzen auf Warmrissigkeit untersucht. Die Legierung D. T. D. 424 zeigt bei geringen Gasgehh. ebenso wie die eutekt. Al-Si-Legierungen wenig Neigung zu Warmrissen. Während der Einfl. des Gasgeh. der Schmelze bei der 6% Cu enthaltenden Legierung gering ist, scheint der Gasgeh. der Schmelze bei der 4% enthaltenden selbst bei gasgesätt. Schmelze ohne Einw. zu bleiben. Es wird gefolgert, daß gelöstes Gas die Neigung zu Warmrißbildg. hemmt. (J. Inst. Metals 73. 537—40. April 1947. London, British Non-Ferrous Metals Res. Assoc.)
Goy. 6442

Jean Dupont, *Kokillenguß von Magnesium-Legierungen*. Die Mg-Legierungen „G-A 10“ (Handelsbezeichnung „F 5“ mit 10% Al u. 0,3 Mn, „G-A 9 Z I“ („F 10“) mit 9 Al, 1 Zn u. 0,3 Mn, „G-A 9“ („F. T“) mit 8,5 Al, 0,5 Zn u. 0,3 Mn werden als geeignet bezeichnet. Letztere kann warm behandelt werden. Nach amerikan. Unterss. wird die Schmelzüberhitzung bei 900° durch eine Impfung mit C zur Kornverfeinerung ersetzt. Schmelzen in Eisentiegeln, Schmelztechnik, Flußmittel u. Einstellen einer SO₂-Atmosphäre über dem Tiegel werden beschrieben. In Kokillenschichten ist ein Borsäurezusatz üblich. Den fertigen Stücken gibt man einen Oberflächenschutz durch Tauchen in eine Lsg. von K-Bichromat in 20%ig. HNO₃, Wässern u. Tauchen in eine verd. Lsg. von 3% K-Bichromat in W. bei 80—90°. Die letzte Tauchbehandlung hat den Zweck, die Trocknung zu beschleunigen. (Fonderie 1947. 770—72. Aug.)
KRÄMER, 6444

A. E. Flanigan, J. J. Cornet, R. Hultgren, J. T. Lapsley und J. E. Dorn, *Die Wärmebehandlung einer Magnesium-Legierung*. Zugproben aus der Mg-Legierung AZ 92 mit 8,3—9,7% Al, 1,6—2,4 Zn, 0,1 Mn, 0,3 Si, 0,05 Cu, 0,3 Unreinigkeiten, Rest Mg wurden in einem Salzbad einer Ausscheidungsbehandlung unterworfen. Es wurde festgestellt, daß 410—412° die geeignetste Behandlungstemp. war. Niedrigere Temp. erfordern für die Homogenisierung längere Zeiten, u. höhere Temp. ergeben schlechtere Eigenschaften. Ein örtliches Flüssigwerden tritt während der empfohlenen Wärmebehandlung auf, jedoch ist es ohne schädigenden Einfl. auf die Zugfestigkeit u. kann durch Vorwärmung nicht vermieden werden. Durch Vorwärmung kann der schädliche Einfl. einer Überhitzung wesentlich verringert werden. Grobkornbildg. nimmt mit der für die Homogenisierung erforderlichen Zeit zu. Die Risse resultieren von der Wasserabschreckung unmittelbar von der Lösungstemp., wahrscheinlich verursacht durch örtliche Schmelzerscheinungen. Rißbildg. kann durch Kühlung auf Zwischentemp. vor dem Abschrecken (unter ca. 399°) vermieden werden. Abschrecken von Temp. über 379° verhütet die Ausscheidung der β-Phase. Proben, die von 379—399° nach der Lösungsbehandlung abgeschreckt sind, haben ähnliche Zugfestigkeitswerte wie luftgekühlte Proben. Die Bedeutung der Abschreckung liegt hauptsächlich in ihrer Wirkg. auf die nachfolgende Alterung. Die geeignetsten Alterungstemp. liegen bei 190° mit 3—4 Stdn. Haltezeit oder bei 176° mit 18 std. Haltedauer.— Ausführliche S.chriftumsangaben. (Metals Technol. 14. Nr. 6. Amer. Inst. min. metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2282. 1—37. Sept. 1947. Los Angeles, Univ. of California bzw. Berkeley, Univ. of California.)
HOCHSTEIN, 6444

Louis A. Carapella und William E. Shaw, *Verfahren zur Erhöhung der Kaltziehbarkeit einer Magnesiumlegierung mit 1,5% Mangan*. Die Kaltziehbarkeit einer Mg-Legierung mit 1,46% Mn, 0,2 Ca, 0,005 Si, 0,005 Al, 0,01 Fe u. 0,009 Verunreinigung an Sn, Zn, Cu, Ni bei Raumtemp. konnte durch eine period. ein- u. aussetzende Ziehbehandlung mit stetig höher werdenden Verformungsbelastungen erhöht werden. Die Ziehbarkeit nahm von 25% beim n. Ziehverf. auf 40% beim untersuchten Verf. zu. S.chriftumsangaben. (Metals Technol. 14. Nr. 3. Amer. Inst. min. metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2149. 1—8. April 1947. Pittsburgh, Pa., Mellon Inst. of Industrial Res.)
HOCHSTEIN, 6444

W. J. Kroll und A. W. Schlechten, Labormäßige Herstellung von Lithiummetall durch Vakuumbehandlung. Li-Metall wird leicht durch Red. von Li₂O-CaO-Mischungen mittels Si oder Al in einem Vakuum von weniger als 1 μ u. bei Temp. von 950 bis 1000° gewonnen. Unter diesen Bedingungen ist die Gewinnung von Li durch Red. mit Al besser (über 80%) durchzuführen als mit Si (über 75%). Die zur Red. mit Al erforderliche Temp. ist niedriger als bei Red. mit Si. Li₂CO₃ dissoziiert im Vakuum leicht. Die Gasbildg. beginnt bei 600° u. ist bei 850° in einem Vakuum von 1 μ vollständig. Da das Carbonat bei 732° schmilzt, tritt eine Schmelzunterbrechung mit der Entgasung ein u. es ist ein Zusatz von CaO ratsam, um die Mischung locker zu halten. Ein CaO-Zusatz ist notwendig bei der Red., um SiO₂ als Orthosilicat u. Al₂O₃ als Monoaluminat zu binden. Li₂CO₃-CaO-Mischungen können mit Si nicht wirkungsvoll red. werden. Ebenso kann LiCl nicht mit Si in Ggw. von CaO red. werden, da LiCl zu flüchtig ist. LiF kann mit Si oder Al in Ggw. von CaO red. werden. Mg-Li-Legierungen können durch Red. von Li₂O-CaO-Mischungen mit Mg bei 950° hergestellt werden. Durch das Vakuumverf. kann Li leichter als Mg, Ba, Ca oder Sr erzeugt werden. (Metals Technol. 14. Nr. 4. Amer. Inst. min. metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2179. 1—9. Juni 1947. Albany, Oreg., U. S. Bur. of Mines; Rolla, Mo., Missouri School of Mines and Metallurgy.) HOCHSTEIN. 6448

R. A. Stauffer, Der Vakuumprozess für Bildung von Lithium-Metall aus Spodumen. Es wurden die Bedingungen untersucht, unter denen Li₂O in Spodumen von der Zus. 62,7(%) SiO₂, 29,9 Al₂O₃, 4,9 Li₂O, 0,89 Na₂O, 0,75 CaO, 0,49 MgO u. 0,44 K₂O durch CaO ersetzt werden kann. Die Resultate zeigen, daß 7—8 CaO-Moll. pro Mol. Spodumen beim Ersatz von Li reagieren. Es war erforderlich, daß ein CaO-Überschuß für eine hohe Ausbeute an Li₂O vorhanden sein muß u. daß die Rk. bei Temp. von 1000° stattfindet. Ferner wurden Unters. darüber angestellt, ob der Zusatz eines reduzierenden Mittels zum CaO-Spodumen-Gemisch bei Vakuumheizung Li aus dem durch CaO befreiten Li₂O erzeugen kann. Diese Red. konnte unter Verwendung von Ferrosilicium u. Al bei hoher Li-Ausbeute ausgeführt werden. Es wird nachgewiesen, daß die Herst. von Li auf diesem Wege in der Praxis billiger durchgeführt werden kann als auf elektrol. Wege. Schriftumsangaben. (Metals Technol. 14. Nr. 6. Amer. Inst. min. metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2268. 1—10. Sept. 1947. Cambridge, Mass., National Res. Corp.) HOCHSTEIN. 6448

R. C. Jewell, Eine Prüfung des Feingefüges von verschmutzten und versprödeten Platin- und Platin-Rhodium-Drähten. Es wurden 3 Fälle einer Versprödung von Pt/Pt-Rh-Thermoelementen mkr. untersucht. Die Verschmutzung hatte unter ganz verschied. Bedingungen in jedem der drei Fälle die Versprödung der Drähte verursacht. Im ersten Falle wurden verschied. Silicide im reinen Pt- u. im Pt-Rh-Draht entdeckt. Eine starke Verschmutzung durch Si war die Ursache des Fehlers, wahrscheinlich infolge Bldg. eines schmelzbaren Eutektikums der Silicidphase u. des reinen Pt u. möglicherweise auch des Pt-Rh, unterstützt durch die Sprödigkeit der Silicidphase im Pt-Rh-Draht. Im zweiten Falle wurde deutlich ein interkristalliner Angriff festgestellt. Die Konst. der neuen Phase konnte nicht bestimmt werden. Sie war jedoch deutlich zu unterscheiden von den im ersten Falle bestimmten Siliciden. Im dritten Falle wurde die nichtidentifizierte Phase wieder gefunden. (J. Iron Steel Inst. 155. 231—34. Febr. 1947. Sheffield, Sheffield Smelting Co., Ltd.) HOCHSTEIN. 6474

Robert Kamm, Morris Steinberg und John Wulff, Bildsame Verformung in Metallpulverpresslingen. An Proben aus Carbonylisenpulvern wird der Verlauf der Verformung innerhalb der Preßlinge unter Verwendung von eingelegten kleinen Bleigittern untersucht u. die Schwankungen der D. innerhalb der Preßlinge ermittelt. Die Unters. zeigen, daß in den Außenzonen eines Preßlings, der nur von einer Seite aus verdichtet wurde, der dichteste Teil am Kopfende nahe dem beweglichen Preßstempel u. der am wenigsten dichte Teil am Boden liegt. Die Achsenschichtigkeit eines zylindr. Preßlings ist am Kopf häufig geringer als am Boden. In einer zylindr. Preßform gibt es keine seitliche Bewegung des Pulvers. Die Reibung an den Seitenwandungen der Preßform ist ein Kontrollfaktor für die Unregelmäßigkeit der Dichteverteilungen. Preßlinge von großem Durchmesser sind verhältnismäßig frei von Seitenwandungswirkg., u. die Variationen in der D. haben hauptsächlich andere Ursachen (unregelmäßiges Füllen der Preßform). Eine Seitenwandverschmierung scheint von größerer Bedeutung als eine Schmierung zwischen den einzelnen Partikeln zu sein. Glatt polierte Preßformoberflächen tragen auch zur Abnahme der Wandungsreibung bei. Spannungsverteilungen können durch Röntgenunters. des Bleigitters bestimmt werden. — Schriftumsangaben. (Metals Technol. 14. Nr. 2. Amer. Inst. min. metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2133. 1—15. Febr. 1947. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol.) HOCHSTEIN. 6474

J. Prieto Isaza, A. J. Shaler und John Wulff, Tantumpulver durch Magnesiumreduktion. Eine einfache Meth. zur Herst. von metall. Pulvern aus flüchtigen Verb. der hitzebeständigen Metalle kann mit Erfolg auf Ta u. Nb angewendet werden. Hierbei ist es nicht erforderlich, eine völlige Scheidung von Ta u. Nb vorzunehmen; das Metallpulver kann direkt aus den Erzkonzentraten in sehr wenigen Operationen gewonnen werden, die aus Mischen des Konzentrats mit C, Chlorieren, Mischen der Chloride mit Mg, Reduzieren, Auslaugen u. Trocknen bestehen. Wenn reines Ta oder reines Nb verlangt wird, dann muß zusätzlich noch der übliche Prozeß für die chem. Trennung der Metalloxyde angewandt werden. Ta- oder Nb-Schrott kann direkt chloriert werden ohne C. Erörterung der Vorzüge dieses Verf. gegenüber dem elektrolyt. Verf. mit geschmolzenen Salzen. — Schrifttumsangaben. (Metals Technol. 14. Nr. 6. Amer. Inst. min. metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2277. 1—5. Sept. 1947. Bogota, Columbia, Inst. de Fomento Industrial bzw. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol.)

HOCHSTEIN. 6474

H. E. Davies und J. McKeown, Die Bedeutung der mechanischen Werkstoffprüfung. Zwecks richtiger Beurteilung der Verwendbarkeit von Metallen auf Grund der Ergebnisse von mechan. Prüfungen werden der Wert dieser Prüfungen u. ihre Beziehung zu den Gebrauchseigg. besprochen. (Metallurgia [Manchester] 37. 19—22. Nov. 1947.)

STEIN. 6480

A. Lobko, Diagramm der Ausdehnung der Metalle beim Schlag. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 13. 607—10. Mai 1947. Inst. für Baumechanik der Akad. der Wiss. der UkrSSR.)

V. WILPERT. 6480

N. F. Laschko, Biegeprüfungen mit wiederholt-wechselndem Schlag. Es wird Achsenstahl mit 0,35% C der wiederholt-wechselnden Schlagprüfung unterworfen, um das Vorhandensein eines „Gebietes der Beschädigungen“ nachzuweisen. Ferner werden Stahlproben auf Empfindlichkeit gegen Überspannungen u. Einschnitte geprüft, wobei THOMAS-Stahl nach therm. Vorbehandlung die beste Verbesserung aufwies. Ferner werden Al-Legierungen der Schlagprüfung unterzogen, wobei nachgewiesen wird, daß gerade die Prüfung mit wiederholt-wechselndem Schlag das empfindlichste Mittel zur Aufdeckung des maximalen Fe-Geh. von 0,8% darstellt, was für empfindliche Teile von Bedeutung ist. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 13. 600—06. Mai 1947. Allunions-Inst. für Flugzeugmaterialien.)

V. WILPERT. 6480

Edward Saibel, Eine thermodynamische Theorie des Bruches von Metallen. (Vgl. C. 1948. I. 876.) Ein allg. Kriterium für den Bruch von Metallen wurde vom Energiegesichtspunkt aus formuliert. Es wird angenommen, daß eine Beziehung zwischen dem Bruch u. der Erscheinung des Schmelzens besteht; auf der Grundlage einer einfachen Form des fl. Zustandes wurde der krit. Zustand abgeleitet. Der krit. Zustand wird bezogen 1. auf den Fall eines rein spröden Bruches, wobei die Ergebnisse in Übereinstimmung stehen mit früheren theoret. Berechnungen, u. 2. auf einen mit plast. Fließen verbundenen Bruch, wobei die Ergebnisse in den meisten Fällen in guter Übereinstimmung mit den Experimentalergebnissen stehen. Es wird angenommen, daß ein plast. Fließen allen Brüchen vorausgeht u. daß ein rein elast. Verh. bis zum Bruch ein idealer niemals verwirklichter Zustand ist. Es besteht daher kein Widerspruch zwischen den Bruchfestigkeiten, wie sie experimentell bestimmt werden, u. denen, die auf der Grundlage einer rein spröden Wrkg. berechnet werden. — Schrifttumsangabe. (Metals Technol. 14. Nr. 2. Amer. Inst. min. metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2131. 1—17. Febr. 1947. Pittsburgh, Pa., Carnegie Inst. of Technol.)

HOCHSTEIN. 6480

Edward Saibel, Der Einfluß einer vorhergehenden Dehnung auf den Bruch. Es werden Betrachtungen über den Verlauf von Spannungs-Dehnungs-Kurven u. über die zum Bruch führende Verformungsarbeit bei Metallen angestellt, u. es wird der Einfl. einer vor dem Zugvers. ausgeführten Kaltverformung auf das Zerreißdiagramm ermittelt. (Metals Technol. 14. Nr. 4. Amer. Inst. min. metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2186. 1—8. Juni 1947. Pittsburgh, Pa., Carnegie Inst. of Technol.)

HOCHSTEIN. 6480

A. A. Botschwar und O. Ss. Shadajewa, Zur Frage der Änderung der Mikrohärtete von Metallen in Beziehung zur Eindringungstiefe der Eindringspitze und zum Zustand der Oberflächenschicht. Die Hauptgründe für die Abweichungen in den Härtewerten bei sehr geringen Belastungen, wahrscheinlich infolge der Ungleichmäßigkeit des Materials, sind die Verfestigung, die bei der Deformierung von Oberflächenschichten bei der Schliffherst. auftritt, der besondere Zustand der Oberflächenschicht u. ihre mögliche teilweise Lockerung bei der Kristallisation, Oberflächenoxydation, Deformierung u. Rekristallisation u. die Abweichungen im Verh. der Oberflächenschichten bei Einww., die einen Spannungszustand erzeugen. (Известия Академии Наук СССР. Отделение Технических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. techn.] 1947. 341)

bis 348. Baikow-Inst. für Metallurgie u. Inst. für Maschinenkunde der Akad. der Wiss. der UdSSR.) FÖRSTER. 6480

J. A. Verö, *Über die Beziehung zwischen Brinell-, Vickers- und Kegelhärte*. Vcrss. bei verschied. Belastungen mit einer 2,5-mm-BRINELL-Kugel, einer VICKERS-Pyramide aus gehärtetem Stahl u. einem Diamant-ROCKWELL-Kegel an Fe, Cu, Al u. deren Legierungen bestätigten theoret. gefundene Beziehungen zwischen BRINELL-, VICKERS- u. Kegelhärten. Die Härtewerte werden in Abhängigkeit von der Belastung logarithm. aufgetragen u. hieraus Formeln für die Beziehungen der einzelnen Härten abgeleitet. (Ung. Palatin-Joseph-Univ. techn. u. Wirtschaftswiss., Fak. Berg-, Hütten- u. Forstw. Sopron, Mitt. berg- u. hüttenmänn. Abt. 16, 3—19. 1944—47.) G. RICHTER. 6480

T. Land und H. Lund, *Photoelektrisches Pyrometer für kleine kernlose Induktionsöfen*. Es wird ein einfaches Pyrometer mit photoelektr. Zellen beschrieben, das sich zur Temp.-Messung von fl. Dauermagnetlegierungen in kleinen Hochfrequenzöfen sehr eignet. Die Meßgenauigkeitsgrenze liegt bei $\pm 10^{\circ}$. (J. Iron Steel Inst. 156, 75—77. Mai 1947. Sheffield, William Jessops & Sons Ltd., Res. Dep.) HOCHSTEIN. 6480

Frederick C. Hull, *Ein neues Verfahren zur schnellen und genauen Bestimmung der Korngröße*. Die Korngröße gemäß ASTM-Vorschrift an Metallschliffen wird durch Verwendung von Mattscheiben mit aufgetragenen Korngrenzen von bestimmter Größe, auf die die Projektion der zu bestimmenden Korngröße des Schliffbildes durch Verschiebung des Balgauszuges am Mikroskop eingestellt wird, schnell u. genau bestimmt. Aus einer Tabelle über angewendete Vergrößerungen u. Balgauszüge läßt sich die Korngröße gemäß ASTM leicht ablesen. Erörterung der sich durch das Bestimmungsverf. ergebenden Vorteile. (Metals Technol. 14, Nr. 4. Amer. Inst. min. metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2160. 1—13. Juni 1947. East Pittsburgh, Pa., Westinghouse Res. Labor.) HOCHSTEIN. 6482

N. M. Sarubin und A. I. Fraiman, *Verbesserte Konstruktion einer Anlage zur Herstellung metallographischer Schliffe*. Behandelt werden bes. die Schleif- u. Polierscheiben. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 13, 1257—59. Okt. 1947. Zentrales wiss. Forschungsinst. für Technol. u. Maschinenbau.) HOCHSTEIN. 6482

Andre Hone, *Das Einbetten von Schliffen für die Untersuchung von Kanten*. Zur kantenschärfen Unters. von Schliffen aus Al u. Al-Legierungen wird vor dem Einbetten der Proben in Polystrin die Oberfläche der Proben mit einer dicken Schicht aus in Methylhydrat gelöstem „Bostik No. 7008“ überzogen. (Metal Progr. 51, 435—37. März 1947. Kingston, Ontario, Canada, Aluminium Laborr., Ltd.) KREIZ. 6482

Je. A. Boom, *Ein Verfahren zur Herstellung von Schliffen von schnelloxydierenden Legierungen*. Bei der Herst. von Schliffen auf Gußlegierungen von Li mit 50—70% Si wird die Polierung unter Verwendung von Terpentinöl beendet. Darauf nimmt man die Probe schnell von der Polierscheibe u. bringt sie in eine Lsg. von 0,1—0,2 g Cedernöl oder kanad. Balsam in 100 ml Schwefeläther. Der Ae. verdunstet schnell u. die polierte Schliifoberfläche wird mit einer dünnen, völlig durchsichtigen u. dicht anhaftenden Schicht aus kanad. Balsam bedeckt. Diese Balsamhaut übt keinen nachteiligen Einfl. auf die Bldg. des Feingefüges aus. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 13, 1139—40. Sept. 1947. Inst. für allg. u. anorgan. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) HOCHSTEIN. 6482

A. Z. Spektor, *Ätzen von Mikroschliffen durch Erhitzen*. Der Schliff wird auf einem elektr. beheizten Eisenblech erhitzt, wobei die Anlauffarben dunkelblau, grau, hell u. glänzend auftreten. Hierauf wird der Schliff rasch in Hg oder W. gekühlt. Hierbei darf die polierte Fläche nicht benetzt werden. Im Mikroskop ist alsdann der Zementit dunkel auf grauem Ferrituntergrund sichtbar. Erwärmen bis zur blauen Anlauffarbe gibt noch keine ausreichenden Kontraste. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 13, 630—31. Mai 1947.) v. WILPERT. 6482

I. W. Issaitschew, *Röntgenuntersuchung der Prozesse der Carbiddbildung beim Anlassen von Kohlenstoffstahl*. Durch Röntgenaufnahmen mit Konstruktion der Polfiguren u. Messung der Flächenabstände an auf verschied. Temp. angelassenen Proben von C-Stahl mit 1,4% C werden Folgerungen über die Carbiddldg. gezogen. Bei niedrigen Temp. bis 300° entsteht eine vom Zementit verschied. Zwischenform des Carbid, dessen Interferenzbild mit dem von ARBUSOW u. KURDJUMOW (C. 1941. II. 946) ident. ist; es verschwindet nach Anlassen auf 400° unter Bldg. eines Carbid mit rhomb. Gitter, dessen Konstanten sich um ca. 0,3—0,5% von denen des Zementits unterscheiden, wobei auch die Atomkoordinaten (Parameter) verschieden sind. Mit steigender Anlaßtemp. geht das Gitter dieses Carbid allmählich in das des Zementits über, das bei etwa 600° prakt. erreicht ist. Vf. nimmt an, daß das bei 300—400° entstehende Carbid

einen von der Zus. Fe_3C etwas verschied. C-Geh. aufweist. (Журнал Технической Физики [J. techn. Physics] 17. 839—54. Juli 1947. Kiew, Labor. für Metallphysik der Akad. der Wiss. der UkrSSR.) R. K. MÜLLER. 6484

I. W. Issaitschew, *Die Orientierung des Zementits in angelassenem Kohlenstoffstahl*. An Einkristallen von C-Stahl mit 1,04% C, die 2 Stdn. auf 600° angelassen sind, wird in Röntgenaufnahmen mittels Konstruktion von Polfiguren die Orientierung des Zementits (Fe_3C) gegenüber Austenit (γ -Phase) u. Martensit (α -Phase) untersucht. Es ergibt sich Parallelität von (103) Fe_3C gegenüber (111) γ u. (010) Fe_3C gegenüber (110) γ ; ferner Parallelität von (103) Fe_3C gegenüber (110) α u. (010) Fe_3C gegenüber (111) α . (Журнал Технической Физики [J. techn. Physics] 17. 835—38. Juli 1947. Kiew, Labor. für Metallphysik der Akad. der Wiss. der UkrSSR.) R. K. MÜLLER. 6484

IX. Organische Industrie.

K. Franz Steinberger, *Rohstoffe für Acetylen und Äthylen*. Die Verff. zur Gewinnung von Acetylen u. Äthylen werden kurz zusammenfassend dargestellt (Rohstoffe: Carbid, Äthylalkohol, Koksofengas, Äthan, Erd- u. verschied. Gase), wobei bes. auf die Gewinnung im elektr. Lichtbogen hingewiesen wird. (Angew. Chem., Ausg. B 19. 211—14. Aug. 1947. Farbwerke Höchst.) STAGE. 6600

Alexis C. Pappas, *Chemische und physikalische Probleme in Verbindung mit Lagerung und Transport von Acetylen*. Es werden die Abhängigkeit der Löslichkeit von C_2H_2 in Aceton von der Temp. u. die bei der Lsg. erfolgende Vol.-Änderung untersucht, ferner die Steighöhe von Aceton in verschied. porösen Massen. Bei MM. mit sehr verschied. Kornzus. u. Unterschieden in der D. der Bestandteile treten bei Rüttel-, Stoß- u. Schlagproben leicht Inhomogenisierungen auf, nicht aber bei MM. aus elast. Fasern wie Kapok oder Asbest. Form u. Größe der Poren beeinflussen die Fortpflanzung einer Explosionswelle. Bei verschied. organ. MM., auch nach Tränkung mit anorgan. Salzen oder Lsgg., erfolgt langsame Zersetzung. Feste oder zementartige MM. hindern eine begonnene Spaltung des C_2H_2 u. bremsen eine von außen kommende Explosionswelle ab. (Тидскр. Kjemi, Bergves. Metallurgi, 7. 25—27. Febr. 1947.) R. K. MÜLLER. 6600

N. N. Dolgopolow, N. N. Melnikow und Ss. Ss. Nametkin, *Über die Produkte der Reaktion von Äthylenoxyd mit Alkohol*. Bei 100—130° wird durch Umsetzung von $(CH_2)_2O$ mit A. das Maximum der Ausbeute an Diäthylenglykoläther (Carbitol) erhalten. Die optimale Reaktionsdauer für die Carbitolbdg. beträgt 3—5 Stunden. Als Katalysatoren sind saure u. bas. Stoffe geeignet, u. a. p-Toluolsulfonsäure, Dimethylanilin, $KHSO_4$, Trimethylamin, H_2SO_4 usw. Bei H_2SO_4 beträgt das Optimum des Zusatzes 0,75—1,5% des $(CH_2)_2O$. Der A. wird zweckmäßig in 2—3fachem Überschuß angewandt. Neben Carbitol werden Glykoläthyläther (Cellosolve) u. Polyäthylenglykoläther erhalten. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 20. 486—93. Juni 1947.) R. K. MÜLLER. 6600

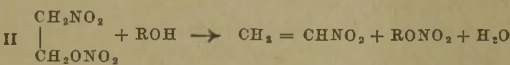
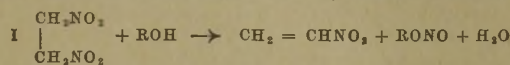
L. N. Rot, *Über die Gewinnung von Oxalsäure*. Oxalsäure wird aus fein zerriebener Stärke, Sirup oder Kartoffeln durch Erwärmen auf 50—70° mit der 5—7 fachen Menge HNO_3 , D. 1,2—1,3 (berechnet auf Stärke) erhalten. Nach Beendigung der NO-Entw. ($1\frac{1}{2}$ —2 Stdn.) u. Filtration wird die Lsg. bei 50—70° auf $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{4}$ des Vol. eingedampft (16—20 Stdn.) u. auskristallisiert. Die ausgeschiedene Oxalsäure wird bis zum Verschwinden der grünen Färbung des Filtrats mit dest. W. gewaschen. Nach Zugabe von 40 ml HNO_3 , D. 1,2—1,4 zu Filtrat u. Waschwasser kann man durch 3—4 maliges Einengen bis zum Aufhören der Abscheidungen die Gesamtausbeute an Oxalsäure auf 40—60% bringen. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 13. 894. Juli 1947. Makejewka, Metallurg. Fabrik.) FÖRSTER. 6600

Imperial Chemical Industries Ltd. und Norman Levy, England, *Herstellung von Nitroparaffinen* durch Nitrierung von Paraffinen mit HNO_3 in der Gasphase, gek. durch Verwendung eines Katalysators, der aus einem As_2O_3 u. /oder Sb enthaltenden Silicatglas besteht u. eine große wirksame Oberfläche hat. Er wird z. B. in Form von Stücken oder von Capillarröhren benützt, deren Innen- u. Außenflächen mit den Reaktionskomponenten in Berührung kommen. Die Paraffine sollen so rein wie möglich sein. Die optimalen Temp. liegen zwischen etwa 300 u. 450°; erhöhter Druck ist mitunter, bes. bei der Nitrierung von Methan, vorteilhaft. Die Kontaktdauer beträgt z. B. 1—5 Sekunden. — Z. B. leitet man 23 Liter/Stde. Propan* in eine geheizte Kammer, in der stündlich 32 cm³ 70%ig. HNO_3 verdampft werden, u. dann in eine Reaktionszone, die mit Stücken eines aus 1000 (Teilen) SiO_2 , 30,2 K_2CO_3 , 67,7 $CaCO_3$, 71,8 $Na_2B_4O_7$, bis

25 As₂O₃, 39,4 Al₂O₃, 52,4 ZnO, 79,3 MgCO₃ u. 162 B(OH)₃ erschmolzenen Glases gefüllt u. auf 390° geheizt ist. Aus den abziehenden Dämpfen werden 1- u. 2-Nitropropan, Nitroäthan u. Nitromethan isoliert. (F. P. 919 307 vom 24/12. 1945, ausg. 5/3. 1947. E. Priorr. 16/8. 1940 u. 15/8. 1941.) DONLE 510

Imperial Chemical Industries Ltd., Arthur Ernest Wilder Smith und Charles William Scaife, England, *Umsetzung von Stickstofftetroxyd (N₂O₄) (I) mit Äthylen (II) in Ggw. von O₂ bei niedriger Temp. (höchstens 15°). O₂ kann, etwa in Form von Luft, in fl., allenfalls mit II gemischtes I eingeleitet werden. Erforderliche Menge O₂: etwa 10 bis 30 Vol.-%, bezogen auf II. I soll keine HNO₃ oder Stoffe, die unter den Reaktionsbedingungen HNO₃ bilden, enthalten; auch die Ggw. anderer Olefine als II oder von Alkoholen, Äthern usw., die bei den Reaktionsbedingungen Olefine bilden, ist nachteilig. — Z. B. leitet man durch 4400 g trockenes, reines, auf 2° gekühltes, in einem serpentinförmigen Behälter befindliches I innerhalb 7 Stdn. einen Strom von II, zusammen mit 15 Vol.-% O₂, bis 276,7 Liter II absorbiert sind, verjagt überschüssiges I mit Luft, gießt das Gemisch in stark gekühltes Methanol u. isoliert 475 g Dinitroäthan, 142 g β-Nitroäthanol u. 262 g β-Nitroäthylnitrat. (F. P. 918 938 vom 3/12. 1945, ausg. 24/2. 1947. E. Priorr. 2/9. 1942 u. 30/8. 1943.) DONLE 510*

Imperial Chemical Industries Ltd., England, *Herstellung von Nitroäthylen und polymeren Derivaten dieser Verbindung.* Läßt man 1,2-Dinitroäthan u./oder β-Nitroäthylnitrat mit einem Alkohol (ROH) reagieren, so erhält man gemäß den Gleichungen I u. II Nitroäthylen (III); ROH können sein Methylalkohol, A., Propylalkohole, Amylalkohole, ferner Allylalkohol, Glykyl, Benzylalkohol, Cyclohexanol, Glykolsäureester. Nach Maßgabe seiner Bldg. dest. man das III im Alkoholdampf rasch ab u. kühlt die Dämpfe unmittelbar ab, damit eine Umsetzung zwischen III



u. dem Alkohol unterbunden wird. Läßt man auf das Kondensat eine Spur Alkali, z. B. NH₃, KOH, NaOH, Na-Äthoxyd, (NH₄)₂CO₃, Na₂CO₃, K₂CO₃, NaHCO₃, KHCO₃, Ba(OH)₂, Ca(OH)₂, einwirken, so findet Polymerisation des monomeren III statt. (F. P. 918 368 vom 4/12. 1945, ausg. 6/2. 1947. E. Priorr. 1/2., 2/2. 1942.) PROBST 520

Imperial Chemical Industries Ltd., England, *Herstellung von α-Nitroisobutylen durch Erhitzen eines aliphat. Alkohols mit Dinitroisobutan gemäß der Gleichung: (CH₃)₂CNO₂CH₂NO₂ + ROH → (CH₃)₂C = CHNO₂ + RONO + H₂O. (F. P. 918 370 vom 4/12. 1945, ausg. 6/2. 1947. E. Priorr. 4/12. 1942 u. 3/12. 1943.) PROBST 520*

* **Commonwealth Council for Scientific and Industrial Research**, *Katalytische Wasserabspaltung aus 2,3-Butandiol.* Als Katalysator für die Wasserabspaltung verwendet man Th-Oxyd, das durch Erhitzen eines anorgan. Th-Salzes oder des aus einem organ. Salz durch Fällung erhaltlichen Hydroxyds gewonnen wird. Es entstehen 1-Buten-3-ol u. 1,3-Butadien. Als Nebenprod. wird Methyläthylketon gebildet. (Aust. P. 123 704, ausg. 13/3 1947.) NOUVEL 520

* **Shell Development Co.**, übert. von: **William T. Schelling und John Anderson**, *Dehydratation von mehrwertigen Alkoholen.* Man spaltet aus Diacetonglykol mit Hilfe eines dehydratisierenden Katalysators W. ab, kondensiert das überhitzte Destillat u. gewinnt daraus durch fraktionierte Dest. Methylpentadien. Bei der Dest. des Rückstandes geht ein tern. azeotropes Gemisch von einem ungesätt. Alkohol (I), einem Nebenprod. u. W. über, während die Hauptmenge des I zurückbleibt. Sie wird in den Arbeitsgang zurückgeleitet. (E. P. 537 092, ausg. 14/4. 1947.) NOUVEL 520

* **Imperial Chemical Industries Ltd. und Alan W. Johnson**, *1,4-Dichlor- und 1,4-Dibrom-2-butin.* 2-Butin-1,4-diol (I) wird mit S- oder P-Halogeniden oder -Oxyhalogeniden behandelt. Z. B. versetzt man eine Lsg. von 100 g I in 170 g Pyridin bei 10–20° innerhalb von 6 Stdn. mit 332 g SOCl₂, gibt 300 g W. hinzu u. läßt über Nacht stehen. Man erhält 1,4-Dichlor-2-butin (Kp.₁₇ 68–69°, n_D²⁰ = 1,5072). Dasselbe Prod. entsteht aus I u. SOCl₂, POCl₃, PCl₃ oder PCl₅ in Ggw. von Bzl. oder aus I u. SOCl₂ in Ggw. von Ae. + Pyridin. Mit PBr₃ wird I in Ggw. von Bzl. in 1,4-Dibrom-2-butin (Kp._{0,07} 60°, n_D¹⁹ = 1,5927) übergeführt. Durch Einw. von KJ auf die Cl- oder Br-Verb. wird 1,4-Dijod-2-butin gewonnen. (E. P. 595 539, ausg. 8/12. 1947.) NOUVEL 530

* **Imperial Chemical Industries Ltd. und Alan W. Johnson**, *1,4-Diamino-2-butine.* 1,4-Dihalogen-2-butine (vgl. vorst. Ref.) werden mit NH₃ oder prim. oder sek. Aminen umgesetzt. Z. B. rührt man 5 g 1,4-Dichlor-2-butin mit 100 g wss. NH₃-Lsg. über Nacht. Beim Aufarbeiten erhält man 1,4-Diamino-2-butin (F. 44–46°, Kp.₁₁ 60–80°). In analoger Weise werden 1,4-Bis-(methylamino)-2-butin (Kp.₂₀ 72°), 1,4-Bis-(butyl-

amino)-2-butin (Kp._{0,2} 105—115°), 1.4-Bis-(cyclohexylamino)-2-butin (F. 83—84°, Kp._{0,1} 140—160°), 1.4-Dianilino-2-butin (Diacetylderiv., F. 99—100°), 1.4-Bis-(dimethylamino)-2-butin (Kp.₃₁ 92°), 1.4-Bis-(N-methylanilino)-2-butin (F. 63—64°) sowie 1.4-Di-(1-piperidyl)-2-butin (hellgelbes Öl, Kp.₃ 124°) hergestellt. (E. P. 555 540, ausg. 8/12. 1947.) NOUVEL. 530

* Usines de Melle, Reinigung von Äther. Dest. (C₂H₅)₂O wird mit einer Lsg. von NH₂OH·HCl extrahiert, um aldehydhaltige Verunreinigungen zu entfernen, mit K₂CO₃ getrocknet u. dann fraktioniert. (E. P. 589 710, ausg. 27/6. 1947.) ROICK. 560

E. I. du Pont de Nemours & Co., V. St. A., Katalytische Oxydation von Alkoholen zu Aldehyden und Ketonen, besonders von Methylalkohol (I) zu Formaldehyd (II). Die Katalysatoren bestehen aus innigen Gemischen von Mo- u. W-Oxyden, hauptsächlich Tri-oxyden, die noch weitere Oxyde, z. B. von U, Cr, Fe, Mn, Cu, Cd, V, enthalten können. Die Gemische werden durch einfaches Vermengen der Ausgangsstoffe, zusammen mit W., u. Erhitzen; durch Calcinieren inniger Gemische von NH₄-Salzen von Mo- u. W-Säuren; durch Fällen hydratisierter Mo- u. W-Säuren (Ansäuern der feuchten NH₄-Salzgemische mit überschüssiger HNO₃ oder HCl) u. Erhitzen usw. gewonnen. — 263,4 g NH₄-Paramolybdat u. 430,2 g NH₄-Parawolframat werden mit 276 cm³ W. angeteigt, aus dem Gemisch mit 350 cm³ 42,5%ig. HNO₃ ein feines Koagulat von Mo- u. W-Säurehydrat gefällt, dieses mit W. gewaschen, bei 110—120° getrocknet, 5 Stdn. auf 210—315°, dann 2 Stdn. auf 315—320° erhitzt, gesiebt u. zuletzt auf 285° erwärmt. Über diese M. leitet man ein vorgewärmtes Gemisch von Luft u. I-Dampf mit einer Geschwindigkeit von 0,00835 m³/Min. (Kontaktdauer 0,24 Sek.). 93—95%ig. Umwandlung von I in II. — In ähnlicher Weise aus Octylalkohol Octanal; aus n-Butylalkohol n-Butyraldehyd; aus Isobutanol Isobutyraldehyd; aus Cyclohexanol Cyclohexanon. (F. P. 923 867 vom 15/3. 1946, ausg. 21/7. 1947.) DONLE. 660

* Distillers Co. Ltd., Hydrierung von Crotonaldehyd zu Butyraldehyd. Die katalyt. Hydrierung (RANEY-Ni) von feuchtem Crotonaldehyd wird in Ggw. eines inerten Lösungsm. ausgeführt, das das W. aufnimmt. Die Rk. kann unterhalb 60° vorgenommen werden, wobei kein Butanol entsteht. Läßt die Wirksamkeit des Katalysators nach, so kann die Temp. auf 80° erhöht werden, ohne daß die Ausbeute an Butyraldehyd beeinträchtigt wird. Das Verf. läßt sich kontinuierlich gestalten. (E. P. 595 941, ausg. 23/12. 1947.) NOUVEL. 660

Imperial Chemical Industries Ltd., England, Herstellung von Acrolein und Äthylen. Man erhitzt 2.3-Dioxypropan (I) bei n., Über- oder Unterdrücken in einem Behälter aus nicht rostendem Stahl oder Glas, der mit katalyt. wirkenden Füllkörpern bestückt sein kann, auf Temp. zwischen 350 u. 550°. I kann dabei aus Tetrahydrofurfurylalkohol in situ erzeugt werden. (F. P. 917 531 vom 19/11. 1945, ausg. 9/1. 1947. E. Priorr. 10/8. 1943 u. 9/8. 1944.) PROBST. 660

* Carbide and Carbon Chemicals Corp., übert. von: Howard R. Guest, Louis G. MacDowell und Raymond W. McNamee, Brenztraubenaldehyddiacetale. Brenztraubnaldehyd (I) wird mit einem einwertigen Alkohol in Ggw. eines Verdünnungsmittels u. eines sauren Katalysators auf 50—100° erhitzt, wobei das gebildete W. azeotrop oder im Vakuum unterhalb 100° laufend entfernt wird. Z. B. erhitzt man 900 g 70%ig. I mit 2220 g Butanol in Ggw. von 1500 cm³ Bzl. u. 2 cm³ konz. H₂SO₄ auf 85°. Nach Abdest. von 300 cm³ W. ist die Rk. beendet, u. die Temp. ist auf 104° gestiegen. Man erhält I-Dibutylacetal, CH₃·CO·CH(O·C₄H₉)₂ (Kp.₁₀ 103°, D.₂₀ = 0,905, n₂₀ = 1,4180, Mol.-Refr. = 56,3). Analog entstehen I-Diisopropylacetal (Kp.₅₀ 92,5°, D.₂₀ = 0,900, n₂₀ = 1,4034, Mol.-Refr. = 47,20), I-Bis-(2-äthylhexyl)-acetal (Kp._{1,3-1,4} 138—141°, D.₂₀ = 0,883, n₂₀ = 1,4369, Mol.-Refr. = 93,28), I-Bis-(methoxyäthyl)-acetal (Kp.₁₀ 126,5°, D.₂₀ = 1,048, n₂₀ = 1,4278, Mol.-Refr. = 50,60) u. I-Bis-(2-chloräthyl)-acetal (Kp.₂ 106°, D.₂₀ = 1,244, n₂₀ = 1,4610, Mol.-Refr. = 47,46). Verwendung als Lösungsmittel für Fette, Öle, Cellulosederiv., Harze u. Wachse. (E. P. 589 877, ausg. 2/7. 1947.) NOUVEL. 660

Imperial Chemical Industries Ltd., England, Mono- und Dimethylformamide erhält man ohne Schwierigkeiten, wenn man Mono-, Di- u. Trimethylamingemische mit einer solchen Menge Methylformiat behandelt, die unterhalb des stöchiometr. Äquivalents der Mono- u. Dimethylamine liegt. Das Methylformiat wird so fast vollständig zu Mono- u. Dimethylformamiden umgesetzt, u. das nicht umgesetzte Trimethylamin (I) enthält nur wenig restliches Monomethylamin (II) u. noch weniger Dimethylamin (III). Aus dem erhaltenen Reaktionsgemisch trennt man zuerst durch Abkühlen das I u. das nicht umgesetzte II u. III ab, um dann zwecks Gewinnung reiner Methylformamide das Kondensat einer fraktionierten Dest. zu unterwerfen. Das Verf. ist bes. brauchbar zur Herst. von Mono- u. Dimethylformamiden aus Methylamingemischen, die man durch

katalyt. Umsetzung von NH_3 u. Methanol erhält. Trotz der Anwesenheit beträchtlicher Mengen NH_3 reagiert das Methylformiat fast ausschließlich mit II u. III. Durch Rückführung nicht umgesetzter Prodd. wird das Verf. kontinuierlich gestaltet. 99,2% Methylformiat können in Monomethyl- u. Dimethylformamid u. eine sehr geringe Menge Formamid umgewandelt werden. — 1 Beispiel u. 1 Zeichnung erläutern das Verfahren. (F. P. 918 144 vom 30/11. 1945, ausg. 30/1. 1947. E. Priorr. 19/7. 1939 u. 10/5. 1940.) ROICK. 810

E. I. du Pont de Nemours & Co., V. St. A., Herstellung von Vinylestern durch Einw. von Acetylen auf eine Carbonsäure. Die Teerbldg. wird zurückgedrängt u. die Ausbeute an Ester erhöht, wenn der Reaktionsfl. pro Liter 0,0001—0,02 Mol einer Verb. der folgenden Kategorien zugesetzt wird: 1. Verb. der Zus. R-X(R') (R'') , wobei X für N, P oder As, R für einen Arylrest u. R' u. R'' für ident. oder verschied. Alkylreste stehen, also Dimethyl-, Diäthylanilin, Dimethyl-, Diäthyl-naphthylamin, Dimethylphenylphosphin, Dimethylphenylarsin, Methyläthylphenylarsin, p-Chlordimethylanilin, p-Dimethylaminoacetophenon, o-Dimethylaminobenzoesäure, m-Nitrodiphenylanilin, Diäthyltoluidin, Dimethylsulfanilsäure, Tetramethyldiaminodiphenylmethan usw.; 2. quaternäre Oniumverb. mit einem 5-wertigen Atom der 5. Gruppe des Period. Syst. (N, P, As, Sb), in denen 4 Valenzen an C u. die 5. an ein Anion gebunden sind, wie Tetraalkylamoniumsälze, Trialkylarylammoniumsälze, Alkylpyridiniumsälze, Betaine, Morpholinium-, Piperidiniumverb., Phosphonium- u. Arsoniumverb. (Tetramethyl-, Tetraäthylphosphoniumacetat, Tetraäthylarsoniumacetat) u. a.; 3. Kakodyloxyd. — Beispiele für die Herst. von Vinylacetat. (F. P. 924 238 vom 19/3. 1946, ausg. 30/7. 1947.) DONLE. 810

* Standard Oil Development Co., Ungesättigte Ester aus Olefinen, Formaldehyd und Carbonsäuren. Allylderivv. werden mit CH_2O u. Carbonsäuren in Ggw. von Metallhalogeniden oder Metallsalzen halogener Carbonsäuren kondensiert, wobei das Metall aus der 2. oder 4. Gruppe des Period. Syst. stammt. Z. B. versetzt man ein Gemisch von 120 g Paraformaldehyd, 250 g Essigsäure u. 60 g SnCl_4 unterhalb 35° allmählich mit 285 g 1-Methyl-2-buten u. verd. nach 3 Stdn. mit Wasser. Man erhält 394 g 3-Methyl-3-pentenylacetat (Kp. 153—158°). Analog wird Isobutylen in 3-Methyl-3-butenylacetat (Kp. 142—145°) übergeführt. (E. P. 592 838, ausg. 1/10. 1947.)

NOUVEL. 810

* American Cyanamid Co., übert. von: Jack T. Thurston, Nitrosubstituierte Nitrile. γ -Nitrosubstituierte aliph. Nitrile erhält man durch Umsetzen eines Nitroalkans mit einem α,β -ungesätt. aliph. Nitril, zweckmäßig in einem Lösungsm. in Ggw. eines alk. Katalysators. — Erhitzt man ein Gemisch von 1200 (Teilen) trockenem Bzl., 270 Acrylonitril, 450 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ u. 26 $(\text{CH}_2)_6\text{NH}$ ca. 18 Stdn. unter Rühren am Rückflußkühler u. fraktioniert unter vermindertem Druck, so erhält man 5 γ -Nitrovaleronitril, das bei 2 mm Hg von ca. 102—108° siedet. (Can. P. 443 713, ausg. 19/8. 1947.)

ROICK. 810

John Morris Weiss, V. St. A., Herstellung von Maleinsäureanhydrid (I) aus Maleinsäure (II). Man schickt eine konz. Lsg. von I in Xylol oder dgl. im Kreislauf durch einen Erhitzer, eine Dampfspannungsvorr. u. zurück in den Erhitzer. Bevor die Lsg. in diesen eintritt, gibt man II in fester Form oder als konz., wss. Lsg. mit geregelter Geschwindigkeit in den Flüssigkeitsstrom. Die aus der Dampfkammer kommenden Dämpfe werden kondensiert, das W. aus dem Kondensat abgetrennt u. das Xylol in den Kreislauf zurückgeführt. Ein Teil des Flüssigkeitsstromes wird an geeigneter Stelle abgezogen, intermittierend oder kontinuierlich dest. u. das Xylol an den Ausgangspunkt zurückgeleitet. Die Rückstände an rohem I können für eine neue Behandlung verwendet werden. 99—99,8% II werden als rohes I gewonnen. Umlagerung zu Fumarsäure nur in geringen Mengen (0,01—0,2%). — Vorrichtung. (F. P. 925 874 vom 23/4. 1946, ausg. 16/9. 1947.) DONLE. 820

American Cyanamid Co., New York, N. Y., übert. von: Joseph H. Paden und Alexander F. MacLean, Stamford, Conn., V. St. A., Dicyandiamidsalze. Dicyandiamid (I) läßt sich mit Oxalsäure (II), Pikrinsäure (III) oder Maleinsäure (IV) in die entsprechenden Salze überführen, wenn man die Umsetzung in den für die Umsetzungsteilnehmer geeigneten Lösungsmitteln, wie Äther, Ester, Ketone u. Säuren, vornimmt. — Nach A. P. 2 433 391 versetzt man langsam bei Temp. unter 50° die Lsg. von 1 (Mol) II in 10,4 Aceton mit 1 I. Das Dicyandiamidoxalat (V), kryst. in farblosen Krystallen, wird filtriert, mit frischem Aceton gewaschen u. unter vermindertem Druck bei 40° getrocknet. V, das keinen scharfen F. oder Zersetzungspunkt aufweist, ist als Zwischenprod. zur Herst. von Feuerschutzpräpp., chemotherapeut. Mitteln, Schädlingbekämpfungsmitteln oder synthet. Harzen geeignet. — Nach A. P. 2 433 392 wird

ein Gemisch von I u. 1,22 III in 4,85 Eisessig bei 40° gerührt, bis eine klare Lsg. entstanden ist. Nach dem Abkühlen auf unter 40° wird das auskristallisierte *Dicyandiamidpikrat* (VI) filtriert, mit Methyläthylketon gewaschen u. unter vermindertem Druck bei 50° getrocknet. VI, gelborange Krystalle mit keinem scharfen F. oder Zersetzungspunkt, kann als Zwischenprod. für chemotherapeut. Mittel, Insektide oder synthet. Harze Verwendung finden. — Nach 2 433 393 gibt man 0,95 IV sorgfältig bei Raumtemp. zu einer gerührten Lsg. von I in 7 W. u. 6,9 Aceton. Nach dem Herunterkühlen auf 15° filtriert man die farblosen Krystalle ab, wäscht mit Methyläthylketon u. trocknet unter vermindertem Druck. Das erhaltene saure *Dicyandiamidmaleat* zeigt ebenfalls keinen scharfen F. oder Zersetzungspunkt u. kann in derselben Weise verwendet werden wie V. — Die 3 Salze werden kristallograph. näher untersucht. (A. P. 2 433 391, 2 433 392 u. 2 433 393 vom 25/10. 1945, ausg. 30/12. 1947.) ROICK. 890

* *Société des Usines chimiques Rhône-Poulenc, Hydrochinon*. Die katalyt. Hydrierung von Chinon erfolgt in Ggw. von Dampf. Dadurch wird eine quantitative Red. erzielt, der Katalysator wird nicht durch Nebenprodd. verunreinigt, u. man erhält das Reaktionsprod. in Form einer konz. Lsg., aus der es leicht auskristallisiert. Man kann auch in Ggw. eines organ. Lösungsm., wie Bzl., Chlorbenzol oder A., arbeiten. Z. B. leitet man ein Gemisch von 16 g Chinon, 200 g Dampf u. 0,3 g H₂ pro Stde. bei 240° über 450 g eines Ni-Zement-Katalysators. Der kondensierte Dampf (60 g pro Stde.) enthält das entstandene *Hydrochinon*. (E. P. 595 514, ausg. 8/12. 1947.) NOUVEL. 1020

* *Standard Oil Development Co.,* übert. von: *Walter A. Herbst, Stabilisiertes Xylidin*. Die Alkylarylamine neigen dazu, beim Lagern nachzudunkeln. Man vermeidet dies durch Zugabe einer kleinen Menge einer Verb. der allg. Zus. RXH, worin R einen alkylierten einkernigen aromat. KW-stoff-Rest u. X S, Se oder Te bedeuten. p-Thiokresol z. B. ist als Stabilisator wirksam. 0,05—0,5 Gew.-% des Stabilisators werden dem aromat. Amin unmittelbar nach dessen Herst. oder Dest. zugesetzt. (A. P. 2 422 484, ausg. 17/6. 1947.) ROICK. 1210

* *Skogsägarnas Olje-Aktiebolag*, übert. von: *K. I. Karrman und J. Afzelius, Halogenderivate des Retens*. Chlor- oder ein anderes Halogenreten erhält man durch Halogenieren von Holzteer oder einer Fraktion von Holzteer, die über 300°, vorteilhaft von 340 bis 360°, sd., u. Dest. des erhaltenen Produkts. Ein Prod. z. B., das 14,8% Cl enthält, erhält man in 81%ig. Ausbeute durch Einleiten von Cl₂ in eine CCl₄-Lsg. eines Holzteerdestillats, das von 340—360°sd., u. Dest. im Vakuum. Schwed. P. 119 540, ausg. 2/9. 1947.) ROICK. 2850

* *Shell Development Co., Äthylenoxyd*. Kryst. Si behandelt man nacheinander mit Lösungen von AgNO₃, NH₄OH, NaOH, NH₄OH u. einem Reduktionsmittel, das sich aus Saccharose, A. u. HNO₃ zusammensetzt. Schickt man ein Gemisch von 17 (Vol.-%) C₂H₄ u. 83 Luft bei 300° über diesen Katalysator, so erhält man 80% (bezogen auf das verbrauchte C₂H₄) C₂H₄O. Nach 100 Stdn. bleibt die Ausbeute mit 56% konstant. (E. P. 590 479, ausg. 18/7. 1947.) ROICK. 3030

* *Distillers Co. Ltd. und Frederick J. Wilkins, Gewinnung von Äthylenoxyd*. Man gewinnt Äthylenoxyd aus 0,15—0,70%ig. wss. Lsgg., indem man den Lsgg. in einer Kolonne unter 20—70 mm Druck Dampf entgegenführt, so daß dieser in der Hauptsache, aber unvollständig kondensiert wird. Die Strömungsgeschwindigkeiten von Lsg. u. Dampf werden so geregelt, daß zwischen der Temp., mit der die Fl. den Boden der Kolonne verläßt, u. der Temp., mit der die Lsg. in den Kopf der Kolonne eintritt (20—30°), ein Unterschied von 3—15° besteht. Auf diese Weise läßt sich *Äthylenoxyd* in einer Menge von mehr als 98% gewinnen. (E. P. 589 547, ausg. 24/6. 1947.) NOUVEL. 3030

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges. Werke: Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigs-hafen a. Rh., Herstellung von Tetrahydrofuranverbindungen. Man läßt auf 2,5-Dihydrofuran (I) oder seine Substitutionsprodd., die man durch W.-Abspaltung aus den bei der partiellen Hydrierung von Butin-2-diol-(1.4) u. seinen Substitutionsprodd. anfallenden Butendiolen gewinnt, HOCl in wss. Medium einwirken. Man bedient sich dabei einer wss. Lsg. von freier HOCl oder leitet Cl₂, gegebenenfalls in Ggw. von säurebindenden Mitteln, in eine wss. Lsg. unter solchen Bedingungen ein, daß die Addition von Cl so gut wie möglich vermieden wird. Die entstehenden 3-Chlor-4-oxytetrahydrofurane werden aus den Reaktionslsgg., allenfalls nach Neutralisierung anwesender HCl, durch Aussalzen, Extrahieren oder Dest. gewonnen. Sie sind sehr reaktionsfähig u. liefern unter Abspaltung von HCl, vorzugsweise in Ggw. von alkal. Mitteln, bei n. oder mäßig erhöhter Temp. aus Lsgg. in W. oder organ. Fl. die entsprechenden *Epoxytetrahydrofuran* (*Dihydrofuranoxyde*). Diese können zur Einführung des Tetrahydrofuranrestes in organ. Verbb. benützt werden. Man erhält *N-haltige Tetrahydrofuranverbb.* durch

Umsetzung eines Epoxytetrahydrofurans mit NH_3 oder prim. oder sek., organ. Basen. Die neuen *N*-haltigen Verbb. sind Zwischenprodd. für die Herst. von Farbstoffen oder Textilhilfsmitteln. — Äther der Tetrahydrofuranreihe bilden sich bei der Umsetzung der Epoxytetrahydrofurane mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen oder Phenolen, die Alkohole können prim., sek. oder tert. sein u. der aliphat., cyclaliphat. oder araliphat. Reihe angehören (auch heterocycl. Oxyverb., wie Tetrahydrofurfurylalkohol, sind brauchbar). Die Verätherung erfolgt unter Erhitzen von ca. äquimol. Mengen bis zum Kp. am Rückfluß oder bei höheren Temp. u. Drucken im geschlossenen Gefäß, gegebenenfalls in Ggw. von inerten Lösungs- oder Verdünnungsmitteln, ferner von Katalysatoren, wie akt. Tonerde, Bauxit, Silicagel, Alkalioxyden, -hydroxyden, Erdalkali- oder Erdmetallen-Alkalialkoholaten, -phenolaten. Die Monoäther sind Lösungs- u. Weichmachungsmittel für plast. M.M.; auch Zwischenprodd. für Textilhilfsmittel u. Kunststoffe. — Z. B. leitet man unter Rühren u. Eiskühlung 142 g Cl_2 in eine Suspension von 100 g $CaCO_3$ in einer Lsg. von 140 g I in 1000 ccm W. ein, scheidet geringe Mengen an öligem 3,4-Dichlor-tetrahydrofuran ab, engt im Vakuum ein, behandelt mit Ae., dest. im N_2 -Strom. 3-Chlor-4-oxytetrahydrofuran (II); Ausbeute 60%. Man trägt in eine Lsg. von II in wasserfreiem Ae. nach u. nach pulverisierte NaOH ein, erhitzt dann am Rückfluß zum Sieden, verjagt den Ae., isoliert durch fraktionierende Dest. 3,4-Epoxytetrahydrofuran (III). — Aus 86 (Teilen) III beim Erhitzen mit 200 Anilin in 300 Tetrahydronaphthalin während 12 Stdn. am Rückfluß 3-Anilino-4-oxytetrahydrofuran, F. 104°. — Aus III u. NH_3 3-Amino-4-oxytetrahydrofuran, Kp.₁₁ 142°, F. 78°. — Aus III u. *n*-Butylamin 3-(*N*-*n*-Butylamino)-4-oxytetrahydrofuran, Kp.₁₂ 148°. — In analoger Weise mit *N*-Methylanilin 3-(*N*-Methylanilino)-4-oxytetrahydrofuran, Kp.₁₂ 194°; mit 2-Methylanilin 3-(2'-Methylanilino)-4-oxytetrahydrofuran, F. 63–64°; mit Stearylamin 3-(*N*-Stearylamino)-4-oxytetrahydrofuran, Kp._{0,6} 205°; mit Pyrrolidin 3-(*N*-Pyrrolidin-4-oxytetrahydrofuran, Kp.₁₄ 153°. — 43 III u. 100 Benzylalkohol werden mehrere Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. 3,4-Dioxytetrahydrofuranmonobenzyläther, Kp._{0,6} 162°. — Aus III u. Phenol 3,4-Dioxytetrahydrofuranmonophenoläther, Kp._{0,6} 131°. — In analoger Weise mit Methanol 3-Oxy-4-methoxytetrahydrofuran, Kp.₁₁ 107°; mit A. 3-Oxy-4-äthoxytetrahydrofuran, Kp.₁₂ 112°; mit Butandiol-(1,4) 3-Oxy-4-(ω -oxybutoxy)-tetrahydrofuran, Kp.₁₂ 201°; aus Methanol u. 2,5-Dimethylepoxytetrahydrofuran 2,5-Dimethyl-3-oxy-4-methoxytetrahydrofuran, Kp.₁₀ 102°. (F. P. 923 893 vom 15/3. 1946, ausg. 21/7. 1947.)

DONLE. 3051

* Aktiebolag Recip, übert. von: S. Carlsson, 2-(α -Naphthylmethyl)-imidazolin (I). Man erhitzt α -Naphthyllessigsäure mit Äthylendiamin oder dessen Hydrat in Abwesenheit von Mineralsäure, zweckmäßig unter dauernder Zugabe von weiteren Mengen Äthylendiamin, u. dest. im Vakuum. Man erhält I, F. 119° (Hydrochlorid, F. 253°). (Schwed. P. 118 804, ausg. 20/5. 1947.)

NOUVEL. 3102

X. Färberei. Organische Farbstoffe.

E. W. Thommen, Vorschlag zu einem System zur Prüfung und Bewertung der Echtheitseigenschaften von Farbstoffen beziehungsweise Färbungen. Vf. erstrebt ein international anwendbares Prüf- u. Bewertungssyst. von Farbstoffeigg., welches keinen Anwendungszwang bestimmter Farbstoffe in sich schließen darf. Die der Prüfung zu unterziehenden Färbungen müssen auf einheitlich festgelegte Farbtiefen abgestimmt sein. Hierzu wurden synopt. Maßstäbe aus je 5 S-hattierungen hergestellt, welche zum messenden Vgl. von Blüten, Egalisieren u. Ändern dienen. Jeder Maßstab wurde in 18 verschied. Farbtönen ausgeführt. Dieses Bewertungs- u. Taxierungssyst. kann in eine handliche Aufmachung gebracht werden u. ist zuverlässig, einfach u. billig. Zur Prüfung von Naßechtheiten auf Färbungen wurde eine einfache App. konstruiert, welche mit einem Flottenverhältnis von 1: 2 bis 1: 100 zu arbeiten gestattet, u. in welcher beliebig viele Verss. gleichzeitig ausgeführt werden können. — 9 Abbildungen. (Textil-Rdsch. [St. Gallen] 2. 323–30. Sept. 1947. Basel, I. R. Geigy A.-G., Colorist. Abtlg.)

ZAHN. 7026

Paul Kormann, Frankreich, Lösungen für den Gewebedruck. Lacklsgg. für den Gewebedruck stellt man dadurch her, daß man Polyvinylacetale, die etwa 5–20% freie Hydroxylgruppen enthalten, mit bestimmten Mengen W. enthaltenes Gemischen von organ. Lösungsmitteln behandelt, von denen mindestens eines keine Hydroxylgruppen enthält, z. B. Bzl., Toluol, Chlf., Dichloräthylen, Äthylacetat (I) usw., u. mindestens ein anderes Lösungsm. Hydroxylgruppen enthält, wie A., Methylalkohol usw. — Man erhält sehr dickfl. Lsgg., die Drucke ergeben, die beim Waschen des Gewebes quellen u. dadurch im Gegensatz zu anderen plast. Drucken keine Deformationen verursachen. Die folgenden Druckansätze sind beschrieben: 100 (g) eines weißen oder

gefärbten Pigments (oder 20 eines in A. lösl. Farbstoffs), 50 eines Polyvinylacetals mit 10% freien OH-Gruppen, 10 eines Weichmachungsmittels (II), 400 ccm I, 400 ccm A., 100 ccm W.; 50 eines 10% freie OH-Gruppen enthaltenden u. mit einem Azofarbstoff gefärbten Polyvinylacetals, 10 II, 450 ccm I, 400 A. u. 100 Wasser. (F. P. 917 719 vom 24/7. 1945, ausg. 20/1. 1947.) ROICK. 7007

Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Echtheitsverbesserung von mit wasserlöslichen Substantiofarbstoffen erhaltenen Färbungen und Drucken durch Nachbehandlung mit gegebenenfalls alkal. reagierenden wss. Lsgg. von komplexen Cu-Verbb. u. bas. Kondensationsprod. des Formaldehyds (I) mit Verbb., die mindestens eine Atomgruppe*

$\begin{array}{c} \diagup N < \\ -N = C \end{array}$ enthalten, oder mit Verbb., die sich unter den Kondensationsbedingungen

leicht in solche Verbb. umwandeln. Solche Verbb. sind *Dicyandiamid, Dicyandiamidin (II), Guanidin, Acetoguanidin, Biguanid, Melamin, Cyanamid* usw.; sie werden mit mindestens 2—4 Mol I umgesetzt. — Man verwendet z. B. den *Baumwolle* gelblichgrün färbenden Farbstoff, der durch Kupplung des diazotierten Aminoazofarbstoffs aus 4-Diazo-1-oxybenzol-2-carbonsäure u. 1-Amino-2-äthoxynaphthalin mit dem ternären Kondensationsprod. aus 1 Mol Cyanursäurechlorid, 1 Mol 1-Amino-8-oxynaphthalin-3.6-disulfonsäure u. 2 Mol 4-Amino-4'-oxy-1.1'-azobenzol-3'-carbonsäure gewonnen wird, behandelt 100 (Teile) Baumwollgarn, das mit 1,25% des Farbstoffs gefärbt wurde, $\frac{1}{2}$ Stde. in einem Bad folgender Zus.: 2,5 wasserlösl. Prod. aus I u. II, 0,75 Cu-Acetat u. 3 konz., wss. NH_3 -Lsg. werden in 3000 W. gelöst, die entstehende Cupritetramminacetatlg. mit 2 Na_2CO_3 versetzt. — Weitere Beispiele; das Verf. eignet sich auch für *Wolle, Seide, Leinen, Kunstseide* usw. (F. P. 929 599 vom 21/6. 1946, ausg. 31/12. 1947. Schwz. Priorr. 29/6. u. 21/12. 1945 u. 6/6. 1946.) DONLE. 7027

Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Herstellung von Zwischenprodukten für Azofarbstoffe.* Man gewinnt in einfacher Weise 4-Oxy-1.1'-azobenzol-3-carboxy-5-sulfonsäuren, die in 4'-Stellung eine NO_2 - oder eine NH_2 -Gruppe tragen, wenn man 4'-Nitro-4-oxy-1.1'-azobenzol-3-carbonsäuren mit Sulfonierungsmitteln behandelt u. gegebenenfalls die NO_2 -Gruppe reduziert. Die Ausgangsstoffe werden aus 4-Nitrodiazobenzolverbb. u. Salicylsäure gewonnen. Die Sulfonierung muß unter ziemlich energ. Bedingungen vorgenommen werden. — Z. B. erhitzt man 28,7 (Teile) *Monoazofarbstoff* aus *p-Nitrodiazobenzol* u. 1-Oxybenzol-2-carbonsäure in 122 rauchender H_2SO_4 (19% SO_3) 10 Stdn. auf 90—95°, kühlt, gießt die M. auf Eis, rührt 12 Stdn., filtriert, löst den Farbstoff in 350 warmem W., filtriert, neutralisiert mit NaOH u. salzt mit NaCl das Na-Salz des Farbstoffs aus. Die Red. der NO_2 -Gruppe mit Na_2S führt zu 4'-Amino-4-oxy-1.1'-azobenzol-3-carbonsäure-4-sulfonsäure. (F. P. 924 233 vom 19/3. 1946, ausg. 30/7. 1947. Schwz. Priorr. 27/4. 1945 u. 14/2. 1946.) DONLE. 7053

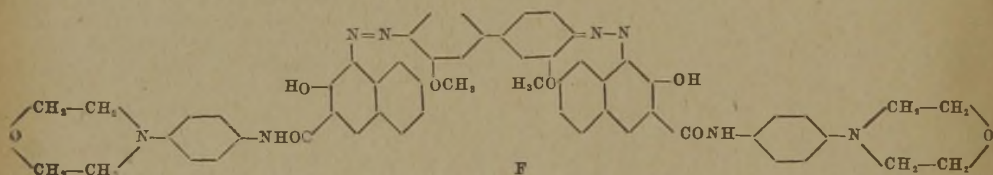
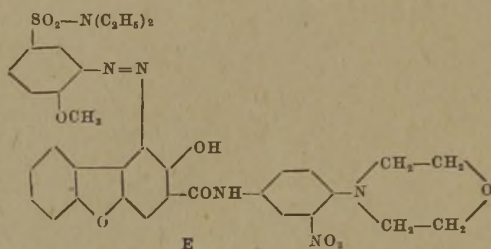
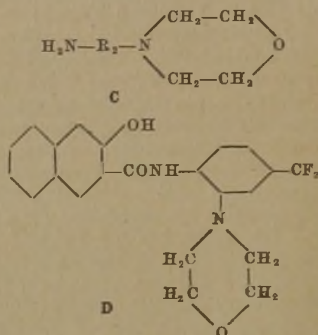
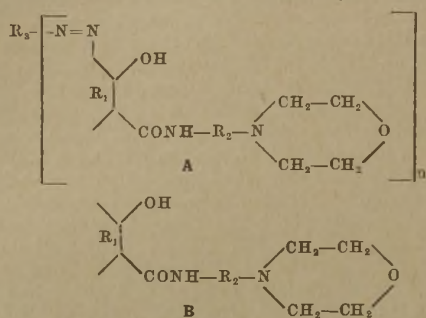
Ciba Akt. Ges., Schweiz, *Azofarbstoffe.* Man kuppelt 1-Oxy-5-halogennaphthaline (I) [erhältlich durch Umwandlung von 1-Halogen-5-nitronaphthalinen mit Reduktionsmitteln in 1-Halogen-5-aminonaphthaline (II) u. Überführung von II nach an sich bekannten Methoden in I] mit Diazoverbb. aus Aminen, die mindestens einen Substituenten enthalten, der in dem entstandenen Azofarbstoff an der Bldg. einer Metallkomplexverb. teilzunehmen fähig ist. — Die erhaltenen Farbstoffe sind Beizenfarbstoffe, die, wenn sie Sulfon- oder Carbonsäuregruppen enthalten, die tier. Faser in kräftigen Tönen färben. Verwendet man beim Färben oder beim Druck dieser Farbstoffe Cu- oder Cr-Salze, so erhält man bes. violette, blaue, braune, grüne u. schwarze Töne von ausgezeichneter Echtheit. Die Behandlung der erhaltenen Farbstoffe mit metallabgebenden Mitteln kann auch in Substanz erfolgen. Man kann dadurch saure Wollfarbstoffe erhalten. Bei Verwendung entsprechender Amine können auch Farbstoffe erhalten werden, die mit cellulosehaltigen Fasern Färbungen ergeben, die bei einer Nachbehandlung bes. mit Cu-Salzen echte violette, blaue bis braune Töne ergeben. Die in Substanz mit metallabgebenden Mitteln behandelten Farbstoffe, die keine löschmachenden Gruppen enthalten, sind Pigmentfarbstoffe, die z. B. Viscosekunstseide in der Spinnmasse oder Nitro- oder Acetylcelluloselacke zu färben fähig sind. Die erhaltenen Farbstoffe, die keine Sulfonsäuregruppen tragen, können auch in Ggw. tert. Basen mit organ. oder anorgan. Acylierungsmitteln verestert werden, die neben der die Acylierung bewirkenden Gruppe mindestens eine Gruppe enthalten, die gegebenenfalls nach geeigneter Umwandlung die Wasserlöslichkeit der erhaltenen Prodd. bedingt; z. B. Chlorsulfonsäure oder Sulfochloride der Benzoesäure. Die so erhaltenen in W. lösl. Farbstoffe sind bes. zum Färben von Textilien aus neutralem Bade geeignet. — Die Herst. der folgenden Farbstoffe ist beschrieben: 1-Oxy-2-amino-4-chlorbenzol-6-sulfonsäure \rightarrow 1-Oxy-5-chlornaphthalin (III), dunkles Pulver mit schwachem Metallglanz,

leicht lösl. in W., färbt Wolle (B) aus saurem Bade blaurot, chromiert (auch nach dem Einbadchromverf.) licht-, walk- u. pottingecht rotstichig blau; 1-Oxy-2-amino-4-methylbenzol-5-sulfonsäure → III oder 1-Oxy-2-aminobenzol-4-sulfonsäure → III, färben B chromiert in violetten Tönen; 6-Nitro-1-oxy-2-aminobenzol-4-sulfonsäure → III oder 4-Nitro-1-oxy-2-aminobenzol-6-sulfonsäure → III, färben B chromiert in schwarzen Tönen; 1-Amino-2-oxynaphthalin-4-sulfonsäure (IV) → III, färbt B rotbraun, chromiert in sehr echten blauen Tönen; nitrierte IV → III, färbt B dunkelbraun, chromiert sehr leicht-, walk- u. pottingecht schwarz. Die folgenden keine löslichmachenden Gruppen enthaltenden Farbstoffe können nach Verestern mit dem 3-Sulfochlorid der Benzoesäure in Ester übergeführt werden, die in W. sehr leicht lösl. sind u. bes. zum Färben von B nach dem Einbadchromverf. geeignet sind: 1-Oxy-2-amino-4-chlorbenzol → III, färbt (aus einem Bad) rotviolett; 1-Oxy-2-amino-4,6-dichlorbenzol → III, färbt rotviolett; 1-Oxy-2-amino-3,4,6-trichlorbenzol → III, färbt rotstichig blau; 1-Oxy-2-amino-4-nitrobenzol → III, färbt braun; 1-Oxy-2-amino-5-nitrobenzol → III, färbt grünblau; 1-Oxy-2-amino-4-chlor-6-nitrobenzol → III, färbt rotstichig blau; 1-Oxy-2-amino-4-chlor-5-nitrobenzol → III, färbt blau; u. 1-Oxy-2-amino-4,6-dinitrobenzol → III, färbt schwarz. — 2 Färbebeispiele. (F. P. 917 952 vom 23/11. 1945, ausg. 27/1. 1947. Schw. Prior. 14/12. 1944.) ROICK. 7053

* Imperial Chemical Industries Ltd., übert. von: Basil I. Heywood, Monoazofarbstoffe. Ein diazotiertes p-Nitroanilin ohne SO₃H- oder CO₂H-Gruppen wird mit einem Schwefelsäureester einer tert. Arylaminoverb. gekuppelt. Die Farbstoffe sind zum Färben von Celluloseacetat (E) u. Nylon geeignet. Die Herst. der folgenden Farbstoffe ist beschrieben: p-Nitroanilin(I) → Na-Salz des Schwefelsäureesters von N-Äthyl-N-(2-oxy-3-phenoxypropyl)-anilin (II), 2-Chlor-4-nitroanilin (III) → II, 2,6-Dichlor-4-nitroanilin → II u. 2,4-Dinitroanilin (IV) → II, färben E rot, hellrot, orangebraun bzw. violett; I → Schwefelsäureester von N-Äthyl-N-[2-oxy-3-(p-chlorphenoxy)-propyl]-anilin, N-Äthyl-N-[2-oxy-3-(p-methylphenoxy)-propyl]-anilin, N-Äthyl-N-(2-oxy-3-phenoxypropyl)-m-toluidin, N-Äthyl-N-[2-oxy-3-(1-naphthoxy)-propyl]-anilin u. N-Äthyl-N-(2-oxy-3-phenoxypropyl)-m-chloranilin, färben E scharlachrot, scharlachrot, rot, scharlachrot bzw. rotstichig orange. IV → Schwefelsäureester von N-Methyl-N-[2-oxy-3-(1-naphthoxy)-propyl]-anilin, färbt rotstichig violett; III → Schwefelsäureester von N-Äthyl-N-(2-oxy-3-phenoxypropyl)-m-anisidin, färbt blaustichig karmesinrot; u. 6-Chlor-2,4-dinitroanilin → Schwefelsäureester von N-Butyl-N-(2-oxy-3-phenoxypropyl)-2-methoxy-5-methylamin. (E. P. 588 409, ausg. 21/5. 1947.) ROICK. 7053

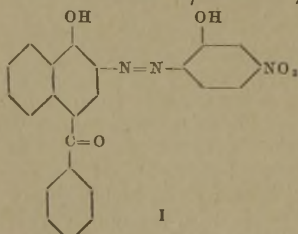
General Aniline & Film Corp., Harry Wilhelm Grimmer und Alfred Guenther, V. St. A., Herstellung wasserunlöslicher Azofarbstoffe der allg. Formel A, in der R₁ einen Naphthalin-, Anthracen-, Carbazol-, Benzocarbazol-, Diphenylenoxyd-, Diphenylensulfid-, Fluoren- oder Fluorenonrest andeutet, R₂ für einen direkt durch Kern-C-Atome sowohl an das N-Atom der Amidgruppe wie auch an das des Morpholinrings gebundenen Rest der Bzl.-Reihe, R₃ für den Rest eines diazotierten arom. Amins, z. B. einen Phenyl-, Naphthyl-, Anthracen-, Diphenyl-, Carbazol-, Fluorenrest, u. n für 1 oder 2 stehen. R₂ u. R₃ können Substituenten, z. B. Halogen, Alkyl-, Alkoxy-, Nitro-, Trifluormethylgruppen, aber keine wasserlöslich. machenden Gruppen, wie Sulfon- oder Carbonsäurereste, enthalten. Man kann diese Farbstoffe dadurch gewinnen, daß man diazotierte arom. Amine in Substanz, auf der Faser oder einem zur Lackerzeugung geeigneten Substrat mit Aryliden B von o-Oxycarbonsäuren geeigneter Zus. kuppelt. Die Farbstoffe geben im allg. orangefarbene bis blaue u. braune Töne. Die Morpholingruppe vermindert die Substantivität der Arylide; man kann diese daher beim Zeugdruck leicht aus nicht gefärbten Stellen der Gewebe entfernen. Zu den Aryliden gelangt man durch Umsetzung von Halogeniden oder Estern usw. der o-Oxycarbonsäuren, wie 2-Oxy-3-naphthoesäure, 2-Oxyanthracen-, 2-Oxycarbazol-, 2-Oxybenzocarbazol-, 2-Oxyphenylenoxyd-3-carbonsäure, mit Aminen der Zus. C. Die Amine C entstehen z. B. bei der Kondensation von o- oder p-Nitrochlorbenzolen mit Morpholin u. anschließenden Red. der Nitroverbindungen. — Z. B. rührt man in ein Gemisch von 210 (Teilen) 2-oxy-3-naphthoesaurem Na u. 1300 Toluol 247 4-(2'-Amino-4'-trifluormethylphenyl)-morpholin ein, erwärmt auf 75°, gibt langsam 65 PCl₃ zu, erhitzt mäßig unter Rückfluß, bis die HCl-Entw. beendet ist, kühlt, filtriert usw. Arylid D. — Aus 2-Oxydiphenylenoxyd-3-carbonsäure (IV) u. 4-(p-Aminophenyl)-morpholin (I); aus 2-Oxycarbazol-3-carbonsäure u. 4-(2'-Nitro-4'-aminophenyl)-morpholin (V); aus 2,3-Oxynaphthoesäure (II) u. I; aus 2-Oxyanthracen-3-carbonsäure (III) u. I entsprechende Arylide. — Man imprägniert einen Baumwollfaden mit einer Lsg., die 1 g Arylid aus I u. III, 10 cm³ NaOH(34° Bé) u. 10 cm³ 50%ig. Türkischrotöl pro Liter enthält, trocknet u. entwickelt mit einer schwach essigsäuren Lsg., die pro Liter 2 g Diazoverb. von 3-Amino-5-benzoylamino-1,4-hydrochinondiäthyläther enthält. Echte, grünlichblaue Färbung. — Baumwollgewebe wird

mit dem Arylid aus I u. II behandelt, die Färbung (orange) mit diazotiertem 3-Amino-4-chlorphenyltrifluormethan entwickelt. — Aus dem Arylid von IV u. V wird mit der Diazoverb. von 3-Amino-N,N-diäthyl-4-methoxybenzolsulfonamid der Farbstoff E entwickelt.



wickelt. — Aus dem Arylid von I u. II (32 g) u. der Diazoaminoverb. von Dianisidin (21 g; gerechnet als freie Base) im Zeugdruck eine echte blaue Färbung. Der Farbstoff hat die Zus. F. — Der Farbstoff 2-Amino-5-nitroanisol → Arylid aus I u. II kann auf einen dunkelroten Lack verarbeitet werden. (F. P. 925 757 vom 18/4. 1946, ausg. 12/9. 1947. A. Prior. 19/10. 1944.) DONLE. 7053

* Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Chromhaltige Azofarbstoffe, die zum Färben von Lacken u. Spinnmassen geeignet sind, erhält man durch Behandlung eines Azofarbstoffs mit einem Cr abgebenden Mittel, vorteilhaft in Ggw. von aliph. Oxy-carbonsäuren. Die Azofarbstoffbase besitzt die Zus. I. Die Rk. findet in saurem, neutralem oder alkal. Medium bei gewöhnlichem oder bei höheren Drucken statt. Man erhält Farbstoffe von großer Klarheit u. Lichtehtheit. (E. P. 589 855, ausg. 2/7. 1947.) ROICK. 7053



I. R. Geigy Akt.-Ges., Schweiz, o.o'-Dioxyazofarbstoffe, die nach dem Einbadchromverf. gefärbt werden können, erhält man durch Kuppeln von diazotierter 4-Chlor-2-aminophenol-6-sulfonsäure in alkal. Medium mit einem 1-Carboalkoxyamino-7-naphthol. — So erhält man den Farbstoff 4-Chlor-2-aminophenol-6-sulfonsäure → 1-Carbomethoxyamino-7-naphthol (I), färbt Wolle sowohl nach dem Einbadchromverf. wie auch nach dem Verf. der anschließenden Chromierung in ausgezeichnet lichtehten blautichig grauen Tönen von guter Abencfarbe. Farbstoffe mit gleich guten Eig. erhält man, wenn man an Stelle von I 1-Carboäthoxy- oder 1-Carboisopropoxyamino-7-naphthol verwendet. (F. P. 917 626 vom 14/8. 1945, ausg. 16/1. 1947. Schwz. Prior. 21/2. 1944.) ROICK. 7053

XIa. Farben. Anstriche. Lacke. Naturharze.

A. Tonkonogy, *Aufbau und Funktion direkt befeuerter Anlagen für die Bereitung von Harzen, Ölen, Lacken*. Kochanlagen für Kunstharz- u. Lackbereitung mit Wärmeübertragung durch Strahlung (radiale Ölbrenner, Gasbrenner in Beckern bei hexagonaler Anordnung). Derartige direkt befeuerte Einheiten sind ökonomischer als indirekt beheizte. (Paint Ind. Mag. 62. 344—39. Okt. 1947. West New York, N. I., and Process Engineers, West.) SCHEIFELE. 7088

Eirik Samuelsen, *Charakteristische Merkmale bei Doppelbindungssystemen in trocknenden Ölen*. Überblick über neuere Unterss. von HILDITCH (Nature [London] 157. [1946.] 586; Paint Technol. 12. [1947.] 14) zum Verh. von durch eine Methylengruppe verbundenen Doppelbindungen. (Tidsskr. Kjemi, Bergves. Metallurgi 7. 43. März 1947.) R. K. MÜLLER. 7096

W. König, *Ericksen-Tiefung und Dornbiegeprüfung als Untersuchungsmethoden für Anstrichstoffe*. Eine der ERICHSEN-Prüfung (I) gleichwertige Elastizitätsunters. von Anstrichfilmen ermöglicht die Dornbiegeprüfung (II), wobei lackierte Blechstreifen um Dorne mit abnehmendem Durchmesser gebogen werden, bis der Dorn ermittelt ist, bei dem gerade Reißen des Films auftritt. Längenänderung der Blechoberfläche $e = a/(d + a) \cdot 100\%$ (a = Blechdicke, d = Dorndurchmesser). Für die prakt. Biegeprüfung hat sich Gerät (Abb.) mit Dornen von 20—1 mm Durchmesser bewährt. Es ist notwendig, II ebenso wie I bei einheitlich festgelegter Filmdicke (25 oder 50 μ) vorzunehmen. Normungsvorschläge: Blechstreifen von 2·14·0,03 cm, einfache Filmschicht 25 μ , zweimaliger Auftrag 50 μ ; Prüfung 72 bzw. 24 Stdn. nach Auftrag bei luft- bzw. ofentrocknenden Filmen. Gleichmäßige Biegung um Dorne, bis beide Schenkel des Blechstreifens ungefähr parallel stehen; Biegungsdauer ca. 0,5 Sekunden. Durch Angabe von l/d (Krümmungsverhältnis des Dorns) erhält man wachsende Zahlenwerte mit zunehmender Biegefestigkeit. Angabe der Beziehungen zwischen I u. II. (Arch. Metallkunde 1. 460—62. Okt. 1947.) SCHEIFELE. 7106

A. J. Haagen-Smit, C. T. Redemann und N. T. Mirov, *Zusammensetzung des Terpentins der Torreyfichte*. Für die physikal. Konstanten des Terpentins der Torreyfichte (*Pinus torreyana*, Parry) wurden folgende Werte gefunden: $D_{20}^{25,5} = 0,8366—0,8355$; $n_D^{25} = 1,4660—1,4650$; $[\alpha]_D^{25} = -121,95^0$ bis $-115,47^0$. Die Analyse ergab folgende Zus.: 75% *l*-Limonen, 10% *n*-Decylaldehyd, 5% *n*-Undecan, 4% Longifolen, 0,2% Laurylaldehyd, 0,2% einer nichtidentifizierten Karbonylverb. mit 10 C-Atomen u. weniger als 0,1% Nonan u. Heptan. Die Torreyfichte ist demnach der Digger- u. Coulterfichte nicht nur morpholog., sondern auch biochem. nahe verwandt. (J. Amer. chem. Soc. 69. 2014—17. Aug. 1947. Pasadena, Calif., Inst. of Technol. u. California Forest and Range Exp. Stat.) OHLE. 7146

Paul Zurcher, Ponca City, Okla., V. St. A., *Zusätze zu Anstrichfarben*. Die Streichfähigkeit, Trockenzeit u. Haltbarkeit des fertigen Anstrichs werden bei den üblichen Suspensionen von Pigmenten in trocknenden Ölen durch Zusatz von halogenierten Estern von der allg. Formel $\text{XRCOOR}_1\text{X}_1$ oder von Diestern der allg. Formel $\text{XR} < \begin{matrix} \text{COOR}_1\text{X}_1 \\ \text{COOR}_2\text{X}_2 \end{matrix}$ erheblich verbessert. Hierin bedeuten X, X_1 u. X_2 Halogenatome u.

R_1 , R_2 u. R_3 gesätt. oder ungesätt. aliphatic, aromatisch, carbocycl. oder heterocycl. Gruppen. Man setzt der streichfertigen Farbe z. B. 0,5 Methylchlorstearat, 2,5% Äthylchlorcaproat, Amylchlorlactat, Äthylbrommalonat oder Äthylchlorcinnamat zu. Es können ferner verwendet werden halogeniertes Propyllaurat, Äthylacrylat, Butylacetylricinoleat, Phenylacetat, Benzylstearat, Propylphenylthoat, Butylsuccinat, Diäthylphthalat u. Dibutylphthalat. (A. P. 2 427 082 vom 29/6. 1942, ausg. 9/9. 1947.) KALIX. 7097

* **Interchemical Corp.**, übert. von: L²szl5 Auer, *Füllstoffe*. Erdalkali-, Zn-, Mg- u. Al-Salze von Additionsprodd. des Maleinsäureanhydrids an Naturharze eignen sich als Füllstoffe für Nitrocellulose, Harze u. Überzüge. Sie sind unlösl. in dem Träger, unempfindlich gegen Hydrolyse u. verursachen kein Rissigwerden der Filme. Zweckmäßig überzieht man sie vor dem Gebrauch mit einer filmbildenden M., die in W. lösl., in organ. Lösungsmitteln aber unlösl. ist, z. B. mit Methylcellulose, Dextrin oder Casein. (A. P. 2 418 450, ausg. 8/4. 1947.) NOUVEL. 7097

Chemical Developments Corp., Dayton, übert. von: Harry A. Toulmin jr., Oakwood, O., V. St. A., *Pigmentierte Gelmasse*. Man mischt 1—15 (Teile) eines hydrophilen Koll., wie Stärke, mit 100 A. u. 2—10 fein verteiltem Pigment oder Farbstoff, der in Öl, W. u. dem Koll. unlösl. ist, trocknet das mit dem Pigment überzogene u. binnen 1Stde. abgesetzte Koll., mischt es mit einer Öl-Wasser-Emulsion, wobei das Koll. quillt

u. das Pigment in der Mischung dispergiert wird, u. entfernt das W. durch Erhitzen oder Auspressen. Das entstandene Prod. ist ein homogenes ölhaltiges Gel, in dem das Pigment gleichmäßig verteilt ist u. gegen das Bindungs- oder Absorptionsvermögen des Koll. einen hohen Grad von Stabilität aufweist. (A. P. 2 428 896 vom 9/3. 1945, ausg. 14/10. 1947.)
NOUVEL. 7097

E. I. du Pont de Nemours & Co., V. St. A., Herstellung von Fixiermassen für Überzugsschichten. Man bringt, z. B. beim Auflackieren von Automobilen, als Zwischenschicht in einem Mehrschichtenverf. dann, wenn die untere, alte Schicht einen löslichen Farbstoff enthält, zunächst eine organ. M. auf, deren wesentlicher Bestandteil Aktivkohle (Pflanzenkohle) in solcher Menge ist, daß der alte Farbstoff in die neue Farbschicht (Schlußschicht) nicht durchschlagen kann. — Z. B. werden 8,3 (Teile) Aktivkohle mit 5 Trikresylphosphat, 5 geblasenem Leinöl, 3 Äthylacetat, 8,3 Bzn. (I) vom Kp. 95—135°, 1,4 Butylalkohol u. 1,1 A. 48 Stdn. vermahlen, mit 1,8 Bzn. vom Kp. 88 bis 131°, 3,5 I, 11 Methyläthylketon, 2,6 Isobutylacetat, 10,7 Nitrocellulose u. 6,5 A. vermischt u. zuletzt mit 14,6 Schellack u. 17,2 A. versetzt. Die M. gibt, auch in verd. Zustand, eine gutdeckende Schicht, die rote Farbe aus dem alten Anstrich in eine neue TiO₂-Cellulosenitratschlußschicht nicht durchschlagen läßt. — Weitere Beispiele. (F. P. 928 696 vom 7/3. 1946, ausg. 4/12. 1947.)
DONLE. 7097

* **Société des Usines chimiques Rhône-Poulenc, 2.6-Epoxy-1-hexanol.** Durch Hydrierung von 2.6-Epoxy-5-hexen-1-ol in Ggw. von Ni oder Co erhält man 2.6-Epoxy-1-hexanol (Kp.₇₆₀ 184—186°, D.^{24,5}₂₅ = 1,026, n_D^{24,5} = 1,4565). Lösungsm. für Vinylharze, z. B. zur Verwendung in plast. MM. u. Lacken. (E. P. 595 379, ausg. 3/12. 1947.)
NOUVEL. 7101

E. I. du Pont de Nemours & Co., V. St. A., Überzugsmassen auf Grundlage von Cellulosederivaten, besonders Cellulosenitrat, gek. durch die Verwendung eines Fe-Oxydhydrat-Pigments von einem unterhalb 100 m μ u. z. B. bei 30 m μ liegenden durchschnittlichen Teilchendurchmesser u. einem Deckvermögen von ca. 0,61 m²/l bei einer 7%ig. Konz. des Pigments. — Herst. des Pigments: Man erwärmt 295 g FeCl₃·6 H₂O mit 100 g Na₂SO₄ in 10 Liter W. auf 21°, rührt in 15 Min. 240 g Na₂CO₃, gelöst in 5 Liter W., bis zum pH 7,2 ein, wäscht nach weiteren 15 Min. das gefällte Fe-Oxydhydrat mit 10 Liter Wasser. — Verwendung für braune u. schwarze, auch für metallpulverhaltige Autolacke usw. (F. P. 923 004 vom 28/2. 1946, ausg. 25/6. 1947.)
DONLE. 7117

* **Imperial Chemical Industries Ltd. und Bernard J. Balfe, Verbesserung von Überzugsmassen aus Celluloseestern.** Aus Celluloseacetobutyrat u. einem durch organ. Diisocyanate modifizierten Polyester oder Polyesteramid werden Firnisse hergestellt, die raschtrocknende, zähe u. nichtklebende Filme liefern. Diese sind gegen Öl, Petroleum u. W. widerstandsfähig u. bleiben bei Temp. zwischen -20° u. 150° geschmeidig. (E. P. 587 515, ausg. 29/4. 1947.)
NOUVEL. 7117

International Standard Electric Corp. (Erfinder: Bernard H. Kress), V. St. A., Herstellung eines neuen dimeren α -Methyl-p-methylstyrols in fester Form. Man erhitzt monomeres α -Methyl-p-methylstyrol mit einem Katalysator, wie aktivierter Fullererde oder Floridin, auf ca. 200° oder das bekannte fl. Dimere in Ggw. der gleichen Katalysatoren auf ca. 200—250°, filtriert das Prod. nach dem Abklingen der stark exotherm. Rk., verfestigt es durch Abkühlen zu einer kristallinen M. u. reinigt diese durch Dest. oder Umkristallisation. Das Prod. hat die Formel C₂₀H₂₄, ein Mol.-Gew. von 264 u. einen F. von 40—41° u. ist in vielen organ. Fl., bes. in Methanol, leicht löslich. — Verwendung in Überzugsmassen u. dgl. (F. P. 923 724 vom 11/3. 1946, ausg. 16/7. 1947. A. Prior. 13/3. 1945.)
DONLE. 7117

XIb. Polyplaste (Kunstharze. Plastische Massen).

J. T. Clarke und E. R. Blout, Die Natur der Carbonylgruppen im Polyvinylalkohol. Aus Viscositätsmessungen wird abgeleitet, daß Polyvinylalkohol 0,4 Mol.-% CO-Gruppen in der Kette enthält. Aus den Ergebnissen von spektrophotometr. Unters. wird ferner geschlossen, daß die CO-Gruppen in Ketoform vorliegen u. unregelmäßig über die Kette verteilt sind. (Mod. Plastics 24, 164. Jan. 1947.)
KALIX. 7172

Von der Horst, Mesamoll als Weichmacher für Polyvinylchlorid. Sulfonylchloride geben mit Phenolen Sulfonsäureester nach der Gleichung Alkyl·SO₂Cl + Aryl·OH = Alkyl·SO₂·O·Aryl + HCl. Ausgangsprod. für die Herst. der Ester ist das Gemisch der aliphat. KW-stoffe aus der katalyt. Hydrierung von CO nach FISCHER („Kogasin II“, Kp. 230—330°). Es wird durch Hydrierung gereinigt, wobei ein Gemisch aus hauptsächlich geradkettigen KW-stoffen mit etwa 15 C-Atomen entsteht („Mesasin“). Die anschließende Chlorsulfonierung ergibt als Hauptmenge C₁₅H₃₁SO₂Cl, Mesamoll,

wobei die Stellung der SO₂-Gruppe noch ungeklärt ist. Die Esterifizierung wird in alkal. Umgebung mit Na-Phenolaten oder Phenolen + NH₃-Gas ausgeführt. Niedrigmol. Sulfonylchloride reagieren auch ohne Alkali; in Ggw. von ZnCl₂ kann man z. B. herstellen: *Phenylpropansulfonat*, Kp.₂₀ 186°; *Phenylpropandisulfonat*, F. 91°; u. *Resorcinylnoprandisulfonat*. Bei der Chlorsulfonierung sollen möglichst wenig *Disulfonylchloride* entstehen, um die Kälte- u. Wasserbeständigkeit des Endprod. zu erhöhen. Die letztere wird durch Zusatz von 0,2% niedrigmol. flüchtigen organ. Aminen oder Hydroxylamin weiter verbessert. Ein nur schwach chlorsulfoniertes Mepasin mit nur 10,5% hydrolysierbarem Cl gibt eine niedrige Viscosität (30—35°E.), wie sie für die Anwendung von Mesamoll als Imprägnierungsmittel nötig ist. Die Gelatinierungsfähigkeit nimmt mit geringer werdender Länge der Kette der Sulfonylgruppe zu. Mesamoll ist unschädlich für die Haut u. für Nahrungsmittel bei Ggw. im Verpackungsmaterial u. bildet einen vollwertigen Ersatz für Trikesylphosphat (Ersparung von Phosphorsäure). *Mesamoll I* ist ein Veresterungsprod. von *Mersol D* u. enthält 10—11% hydrolysierbares Cl. *Mesamoll H* ist halbchlorsulfoniertes *Mersol H* mit 6% hydrolysierbarem Cl; *Mesamoll HB*, ein Gemisch aus 1 Teil Mesamoll H u. 1 Teil Hydrierungsprod. von Braunkohle, ein Arylester, wird zur Herst. von Schuhsohlen verwendet. Als Analoga zu Mesamoll werden auch Alkylsulfonsäureester aus *Mersol H*, NH₃ u. dem entsprechenden Alkohol hergestellt. Mit höhermol. Alkoholen entstehen dabei als Hauptprod. Ester u. nur sehr wenig Sulfonamide. Prakt. werden hierzu die *Synol*-n. *Oxoalkohole* der Isobutanolsynth. verwendet, die Weichmacher von außergewöhnlicher Kältebeständigkeit liefern, wenn geradkettige Alkohole verwendet werden. Für diesen Fall geht man von Alkoholen aus geackten u. polymeren Olefinen aus, sonst von Oxoalkoholen aus Isooctylen u. polymeren Benzinen. Diese Sulfonsäureester werden meist gemischt mit Mesamoll prakt. verwendet. Man gewinnt aus 100 kg C₂-Oxoalkoholen nur 145 kg Phthalsäureester, jedoch 600 kg der genannten Sulfonsäureester. (Mod. Plastics 24. 154—56. 192. 194. März 1947. — Kunststoffe 37. 153—54. Juli 1947. Merseburg, Ammoniakwerk.)

KALIX. 7172

G. M. Kline, *Deutsche Herstellungsverfahren für Polyvinyläther*. Die als Ausgangsprod. benutzten monomeren Vinyläther werden nach dem kontinuierlichen Verf. von REPE aus Acetylen u. den entsprechenden Alkoholen unter Druck bei 160—175° mit KOH als Katalysator hergestellt (Diagramm der Fabrikationsanlage.) Hierbei werden für die Herst. des Methyläthers stündlich 700 kg Methanol, 25 kg KOH (als 25%ig. Lsg.) u. 140 m³ C₂H₂ (mit 45% N₂ verd.) bei 20—22 at verbraucht, für den Äthyläther 800 kg A., 20 kg KOH u. 200 m³ C₂H₂ bei 18—20 at u. für den Isobutyläther 900 kg Isobutylalkohol, 15 kg KOH u. 240 m³ C₂H₂ bei 4—5 at. Das Reaktionsgemisch wird durch verschied. Destillationen getrennt. Die Ausbeuten für die drei Äther betragen in bezug auf C₂H₂: 95, 92, 95%, in bezug auf den Alkohol 90, 92, 95%. In Oppau wird der Vinylisobutyläther nach einem nichtkontinuierlichen Verf. durch Durchleiten von C₂H₂ durch ein Gemisch aus 95% Isobutylalkohol u. 5% Na-Isobutylat bei 120° u. 20 at in Chargen von 1600 kg in 8 Stdn. dargestellt. Die Polymerisation erfolgt in Ludwigshafen nach einem nichtkontinuierlichen Verf., indem zu dem auf 0° abgekühlten monomeren Vinyläther eine 1,5%ig. Lsg. von BF₃ in Dioxan (1,5 Liter auf 1 m³ Äther) u. 2 Mol W. zugetropft werden. Dann wird 5—8 Stdn. auf 80—100° erhitzt u. schließlich destilliert. In Oppau wird die Polymerisation kontinuierlich ausgeführt, indem auf —50 bis —60° abgekühlte Lsgg. des monomeren Äthers u. des Katalysators (BF₃ in Propan) gemischt werden. Die Polymerisation verläuft dabei 100%ig. Die Polymerisationsprodd. werden als Grundstoffe für Lacke, als Klebstoffe u. zum Imprägnieren von Papier u. Textilien benutzt. — Außerdem werden in analoger Weise noch in geringeren Mengen hergestellt: der *Vinyloctadecyläther*, F. 52°, u. der *Vinyl-β-naphthyläther Igevin Z* genannt. Ein Copolymer aus 60% β-Dekalol u. 40% Isobutyläther wird als *Igevin ZI* bezeichnet. (Mod. Plastics 24. 159—60. 188. 190. 192. Jan. 1947.)

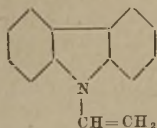
KALIX. 7172

D. D. Reynolds und W. O. Kenyon, *Herstellung von Polyvinylamin*. *Vinylphthalimid* wird zusammen mit *Hydrazin* polymerisiert, wobei wahrscheinlich ein *Hydrazinsalz* von *Polyvinylamin* entsteht. Dieses gibt mit Essigsäureanhydrid das *Polyvinylacetamid* u. mit Halogenwasserstoffen die entsprechenden *Polyvinylaminhalogenide*, aus denen man mit Alkalihydroxyden das freie Polyvinylamin erhalten kann. Es ist eine so starke Base, daß sie mit Carbonsäuren Salze bildet. (Mod. Plastics 24. 150. Aug. 1947.)

KALIX. 7172

W. M. Shine, *Polyvinylcarbazolharz* wird durch UV- oder Wärmepolymerisation des Additionsprod. aus Acetylen u. Carbazol hergestellt u. bildet unter dem Namen *Polectron* ein sehr gutes elektr. Isoliermaterial, bes. als Ersatz für Glimmer, z. B. in

Rundfunk-Kondensatoren. Sein einziger Nachteil besteht in der Verursachung starker Dermatitis, so daß Berührungen u. Einatmung der Dämpfe vermieden werden müssen. Bei der Polymerisation tritt ein Schwund von etwa 8% des Vol. ein, so daß es in vielen Fällen zweckmäßig ist, poröses Material mit einer Lsg. der monomeren Verb. (I) in A., Methanol, Pentan, Cyclohexan, Tetralin, CHCl_3 , CCl_4 , $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}$, Aceton oder Methylendichlorid zu tränken u. die Polymerisation zusammen mit dem Trägermaterial durch 5—70std. Erhitzen auf 150—110° (je nach der Temp.-Empfindlichkeit des Trägers) auszuführen. Die Herst. von Gegenständen aus reinem Polacron erfolgt durch Pressen unter gleichzeitiger Erhitzung in Formen z. B. 10 Min. bei 200—225° mit 1000 bis 4000 lbs./sq. in. Das Polymerisationsprod., F. 61—65°, ist etwas brüchig u. erfordert



für die meisten Zwecke Zusatz von Weichmachern wie z. B. Diphenyl-, Terphenyl-, Phenanthren- u. Amylnaphthalinderivaten. Es ist unlöslich in fl. Paraffin-KW-stoffen, verd. Säuren u. Alkalien, lösl. in konz. Mineralsäuren, arom. u. halogenierten Paraffin-KW-stoffen. (Mod. Plastics 25. 130—32. 216. 218. 220. Sept. 1947. New York City, General Anilin Film Corp.) KALIX. 7172

G. M. Kline, J. H. Rooney, J. W. C. Crawford, T. Love und F. J. Curtis, *Die deutsche Kunstharzindustrie*. I. Mitt. *Polyacrylsäureprodukte*. *Methylacrylat* wird in kontinuierlichem Verf. aus Methanol, Äthylencyanhydrin u. H_2SO_4 bei 148—150° hergestellt (Beschreibung u. Zeichnung der Apparatur). Aus dem Reaktionsgemisch, das als Nebenprodukt geringe Mengen von Formaldehyd u. Dimethyläther enthält, wird in einem Cu-Dephlegmator bei 78° W., H_2SO_4 u. Cyanhydrin abgetrennt; das Destillat, das 80% Methylacrylat, ferner Methanol u. Dimethyläther enthält, wird noch mehrfach ausgewaschen u. destilliert, Ausbeute: 75% Acrylat (bezogen auf Cyanhydrin). — *Äthylacrylat* wird in genau der gleichen Weise wie Methylacrylat hergestellt, jedoch mit A. (statt Methanol) als Ausgangsprod., die Reinigung muß aber gegenüber der von Methylacrylat etwas modifiziert werden, Ausbeute 75—80%. — Die Darst. von *Acrylsäure* erfolgt nach einem kontinuierlichen Verf. aus Cyanhydrin u. 110 78%ig. H_2SO_4 in einem schräggestellten Bleirohr bei 175°. Durch Einleiten von Dampf dest. man die Säure oben ab, während am unteren Ende ein pastenartiger Rückstand aus Ammonsulfat, W. u. Spuren von Acrylsäure verbleibt. Die Herst. einer Säure von höherer Konz. auf diesem Wege ist möglich, aber unprakt. wegen zu starker Polymerisation. — *Butylacrylat* wird aus 2000 Liter 50%ig. Acrylsäure, 1430 Liter Butanol, 2 Liter 78%ig. H_2SO_4 u. 500 g Hydrochinon bei 115° hergestellt. Beschreibung u. Zeichnung der Apparatur. Die Trennung des Reaktionsgemisches erfolgt ähnlich wie bei der Darst. von Methylacrylat: Ausbeute 85—88% (berechnet auf Acrylsäure). — Die Herst. der Polymeren erfolgt entweder durch Emulsions- oder als Lösungspolymerisation. Beim erstgenannten Verf. wird die Säure in einem heizbaren Kessel in W. emulgiert, mit NaOH neutralisiert, 20% der anderen monomeren Verb. zugesetzt, der pH-Wert auf 7—8 eingestellt u. bei 70—80° $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stde. gerührt. Dann werden alle 20 Stdn. weitere 20% der übrigen Monomeren zugegeben. Als Katalysatoren werden 0,05% $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ u. 0,5% 30%ig. H_2O_2 benutzt. Die Polymerisation wird ausführlich am Beispiel von „*Acronal II D* verdichtbar“ beschrieben. — Die Polymerisation in Lsg. wird im Prinzip genau so wie die in Emulsion ausgeführt. Als Lösungsm. verwendet man Bzn., Bzl., Toluol, Äthylacetat usw., als Katalysator 0,1—0,5% Benzoylperoxyd (bezogen auf die monomeren Verb.), Mischpolymerisate mit Acrylsäure können wegen der Neigung zu Umesterungen nicht in Lsg. ausgeführt werden. Feste Acrylesterpolymerisate können nicht durch die sogenannte „Blockpolymerisation“ gewonnen werden, da die Rkk. exotherm sind u. zu heftig verlaufen. Sie werden deshalb aus Dispersionen in Elektrolyten wie MgCl_2 oder Ameisensäure, Ausflockung, Filtrieren u. Pressen gewonnen. (Mod. Plastics 24. 147—48. 230. 232. 234. 236. Aug. 1947.) KALIX. 7172

* **British Thomson-Houston Co. Ltd.**, *Haltbare Vinylharze*. Polymere oder Copolymere von *Vinylhalogeniden* werden durch Zusatz von 0,5—5% einer Verb. der Formel $\text{R}\cdot\text{COO}\cdot\text{Pb}\cdot\text{O}\cdot\text{Ar}$ (R = aliph. Rest von mindestens 9 C-Atomen, Ar = Phenyl, Toluyl oder Xylyl) gegen Hitze u. Licht haltbar gemacht. Z. B. erhitzt man 23,35 g Stearinsäure mit 19,15 g PbO u. 8,05 g Phenol $2\frac{1}{2}$ Stdn. auf 140—150°. Es entsteht *Phenoxybleistearat*, das aus Bzl. oder Toluol umkryst. u. zu dem oben angegebenen Zweck verwendet wird. (E. P. 587 444, aug. 25/4. 1947.) NOUVEL. 7173

* **Distillers Co. Ltd.**, übert. von: **Johann J. P. Staudinger** und **Cyril A. Brighton**, *Kunstharze*. *Vinylhalogenide* u./oder *Vinylidenhalogenide* werden in Ggw. von 0,1 bis 25% der Oxyde von Styrol, Inden oder ihrer Kernsubstitutionsprod., wie p-Methyl-

styroloxyd, polymerisiert. Man erhält Harze, die in nichtplastiziertem Zustande verbesserten Fluß, erhöhte Hitzebeständigkeit u. verminderte Zerbrechlichkeit aufweisen. (E. P. 586 715, ausg. 28/3. 1947.) NOUVEL 7173

* **Wingfoot Corp.**, *Stabilisieren von Vinylhalogenidpolymeren und -mischpolymeren.* Polymere von Vinylhalogeniden oder Mischpolymere aus mindestens 10%, zweckmäßig aus über 50% Vinylhalogenid u. einem oder mehreren anderen Monomeren werden gegen Verfärbungen beim Erhitzen dadurch haltbar gemacht, daß ihnen 0,2—10% *Amino-guanidin* oder dessen Salze (Hydrochlorid, Nitrat, Sulfat, Bicarbonat oder Acetat) einverleibt werden. (E. P. 576 293, ausg. 27/3. 1947.) NOUVEL 7173

Wingfoot Corp., V. St. A. (Erfinder: **Fred Ward Cox, James Mayrant Wallace jr.** und **Winfield Scott**), *Stabilisieren von Vinylharzen*, wie *Polyvinylhalogenid, Polyvinylidenhalogenid* oder *Vinylhalogenidmischpolymerisate*, mit *Maleaten* oder *Fumaraten* durch Zusatz von 0,2—10% eines Zn-Salzes einer Fettsäure oder anderer Zn-Salze, z. B. Zn-Acetat, -Propionat, -Laurat, -Stearat, -Crotonat, -Butyrat, -Valeriat, -Oleat, -Myristat, -Palmitat, -Maleat, -Citrat, ferner Zn-Phthalat, -Äthylaminolaurat, -Thio-phenolat, -Thiokresolat, -Diäthylthiocarbamat, -Aminodithiocarbamat. Das stabilisierte Harz verfärbt sich nicht beim Erhitzen oder die Verfärbung wird verzögert (z. B. um 1/2 Stde. bei 175°). (F. P. 917 830 vom 14/11. 1945, ausg. 22/1. 1947. A. Prior. 11/8. 1943.) PANKOW 7173

* **Imperial Chemical Industries Ltd.**, *Mischpolymere des Vinylfluorids.* Man copolymerisiert *Vinylfluorid* mit *Vinylestern* von organ. Monocarbonsäuren von I bis 4 C-Atomen bei 80° unter 350 at Druck in Ggw. eines Peroxydkatalysators, löst die gebildeten Copolymerisate in einer Mischung von Alkoholen u. aromat. KW-stoffen u. behandelt die Lsgg. mit alkal. oder sauren Hydrolysierungskatalysatoren. Das Molverhältnis zwischen Vinylfluorid u. Vinylester soll 1:3—4:1 betragen. Andernfalls werden die Endprodd. zu empfindlich gegen W. oder zu wenig löslich. Die entstandenen hydrolysierten *Mischpolymerisate* sind zäh u. gegen W. widerstandsfähig. Diese Eig. kann durch Erhitzen mit Diisocyanaten, CH₂O, N-Methylolverb. oder andern Mitteln, die Querbindungen verursachen, gesteigert werden. Die Prodd. lassen sich im geschmolzenen oder gelösten Zustand verspinnen. Verwendung zur Herst. von Garn, Borsten, Bürsten, Kunstärmen, Folien zum Einwickeln, photograph. Filmen, Leder- u. Kautschukersatz, elektr. Isolierungen, Sicherheitsglas sowie Überzügen auf Papier oder Textilstoffen. (E. P. 592 113, ausg. 8/9. 1947.) NOUVEL 7173

* **Soc. An. des Manufactures des Glaces et Produits chimiques de Saint-Gobain, Chauny et Cirey**, übers. von: **Jean Delorme** und **René Bluma**, *Lösungsmittel und Weichmacher für Polyvinylchloridharze.* *Polyvinylchlorid* wird durch Benzaldehyd bei Raumtemp. dispergiert. Es entsteht eine viscos. Lsg., die bei Erhöhung der Temp. fl. wird, auch bei hohen Konz. (25%) haltbar ist u. ihre Leichtflüssigkeit beibehält. Verwendung zur Herst. von Lacken, Klebmitteln u. Filmen. (E. P. 588 888, ausg. 5/6. 1947.) NOUVEL 7173

* **Distillers Co. Ltd.**, übers. von: **Johann J. P. Staudinger** und **Donald Faulkner**, *Vinylidenchloridcopolymerisate.* Wss. Emulsionen von *Vinylidenchlorid, Isobuten* u. einer dritten Komponente, die aus *Acrylsäure-, α-substituierten Acrylsäurederiv., Acrylonitril, Vinylestern* oder *Alkylvinylketonen* besteht, werden in Ggw. eines Peroxydkatalysators u. eines Aktivators (Na₂SO₃) durch Erhitzen u. Bestrahlen copolymerisiert. Die Menge des Isobutens u. der dritten Komponente soll 30% von der Gesamtmenge nicht übersteigen, u. die Menge des Isobutens soll mindestens 10% von der dritten Komponente betragen. Die *Copolymerisate* können bei 150° unter 3,5 at Druck gehärtet werden. Sie besitzen einen verhältnismäßig hohen η-Wert, verbesserte mechan. Eig. u. gesteigerte Verträglichkeit mit Weichmachungsmitteln. (E. P. 591 863, ausg. 1/9. 1947.) NOUVEL 7173

* **Mo och Domsjö Aktiebolag**, übers. von: **S. B. H. Johanson**, *Mischpolymerisation von Vinylidenchlorid und Vinylestern* niedriger aliphat. Carbonsäuren in Ggw. von W. u. einem nicht polymerisierbaren organ. Lösungsm., das mit W. nicht mischbar, mit den Monomeren aber mischbar ist. Man polymerisiert z. B. Vinylidenchlorid u. *Vinylacetat* in Ggw. von W. u. Äthylendichlorid oder Bzl. unter Verwendung von Benzoylperoxyd als Katalysator. (Schwed. P. 118 894, ausg. 27/5. 1947.) PANKOW 7173

* **Imperial Chemical Industries Ltd.**, *Polyvinylalkoholabkömmlinge.* Man verestert *Polyvinylalkohol* oder dessen Deriv. mit *Mercaptoessigsäure*. Es entstehen Prodd., die unter dem Einfl. von Luft sehr dehnbar, in sd. W. unlös. Filme liefern. (E. P. 588 504, ausg. 27/5. 1947.) NOUVEL 7173

E. I. du Pont de Nemours & Co., V. St. A., übers. von: **Jesse Oris White**, *Polymerisieren von Vinylacetat* in W. mit Peroxyd, bes. H₂O₂, als Katalysator unter Zusatz von

Alkali bis zu einem pH von 3,8—4,9 u. 0,05—0,25 Gew.-% (des Monomeren) einer Stärke oder Methylstärke bestimmter Viscosität als Körnungsmittel. Die Stärke soll in bis zu 1%ig. Lsg. eine Mindestviscosität von 10 mP nach $\frac{1}{4}$ std. Erhitzen auf 67—70° (Temp.-Spanne, in der die Polyvinylacetatkörner die größte Klebneigung aufweisen) u. auch noch nach 2std. Erhitzen aufweisen. Die Viscosität wird in einem Spezialviscosimeter gemessen. — Man erwärmt 100 (Gew.-Teile) Vinylacetat auf 50°, gibt 0,35 Kartoffelstärke, deren 0,34%ig. Lsg. in 15 Min. 15,5 mP u. in 120 Min. 21,5 mP ergibt, u. 0,13 NaHCO₃ zu u. zu dieser Paste 131 80° warmes W. u. 0,23 H₂O₂ als 27,56 gew.-%ig. Lösung. Man erhitzt unter Rühren am Rückfluß. Wenn die Temp. nach ca. 52 Min. 92° erreicht hat, ist die Rk. beendet. Will man das Polymere von anhaftender Stärke befreien, so kocht man mit etwas Sorbitanmonopalmitat. (F. P. 918 954 vom 14/11. 1945, ausg. 24/2. 1947. A. Prior. 13/7. 1943.) PANKOW. 7173

Monsanto Chemical Co., St. Louis, Mo., übert. von: Max O. Debacher, Springfield, Mass., V. St. A., Herstellung von Polyvinylacetalharzen. Zur Gewinnung von wärmehärtenden Harzen verwendet man als Ausgangsprod. Polyvinylacetalharze, partielle Ester von mehrwertigen, ungesätt. Alkoholen u. Reaktionsprod. aus Aldehyden u. Verbb., die damit Aminoplaste bilden. Die verwendeten Ester sind vorzugsweise Monoglycerinester von ungesätt. aliph. Carbonsäuren mit 10—20, vorzugsweise mit 17 bis 19 C-Atomen. Die benutzten Polyvinylacetalharze sind solche, die aus gesätt. aliph. Aldehyden mit weniger als 6 C-Atomen, z. B. Butyraldehyd durch so starke Polymerisation mit hydrolysierten Polyvinylestern gewonnen worden sind, daß die 1 mol. Lsg. in Bzl. bei 20° eine Viscosität von 5—75 cP hat; sie sollen außerdem noch 30—50% Estergruppen u. 5—25% OH-Gruppen besitzen. Die weiterhin verwendeten Reaktionsprod. von Aldehyden sind solche mit alkylierten, arylierten u. Oxyphenolen, z. B. mit p-tert.-Amylphenol, Phenylphenol, o- u. p-Kresol, Resorcin, Hydrochinon, Pyrogallol, Brenzcatechin usw., ferner Reaktionsprod. mit aminoplastbildenden Verbb., wie substituierte u. unsubstituierte Melamine, deaminierte Melamine wie Ammelid u. andere 1.3.5-Triazine, wie 2.4.6-Triäthyl- u. Triphenyltriamino-, 2.4.6-Trihydrazino-, 2-Chlor-4.6-diamino-, 2-Phenyl-4-amino-6-oxo- u. 6-Methyl-2.4-diamino-1.3.5-triazin. Außerdem sind dazu geeignet Reaktionsprod. von Aldehyden mit substituierten Harnstoffen, Proteinen wie Casein, arom. Aminen, Sulfonamiden, Polyamiden, Kreatinin u. Guanolin. Die Kondensation der 3 Reaktionskomponenten kann nach irgendeinem bekannten Verf. ausgeführt werden. Man verwendet dazu 45—150 Teile partielle Ester auf 100 Teile Polyvinylacetalharz u. 4—30% des Gewichts des letzteren an Aldehydreaktionsprod., z. B. 100 (Teile) Polyvinyl-Butyraldehydacetat-Harz, 45 Monoglycerinester von dehydrierten Ricinusölsäuren, 45 Glycerylmonostearat, 5 Phenolharz, 25 ZnO u. 100 Füllstoffe. Die Reaktionsprod. zeichnen sich durch hohe Elastizität aus. (A. P. 2 433 098 vom 25/2. 1944, ausg. 23/12. 1947.) KALIX. 7173

Imperial Chemical Industries Ltd. und Bernard James Balfe, England, Herstellung harzartiger Massen, dad. gek., daß man einem Polyvinylacetalharz einen harzartigen Ester aus einem mehrwertigen Alkohol u. einer gesätt., aliph. Säure mit 4—10 C-Atomen zusetzt. Die MM. können unter Mitwrkg. eines Quellungsmittels, wie Cyclohexanol, hergestellt werden u. eignen sich für die Fabrikation von ölfesten u. für KW-stoff-Dämpfe undurchlässigen Erzeugnissen (ein- oder mehrschichtigen Prod. aus Geweben; Behältern für fl. Treibstoffe), von Leimen, Folien, Schläuchen usw. Das Gewichtsverhältnis zwischen Vinyl- u. Alkydkomponente soll ca. zwischen 3:1 u. 1:3 liegen. Zusätze an anderen Stoffen, z. B. Cellulosederivv., Harzen, Weichmachern, Pigmenten, Füllmitteln, Farbstoffen, sind möglich. Die Acetale werden durch partielle oder völlige Hydrolyse von Vinylacetat oder dgl. u. partielle oder völlige Kondensation mit einem Aldehyd gewonnen. — Beispiele: 2 (Gew.-Teile) eines Polyvinylformals „Formvar“ (I), 2 Glycerinadipinsäurekondensat u. 1 Glycerindiacetat werden homogenisiert, die M. auf Baumwolle einseitig aufgetragen u. zwei Bahnen der so behandelten Ware durch Zusammenpressen der mit dem Überzug versehenen Seiten zu einem biegsamen, für fl. KW-stoffe undurchlässigen Dreischichtenmaterial vereinigt. — Aus gleichen Gewichtsteilen I, Diäthylenglykolebacinat u. Trichloräthylphosphat eine Überzugsm. für elektr. Kabel usw. (F. P. 920 691 vom 25/1. 1946, ausg. 15/4. 1947. E. Prior. 19/2. 1943 u. 4/2. 1944.) DONLE. 7173

* E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: Lloyd L. Leach, Behälter aus Polyvinylacetal, in dem 12—55% der OH-Gruppen mit einem Aldehyd mit 1—6 C substituiert sind. Der Behälter ist für Gase u. Fl. höchst undurchlässig, zäh, fest, biegsam, thermoplast. für maschinelle Bearbeitung, gegen Sonnenlicht unempfindlich u. dient für die Lagerung u. Verschiffung von Waren wie gemahlenem u. geröstetem Kaffee. (A. P. 2 430 065, ausg. 4/11. 1947.) PANKOW. 7173

* Walter N. Haworth, Hilda Daniels und Leslie F. Wiggins, *Harze aus Estern von Acryl- und Methacrylsäuren*. Anhydroderiv. sechswertiger Alkohole oder andere Deriv. sechswertiger Alkohole verestert man in NaOH-Lsg. mit den Säurechloriden oder in Pyridin (a) mit den Anhydriden von Acryl- u. Methacrylsäure. So erhält man: 1.6-Dimethacrylyldimethylenesorbit, F. 90°, $[\alpha]_D = 93^\circ$ (CHCl₃), aus 1 (Teil) 2.3.4.5-Dimethylenesorbit in 20 5nNaOH-Lsg. u. 1,2 CH₂:C(CH₃)COCl (I); 1.6-Dimethacrylyldimethylenmannit (II), F. 85°, $[\alpha]_D = 88,65^\circ$ (CHCl₃), aus 2.3.4.5-Dimethylenmannit (III); 2.5-Dimethacrylyldianhydromannit, F. 67°, $[\alpha]_D = 170,6^\circ$ (CHCl₃), aus überschüssigem I u. 1.4.3.6-Dianhydromannit; 2.5-Dimethacrylyldianhydro-sorbit, aus 1.4.3.6-Dianhydro-sorbit (IV). Aus 2 Methacrylsäureanhydrid (V) u. 1 2.3.4.5-Dibenzylidensorbit in 20 a erhält man 1.6-Dimethacrylyldibenzylidensorbit, F. 135°. In ähnlicher Weise kann aus 1 3.4-Monoacetonmannit u. 6 V Tetramethacrylyl-3.4-monoacetonmannit erhalten werden. 1 CH₂:CHCOCl in 10 5nNaOH-Lsg. ergibt mit 1 III 1.6-Diacrylyl-2.3.4.5-dimethylenmannit, F. 86°, $[\alpha]_D = 89,8^\circ$ (CHCl₃). In ähnlicher Weise erhält man aus 1 IV u. 1,4 CH₂:CHCOCl 1.4.3.6-Dianhydro-2.5-diacrylylsorbit, F. 57°, $[\alpha]_D = 130,9^\circ$ (CHCl₃). Die Verb. können acetyliert werden. So erhält man aus II in (CH₃CO)₂O, CH₃COOH u. H₂SO₄ 1.6-Dimethylacrylyltetraacetylhexit. Alle so erhaltenen Verb. können polymerisiert werden. (E. P. 586 141, ausg. 7/3. 1947.) ROICK. 7173

* Portland Plastics Ltd., übert. von: Sidney Q. Leader und James J. Gordon, *Für Röntgenstrahlen undurchlässige Kunstharze wie Methylmethacrylat-, Styrol-, Diallylphthalatpolymere u. Harnstoff-HCHO-Harze*. Man versetzt sie mit geringen Mengen (2—15%) Brom-KW-stoffen wie Vinylbromid, Äthylendibromid, Acetylpentabromid. (E. P. 589 701, ausg. 27/6. 1947.) PANKOW. 7173

* Pittsburgh Plate Glass Co., *Gemischte ungesättigte Ester von Polycarbonsäuren* erhält man durch Umsetzen eines Teilesters eines mindestens 3 C-Atome enthaltenden ungesätt. Alkohols u. einer Polycarbonsäure mit C₂H₄ in Ggw. eines Katalysators, der aus einem Gemisch einer Hg-Verb. mit BF₃ u. HF besteht. Die Herst. der folgenden Ester ist beschrieben: *Vinylallylsuccinat*, Kp.₁₂ 110—113, D.²⁰ = 1,067, n_D²⁶ = 1,447; *Vinylallyladipat*, Kp.₂ 98—99°, D.²⁴ = 1,031, n_D²³ = 1,452; *Vinylallyloxalat* u. *Vinylallylfumarat*. Die Ester dienen zur Herst. von transparenten Polymeren. (E. P. 595 061, ausg. 26/11. 1947.) ROICK. 7173

* American Cyanamid Co., übert. von: Edward L. Kropa, *Copolymere von Dimethylstyrol*. Dimethylstyrol, bei dem sich beide Methylgruppen im arom. Kern befinden, wird mit anderen polymerisierbaren Verb. polymerisiert. Die entstandenen Copolymerisate werden zu Schichten oder Fasern geformt, die hohe Dehnbarkeit besitzen. Verwendung als Überzüge für Papier, Gewebe u. Leder sowie zur Herst. klarer u. durchsichtiger Gegenstände. (E. P. 593 519, ausg. 20/10. 1947.) NOUVEL. 7173

* Canadian Industries Ltd., *Polymerisation von 4-Vinylcyclohexen*. Man polymerisiert 4-Vinylcyclohexen mit Hilfe von Katalysatoren aus AlCl₃, BF₃, FeCl₃, SbCl₅, H₂SO₄ oder H₃PO₄, gegebenenfalls in Lsg. oder Suspension von einem aliph. oder arom. KW-stoff oder von einer aliph. oder arom. Nitroverb. oder von CS₂. Die Reaktionstemp. kann zwischen 0° u. dem Kp. der Mischung liegen. Wenn die Rk. exotherm verläuft, muß die M. gekühlt werden. (E. P. 596 008, ausg. 24/12. 1947.) NOUVEL. 7173

* Pittsburgh Plate Glass Co., übert. von: Howard L. Gerhart, *Mischpolymerisation von Dicarbonsäureverbindungen und Vinylverbindungen* durch Bestrahlung mit akt. Strahlen. Man bestrahlt z. B. eine Mischung aus 25 (Teilen) *Maleinsäureanhydrid*, 30 *Styrol* u. 30 *Plastiziermittel* (Methylävinulinat, Acetophenon, Diacetonalkohol, Mesityloxyd) u. erhält ein hartes, klares, zähes Harz. (A. P. 2 424 814, ausg. 29/7. 1947.) PANKOW. 7173

* E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: Charles A. Vana, *Mischpolymerisieren von Maleinsäureanhydrid* mit ungesätt. Verb. wie Dipenten, Diisobutylene, α - oder β -Pinen, Ceten, Inden, *Vinylestern* oder -*äthern*, *Methacrylsäureestern* oder *Styrol*. Man mischt z. B. *Styrol*, *Maleinsäureanhydrid* u. 0,1—3 Gew.-% *Benzoylperoxyd* mit einem indifferenten Lösungsm. wie C₆H₄(CH₃)₂ u. erhitzt allmählich bis zum Kp. des Lösungsmittels. Wenn die Wärmeentw. nachläßt, zerkleinert man das ausgefallene Polymere durch weiteres Rühren u. erhält ein in verd. wss. Alkali lösl. Polymeres. (A. P. 2 430 313, ausg. 4/11. 1947.) PANKOW. 7173

* Monsanto Chemical Co., *Modifizierte Melaminformaldehydharze*. Teilkondensierte Prodd. aus 1 Mol *Aminotriazin* u. CH₂O werden mit 1 Mol o- oder p-*Monoaminobiphenyl* behandelt. Es entstehen nichthärtbare Prodd., die unter dem Einfl. von Verb. mit akt. Methylengruppen in unlösl. u. unschmelzbare *Harze* umgewandelt werden. Diese

zeichnen sich durch niedrige „Nachschumpfung“ u. durch Haltbarkeit bei der Verwendung mit metall. Einlagen aus. (E. P. 591 496, ausg. 20/8. 1947.) NOUVEL 7181

E. I. du Pont de Nemours & Co., Merlin Martin Brubaker, William E. Hanford und Richard H. Wiley, V. St. A., Herstellung von Mischpolyamiden. Man polymerisiert gemeinsam mindestens 3 Verbb., die jede für sich ein lineares Polyamid bilden können. Solche Verbb. sind 6-Aminocapronsäure (I), adipinsäures Hexamethyldiamin (II), sebacinsäures Hexamethyldiamin (III), gemischtes Hexamethyldiaminsalz (IV) von Kork- u. Azelainsäure, usw., sowie ihre Derivv. (Ester, Lactame, N-Formylverbb.). Keine von ihnen soll mehr als 85% u. jede mindestens 5% des Ausgangsgemisches bilden. Z. B. sollen folgende Bedingungen erfüllt sein: a) $I + II + III + IV = 100$, u. b) $I = 10 - 0,333 IV + 0,02 - 0,00001 (IV - 15)^2$, $III - 29 - 0,0208 (IV - 23)^2$ oder c) $I = 4 + 0,0073 (IV - 45)^2 + 0,0322 II - 13 - 0,0043 (IV - 53)^2$. — Z. B. erhitzt man 270 (Teile) II, 202 III, 202 Caprolactam u. 50 dest. W. in inerter Atmosphäre 3 Stdn. bei 17,5 kg/cm² Druck auf 230°, vermindert den Druck allmählich u. erhitzt weitere 3 Stdn. bei 4–10 mm Hg auf 260–300°. Weißes, festes Polymerisat vom Erweichungspunkt 160–162°, lösl. zu 15% in 80%ig. A., ferner in Methanol-Chlf., A.-Toluol, Benzyl-, Methylalylalkohol. Durch Hydrolyse erhält man I-Hydrochlorid, Hexamethyldiaminhydrochlorid u. Adipinsäure. — Weitere Beispiele. — Infolge ihrer Biegsamkeit usw. eignen sich die Prodd. bes. zur Herst. von Verpackungsfolien, Überzügen auf Textilien usw. (F. P. 926 626 vom 19/3. 1946, ausg. 7/10. 1947. A. Prior. 24/2. 1941.)

DONLE 7181

* **Firestone Tire & Rubber Co.**, übert. von: **Kenneth L. Edgar, Frederick W. Stavely und Charles K. Novotny, Schichtkörper aus mit Harz imprägnierten Fasern.** Das Faser-material wird mit einer wss. Dispersion aus einer Mischung eines Harnstoff-HCHO-Kondensationsprod. (I) u. eines Butadien-Styrol-Mischpolymerisats (II) mit 10–40% Styrol imprägniert. Die Dispersion kann einen Säure bildenden Katalysator enthalten, um die Verharzung des I zu beschleunigen oder NH₄OH, um die Mischung zu stabilisieren. 10–40% der Mischung soll aus II bestehen. Der Katalysator kann allmählich Säure entwickeln oder eine den Katalysator enthaltende Dispersion kann abwechselnd mit einer Schicht angewandt werden, die die Mischung ohne Katalysator enthält. Man erhält so in üblicher Weise nicht brüchige selbsttragende Platten. (A. P. 2 424 923, ausg. 29/7. 1947.)

PANKOW 7205

* **Polaroid Corp.**, übert. von: **Frederick J. Binda, Schichtfolien.** Aus einer transparenten plast. M. wie Celluloseacetat, -acetatbutyrat, Polyvinyl- oder Polyacrylverbb. hergestellte Folien werden oberflächlich verseift, neutralisiert, getrocknet, gegebenenfalls mit einer Polyvinylalkohollsg. u. danach beiderseitig mit durch Recken gerichteten Polyvinylalkoholfolien, deren Orientierungsrichtungen im rechten Winkel zueinander stehen, überzogen. Auf diese Folien können mittels Polyjodid- oder Direktbaumwollfarbstoffen dichroit. Bilder aufgebracht werden, die beim Betrachten im geeigneten Analysator ein dreidimensionales Bild ergeben. (A. P. 2 416 510, ausg. 25/2. 1947.)

PANKOW 7205

—, Symposium on Plasticizers. Amsterdam: Elsevier Pub. Co. 1947. (96 S.)

XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

Ss. M. Masehtakow, Zur Methodik der Untersuchung des Zustandes des Kautschuks in Pflanzen. Falls die Best. der Viscosität einer Kautschuklsg. zur Charakterisierung von pflanzlichem Kautschuk dienen soll, läuft man Gefahr, daß derselbe im Verlaufe der Herausarbeitung aus dem pflanzlichen Gewebe Veränderungen erleidet. Wie Vf. am Beispiel des Wurzelkautschukträgers Kok-Saghyz zeigt, kann die Viscosität einer Kautschuklsg. in Bzl. erniedrigt werden durch die Art der Zerkleinerung des Pflanzenmaterials, durch höhere Extraktionstemp. u. durch Ausfällen einer Lsg. in Bzl. durch Aceton. Behandlung mit kaltem W. oder längere Extraktionsdauer wiederum erhöhen die Viscosität, z. B. einer 0,5%ig. Lsg. von 6,9 bei 24 Stdn. Extraktion auf 10,40 bei 96 Stunden. Als Standardmeth. für eine Kautschukunters. schlägt Vf. vor, eine Durchschnittprobe zu waschen, 15 Min. in Wasserdampf zu fixieren, Trocknen im Schatten u. darauf im Trockenschrank bei ca. 35°, Zerkleinern mit Hilfe einer Schere, Entfernung wasserlösl. Stoffe durch 16std. Behandlung in möglichst fließendem W. u. schließlich Extraktion bei 30° im dunklen Thermostaten, erst mit Aceton (48 Stdn.) u. dann mit Bzl. (72 Stdn.). Die Benzollsg. wird unter Ausschluß von Tageslicht filtriert, mit ihr Lsgg. der Konz. von 0,025, 0,05, 0,125, 0,25 u. 0,5% in Bzl. hergestellt u. deren Viscosität mit dem Viscosimeter nach OSTWALD bestimmt. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. 489–92. 21/10. 1947. Wiss. Versuchsinst. für natürlichen Kautschuk.)

ULMANN 7222

Ss. M. Fainstein, *Verfahren zur Bestimmung der Wärmestabilität des Ebonits*. Von den gebräuchlichen Wärmestabilitätsbestimmungen mit den App. von MARTENS, NIIRP „45“, ASTM u. WIEK ist die Prüfung nach MARTENS als Standardmeth. anerkannt, aber dazu sind Prüfstücke von 10·12·120 mm anzufertigen. Um bei anderer Form der Prüfstücke die Best. dennoch durchführen zu können, wird der Grundsatz des ASTM-App. angewandt, indem das Prüfstück an den Rändern aufliegt u. in der Mitte einem Druck von 125 kg/qcm (?) ausgesetzt wird. Das durch die Mitte eingehängte Gewicht senkt sich bei steigender Temp. u. schließt einen Stromkreis (Glühbirne), sobald die Senkung 3,5 mm beträgt. Die ganze Hebelapp. befindet sich in einem Thermostaten, dessen Temp. in der Stde. um $50 \pm 2^\circ$ durch Heizen steigt. Die Durchbiegung von 3,5 mm als anzeigende Größe der Wärmestabilität, vielmehr die ihr entsprechende Temp. ist in gutem Einklang mit den Messungen nach MARTENS. Die Prüfstücke haben die Form von Bohlen 70·4·1,5—1,8 mm (auf 0,05 mm genau bestimmt). Bei kleinen Abweichungen der Ausmaße muß rechner. korrigiert oder die Entfernung der Unterlagepunkte verändert werden. Die Berechnung der Durchbiegungsspannung erfolgt nach der Formel $\sigma = 3P \cdot l/2b \cdot h^2$ kg/qcm (P = Gewicht = 0,2 kg; l = Entfernung der Unterstützungspunkte, b = Breite, h = Dicke des Prüfstücks). Das Verf. ist gut geeignet für kleine u. dünnwandige Prüfstücke, die Temp.-Differenz mit der Standard-MARTENS-Meth. überstieg nicht 2° . (Заводекая Лаборатория [Betriebs-Lab.] 13. 746—47. Juni 1947. Ebonitfabrik des Ministeriums der Gummiind.) v. WILPERT. 7228

Tran Manh Nhan, Cochinchina, *Koagulieren von Kautschukmilch mit Alaun*. (F. P. 917 758 vom 19/8. 1942, ausg. 21/1. 1947.) PANKOW. 7223

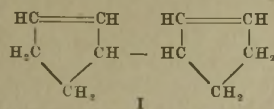
Advance Solvents & Chemical Corp., V. St. A., *Herstellung flüssiger, haltbarer Vinylharzdispersionen, die mit Latex beständige und zu gleichförmigen Produkten koagulierbare Emulsionen liefern*. Eine kleine Menge einer fl., monomeren, aliphat., α -ungesätt. Carbonsäure $H_2C:C(R) \cdot COOH$ (R gleich H oder niedrigem Alkylrest) wird mit einer großen Menge, z. B. 12—30 Mol, eines fl. Monomeren, bestehend aus Acrylsäurenitrid (I) oder einem seiner Alkylderivv., in der Wärme u. in Ggw. eines Katalysators so weit polymerisiert, bis eine gleichförmige, stabile, milchartige Dispersion entsteht. Geeignete Carbonsäuren sind z. B. *Vinyllessig*, *Acryl*, α -*Äthylacryl*, *Methacrylsäure* (II). Man erhitzt ca. $1/2$ —2 Stdn. am Rückfluß in Ggw. einer Perverbindung. Die Dispersionen können mit Kautschuklatex in Mengen von 8—40 (Teilen) Dispersion auf 100 feste Kautschukbestandteile gemischt werden, die entstehenden Emulsionen lassen sich durch Schutzkoll. u. dgl. stabilisieren. Die Koagulation wird durch übliche Mittel erreicht, die Koagulate sind vulkanisierbar. — Z. B. werden 15 g II u. 108 g I mit 0,072 g Benzoylperoxyd 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt; dann werden 40 g der Dispersion in 166 g 60%ig., zentrifugierten Latex eingerührt, das Gemisch 2 Stdn. auf 100° erhitzt u. das Prod. zu einem Koagulat ausgefällt, das bei der Vulkanisation ein gegenüber organ. Lösungsmitteln sehr beständiges Erzeugnis liefert. — Weitere Beispiele. (F. P. 923 762 vom 12/3. 1946, ausg. 17/7. 1947.) DONLE. 7223

Marcel Cavalieri, Frankreich, *Kautschukfabrikate von zellenförmiger Struktur*. Man verwendet Holzmehl (I) als Blähmittel, erhitzt die M. ohne Druck 15 Min. auf 140° u. dann zur Beendigung der Vulkanisation bei hohem Druck 5—7 Min. auf 152 — 155° . — Beispiel für die Zus. einer M.: 444 (Teile) Kautschuk, 35 Weichmacher, 45 ZnO, 380 I, Beschleuniger u. S nach Belieben. (F. P. 923 699 vom 14/2. 1946, ausg. 15/7. 1947.) DONLE. 7229

Frank Harriss Cotton und **Percy Albert Gibbons**, England, *Regenerierung von vulkanisierten Kautschukabfällen*, bes. aus Fahrzeugreifen u. dgl. Man behandelt das Material in einer geschlossenen Rührvorr., indem man es in Ggw. von soviel O_2 auf 180 — 300° , bes. auf 220° , erhitzt, daß Erweichung, jedoch keine wesentliche Verharzung erfolgt. Man kann weichmachende Katalysatoren, z. B. Phenylhydrazin, Thiophenol, Mercaptobenzothiazol, in Mengen von 0,05—1% u., wenn die Maximaltemp. erreicht ist, pulverförmige Stoffe, wie Ruß, Kaolin, Kieselgur, zufügen. Vorbehandlung mit Dampf bei 150 — 190° ist zweckmäßig. — Beispiele. (F. P. 928 679 vom 28/2. 1946, ausg. 4/12. 1947. E. Priorr. 3/7. 1942 u. 8/6. 1943.) DONLE. 7233

XIII. Ätherische Öle. Parfümerie. Kosmetik.

Soc. An. Parfumerie Vibert Frères (Erfinder: H. Moureu, P. Chovin und M. Brunet), Frankreich (Seine), *Herstellung von Δ^2 -Dicyclopentenyl (I) durch Behandlung von Δ^2 -Cyclopentenylhalogeniden mit Na oder Mg*. — Beispiel für die Umsetzung von Δ^2 -Chlorcyclopenten mit Mg-Spänen in Äther. — I ist eine farblose Fl. vom



Kp.₁₅ 67° u. n_D²⁰ = 1,4940. — Ausgangsstoff für die *Synth. von Riechstoffen.* (F. P. 928 609 vom 6/6. 1946, ausg. 3/12. 1947.) DONLE. 7273

Lakeland Foundation und Benjamin Gruskin, V. St. A., Hautpflegemittel. Ein wasserlösli. Chlorophyllderiv., z. B. *Na-Mg-Chlorophyllin (I)* oder *Na-Cu-Chlorophyllin*, wird in einem wss. Medium gelöst u. die Lsg. dann mit einem Öl, Fett, Wachs oder dgl. emulgiert. — Z. B. löst man ein Chlorophyllprod., das 5 g I enthält, in 700 cm³ dest. W., löst weiterhin 5 g K₂CO₃ u. 2,5 g Na-Borat auf u. homogenisiert die Lsg. mit einem warmen Gemisch von 142 g Stearinsäure u. 142 g Glycerin zu einer glatten Creme. — Es eignen sich weiterhin: *Na-Salze von Chlorophyllin a u. b, Isochlorophyllin a u. b, Na-Salze der Cu- bzw. Fe-Komplexe von Pytochlorin e, Phytorhodin g, Pytochlorin g, Phytorhodin k.* — Weitere Beispiele. (F. P. 920 326 vom 18/1. 1946, ausg. 3/4. 1947 A. Prior. 5/11. 1945.) DONLE. 7285

Marie-Louise Garnier, geb. Bonhomme, Frankreich, Schönheitscreme, gek. durch einen Geh. an Pferdefett (I). — Tagescreme: ein Gemisch von 500 g Hammelfett (II) u. 800 g I wird mit 2 g Na-Borat (III) sowie etwas Duft- u. Farbstoff versetzt. — Cold-creme: 500 g II, 1000 g I, 2 g III, usw. — Fl. Sonnenschutzcreme: 150 g II, 500 g I, 2 g III, usw. (F. P. 924 285 vom 20/3. 1946, ausg. 31/7. 1947. Marokkan. Prior. 2/6. 1944.) DONLE. 7285

Robert Brown, Brooklyn, N. Y., V. St. A., Sonnenschutzsalbe. In einer Kolloidmühle wird bei 375° gerösteter *Kaffee* zusammen mit der doppelten Menge seines Gewichts eines Gemisches von *Glycerin + Lanolin + Mineralöl* fein gemahlen. Die so hergestellte Suspension absorbiert bes. Lichtstrahlen zwischen 289 u. 405 μ u. ist deshalb bei einem Kaffeegeh. von 10—20% als Sonnenschutzsalbe zur Vermeidung von Hautverbrennungen sowie gleichzeitig als Hautbräunungsmittel geeignet. Eine solche Suspension kann man auch durch Extrahierung von wss. Kaffeextrakt mit Pae., Abdampfen des letzteren u. Mischen des öligen Rückstandes mit den obengenannten Stoffen erhalten. Auch die nach der Extraktion verbleibende wss. Lsg. kann eingedampft u. der Rückstand in der gleichen Weise verwendet werden. Die Extrakte sind auch zur Herst. von Lichtfiltern für opt. Zwecke geeignet. (A. P. 2 418 695 vom 10/3. 1944, ausg. 8/4. 1947.) KALIX. 7285

Louis-François van Linthout, Frankreich, Sonnenschutzmittel, gek. durch die Ggw. von Metalloxyden, bes. MgO u. CaO, die in einem W.-Öl-Gemisch durch ein Gemisch von Triäthanolamin-, Ca- u. Mg-Oleat dispergiert u. stabilisiert sind. Die ölige Phase enthält natürliche oder künstliche Sterine, z. B. Cholesterin; die Emulsion wird gefärbt u. parfümiert. — Beispiele. (F. P. 924 136 vom 28/2. 1946, ausg. 28/7. 1947.) DONLE. 7285

Amable-François Janin, Frankreich (Seine-et-Oise), Herstellung von Lippen- und anderen Schminken. Man bringt in die Grundm. einen oder mehrere wasserlösli. Farbstoffe (Eosin, Rose Bengale, Phloxin, Erythrosin usw.) entweder allein oder zusammen mit Farbstoffen anderer Beschaffenheit (Lacke, Pigmente usw.) unter Verwendung eines Alkoholfunktion besitzenden Öles ein. Löst man die ganze Menge des Farbstoffes in diesem Öl, so erhält man einphasige Erzeugnisse; wird dagegen nur ein Teil des Farbstoffes in dem Öl u. der Rest in einem mit der Fettstoffe u. Wachs enthaltenden Grundm. nicht mischbaren Stoff, wie Glykol u. seinen Derivv., gelöst, so entstehen 2 Phasen, deren eine in der anderen emulgiert wird. — Beispiel für ein einphasiges Prod.: Man gibt zu einer aus 10—30 (Teilen) Stearin (I), 5—20 Mineralöl, 10—30 Bienenwachs (II) u. 5—30 Glykolearar bestehenden M. 2—4 Eosin (Säure), gelöst in 15—30 Ricinusöl (III), ferner 0,02 Antioxydans u. Parfüm ad libitum. — Zweiphasiges Prod.: 20—30 Kakaobutter, 10—20 II u. 10—20 I werden mit 1—3 bromiertem Eosin, gelöst in 10—40 III, u. 1—3 Rose Bengale, gelöst in 5—20 Butylenglykol, versetzt, die M. mit 5—10 Emulgator emulgiert u. mit 0,03 Antioxydans u. mit Parfüm perfektioniert. (F. P. 920 815 vom 12/10. 1945, ausg. 18/4. 1947.) DONLE. 7285

Soc. d'Études & de Recherches (S. E. R.), Frankreich (Seine), Herstellung von Thio-glykolsäure und ihren Derivaten, besonders ihrem NH₄-Salz. Man setzt NH₄-Hydrosulfid mit Monochloressigsäure u. u. neutralisiert das Prod. gegebenenfalls mit NH₃. — Beispiel. — Das NH₄-Salz wird in *Haarwässern, hauptsächlich für Kaltdauerwellen*, verwendet. (F. P. 924 118 vom 27/2. 1946, ausg. 28/7. 1947.) DONLE. 7285

XIV. Zucker. Kohlenhydrate. Stärke.

B. W. Kwassnikow, Die Auslese der Zuckerrübe nach ihrer Temperaturreaktion. Ausarbeitung einer Meth. zur Auslese kaltebeständiger Biotypen der Zuckerrübe, wodurch eine Ertragsteigerung beim Zuckerrübenanbau in den nördlichen u. zentralen Gebieten der UdSSR möglich ist. (Доклады Всесоюзной Академии Сельскохо-

зйствeнных Наук имени В. И. Ленина [Proc. Lenin Acad. agric. Sci. USSR] 12, Nr. 5. 10—14. 1947. Allunions-Inst. für Rübenanbau.) v. PEZOLD. 7406

H. C. S. de Whally und M. P. Scarr, *Mikroorganismen in Zuckerlösungen*. Bakterien von mesophilem Typus treten oft in Zuckerlsgg. auf, die beim Auswaschen von Zuckersäcken, Kohlefiltern usw. entstehen. Hierbei überwiegen die Milchsäurebildner. Neutralisierung der Säure oder Puffern mit Na₂HPO₄ begünstigt die Entw. von *Streptococcus leuconostoc* u. die Bldg. von *Dextranen*. Die letzteren können durch Einblasen von Luft koaguliert u. industriell gewonnen werden. Wärmeeinw. vernichtet zwar die meisten Bakterien, fördert aber die Bldg. von Invertzucker. Hypochloritlsg. ist gegen diese Bakterien nur in prakt. (wegen zu starker Mineralisierung) nicht anwendbaren Konz. wirksam u. auch da nicht gegen *Strept. leuconostoc*. Bisulfite wirken etwas besser. UV-, Hochfrequenz- u. Ultraschallstrahlen haben nur bei der Einw. auf dünne Schichten Erfolg. In Lsgg. von rohem Rohr- oder Rübenzucker werden auch oft *Schizosaccharomyces* u. *Zygosaccharomyces* gefunden, die großen Schaden verursachen. Durch 1—2 Min. lange Erhitzung auf 90° können diese u. alle sonstigen osmophilen Bakterien zu 99,7—100,0% vernichtet werden, ferner 93,5—95,9% der mesophilen Flora ohne zu starke Zunahme des Invertzuckergehaltes. Einen wirksamen Schutz gegen die Infektion von vornherein bietet die Konditionierung der Luft in den Arbeitsräumen. (Food Ind. 19. 200. 202. Dez. 1947.) KALIX. 7438

T. G. Gillespy, *Die Wichtigkeit der bakteriologischen Prüfung von Zucker für Konserven*. Vf. stellt folgende Richtlinien für die bakteriolog. Zuckerprüfung auf: 1. Sporen von Säurebildnern: nicht mehr als 50 in 10 g Zucker; 2. thermophile Anaerobier: nur ganz vereinzelt; 3. Sporen von Schwefelbakterien: höchstens 5 in 10 g Zucker. Die Unterss. werden nach den offiziellen Methoden durchgeführt. (Annu. Rep. Fruit Vegetable Preservat. Res. Stat., Campden, Glos. 1947. 55—59.) GRIMME. 7470

Emma J. McDonald und Anne L. Turcotte, *Weitere Prüfungen der Ofner-Methode zur Bestimmung von Invertzucker*. Exakte Reihenunterss. ergaben die absol. Brauchbarkeit der OFNERSCHEN JODOMETR. Meth. in der Modifikation von JACKSON-MCDONALD zur Best. kleinster Mengen Invertzucker in reinem Rohrzucker. (J. Assoc. off. agric. Chemists 30. 124—30. 15/2. 1947. Washington, D. C., Dep. of Commerce.) GRIMME. 7488

XV. Gärungsindustrie.

A. M. Frolow-Bagrejew, *Über die Autolysate der Hefe bei der Weingewinnung*. Früher ließ man den Wein (I) lange Zeit auf der Hefe stehen, um die für den I nützlichen Stoffe möglichst restlos der Hefe zu entziehen, heute dagegen beschränkt man diese Ruhezeit des I auf der Hefe soweit als möglich. Die Hefe speichert während der Gärung Glykogen auf, das nach dem Verbrauch des Gesamtzuckers vergoren wird, u. steigt so den A.-Geh. um einige zehntel Prozent des ursprünglichen. Nach einer kurzen Wiedergabe der Ansichten WORTMANS wird über die Arbeiten MARTINIS vom Jahre 1926 über Weinmaterialherst. für die Fabrikation der Schaumweine berichtet. Autolysate wurden durch Anwendung von fl. Luft u. nachfolgender höherer Temp. aus Wein- u. Bäckerhefe hergestellt. Die besten Resultate wurden durch Anwendung von weitest vorgeschrittenen Autolysaten (0,5—1 g/l) erhalten. Der Vf. nimmt an, daß die Fermentwrkg. außerhalb der Zelle erst nach dem Absterben der Hefe merkbar ist u. daß die freiwerdenden proteolyt. Fermente die in dem I noch vorhandenen Eiweißstoffe u. Polypeptide bis zu den Aminosäuren abbauen. Diese Stoffe stellen die Nahrungs- u. Genußmittel im I dar u. verleihen ihm seine spezif. Eigenschaften. Darum sind auch natürliche Autolysate günstiger als künstlich hergestellte. Die spezif. Heferassen des I geben dem I auch die charakterist. Autolysate u. Aromen. Die Steigerung des Buketts erklärt der Vf. durch die spezif. A.-Bldgg. aus der Gärung der Aminosäuren u. sieht die Aminosäuren als Bindemittel des Weinaromas bes. bei Schaumweinen an. Die Dauer der Lagerung wird wesentlich verkürzt, wobei eine größere Stabilität des I erzielt wird. Günstigste Lagerungstemperatur zwischen 10 u. 15°, ständige Nachfüllung (am Anfang mindestens 2mal wöchentlich) vorausgesetzt. (Виноделие и Виноградарство [Weingewinn. u. Rebenzucht] 7. Nr. 6. 29—31. 1947. Hauptverwaltung der Weinind. des Ministeriums für Genußmittelind. der UdSSR.) FRANKE. 7532

I. W. Popowitsch, *Über die Normung der Traubensaftausbeute, der Abfälle und Verluste bei der Weinherstellung*. (Виноделие и Виноградарство [Weingewinn. u. Rebenzucht] 7. Nr. 9. 10—13. Sept. 1947. Kasachstansche Versuchsstat. des Inst. „Magaratsch“.) v. КУТЕПОВ. 7554

Je. N. Kirjalowa, *Über die Faktoren, welche die fungicide Wirkung der S'Iberionen im Weintraubensaft verhindern*. Unter den angewandten Versuchsbedingungen u.

Konzz. weisen Wein-, Apfel-, Citronen-, Milch-, Bernstein- u. Phosphorsäure keine hemmende Wrkg. auf den fungiciden Effekt der Ag-Ionen gegenüber Hefe auf. Auch Glucose, in Mengen bis 25%, erniedrigt die fungicide Wrkg. der Ag-Ionen nicht. Pektin, in Mengen von 0,1—0,5 g/l, erniedrigt um das 4—8fache; Pektin in Mengen von 1—5 g/l um das 8—12fache. Saures weinsaures K zeigt in Lsg. keine Beeinflussung, aber in Suspension erniedrigt es die fungicide Wrkg. der Ag-Ionen. Von den untersuchten Substanzen zeigte NaCl den stärksten Einfl., Zugabe in Mengen von 0,05—0,4 g/l erniedrigte die Wrkg. um das 4—32fache. Alle geprüften Substanzen (Säuren, Salze usw.) behindern das Wachstum der Hefe nicht, wenn keine Ag-Ionen eingebracht werden. Zugabe von Weintraubensaft zu W. in Mengen von 10—75% erniedrigte die fungicide Wrkg. der Ag-Ionen um das 1,5—16fache, in 100%ig. Weintraubensaft um das 60fache. Die Schwankungen in der Menge der Ag-Ionen, die für die Zerstörung der Hefe in Säften verschied. Herkunft erforderlich sind, sind außerordentlich groß, von 2680 (ukrain. Traubensaft) bis 42 880 mg/l (Anapski-Saft). (Доклады Всесоюзной Академии Сельскохозяйственных Наук имени В. И. Ленина [Proc. Lenin Acad. agric. Sci. USSR] 12. Nr. 9. 41—46. 1947. Allunions-Forschungsinst. für landwirtschaftl. Mikro-Biologie.) SCHEIFELE 7554

B. W. Iwanow, Löslichkeit des Weinstein in verschiedenen Medien. In 3 Tabellen werden die Löslichkeitsverhältnisse u. pH-Werte des Weinstein unter besonderer Berücksichtigung seines natürlichen Vork. zur Darst. gebracht. Angaben der Löslichkeit in W. mit 0—25 Vol.-% A. zwischen 5 u. 25°, der Löslichkeits- u. pH-Werte in schwachen (<6‰) Lsgg. von wein-, Citronen-, Apfel-, Bernstein-, Milch- u. Essigsäure verschied. Konz. bei 20° u. A.-Gehh. zwischen 0 u. 25 Vol.-% u. der Löslichkeit für Mischungen der genannten organ. Säuren verschied. Konz. bei 20° u. A.-Gehh. von 0—25 Vol.-%. (Виноделие и Виноградарство СССР [Weingewinn. u. Rebenzucht] 7. Nr. 10. 17—20. Okt. 1947. Grusin. Landwirtschaftl. Berija-Inst.) FRANKE 7554

M. A. Gerassimow und T. K. Politowa-Ssowsenko, Beschleunigte Gewinnung von Wein nach Art des Portweins und des Madeira. Geschmack u. Aroma des Weins lassen sich durch Erwärmung wesentlich verbessern, wobei Dauer u. Temp. sowie Luft-O₂ eine wichtige Rolle spielen. Bei freiem Luftzutritt u. Erwärmung auf 55—60° bekommen die Weine schon am 3. Tage einen herben Madeirageschmack. Einen guten, ausgesprochenen Madeirageschmack erhält der Wein durch 6 Monate lange Erwärmung auf 45—50° bei beschränktem Luftzutritt. Dabei verändert sich die Farbe des Weins, Aldehyd-, Acetal-, u. Estergeh. nehmen zu, der Gerbstoffgeh. ab. Bei Erwärmung auf 55—60° ohne Luftzutritt erhält der Wein nach 20 Tagen den Geschmack eines alten Portweins. Wird 40—50 Tage nur auf 40—45° erwärmt, dann wird das Aroma noch feiner, wobei Aldehyd- u. Acetalgeh. unverändert bleiben u. der Estergeh. steigt. (Виноделие и Виноградарство СССР [Weingewinn. u. Rebenzucht] 7. Nr. 7. 7—8. Juli 1947. Moskau, Zweigstelle des Inst. „Magaratsch“.) FRANKE 7554

G. Ss. Martuschenko, Färbende Stoffe als Ursache der Weinfarbe. Es wird das Vork. im Wein verschied. gefärbter Verbb. wie Chlorophyll, Carotin, Xanthophyll, Quercetin, Quercitrin, Phlobaphen, Önin u. Önidin beschrieben, sowie der Zusammenhang zwischen Weinfarbe u. den klimat. u. geolog. Bedingungen, unter denen die Reben gezüchtet wurden, angedeutet. (Виноделие и Виноградарство СССР [Weingewinn. u. Rebenzucht] 7. Nr. 9. 18—20. Sept. 1947. Dagestaner landw. Inst.) v. КУТЕПОВ 7554

T. K. Politowa-Ssowsenko, Über die Gerbstoffe des Weinmostes. Auf Grund der in verschied. Lösungsmitteln (Ac., Essigsäureäthylester, Aceton, A., W.) verschied. Löslichkeiten der im Wein vorkommenden Gerbstoffe oder deren Fällungsprodd. mit bas. oder gewöhnlichem Pb-Acetat wurden aus Weißwein (bes. gerbstoffhaltig) 7 chem. verschied. reagierende Gerbstoffe isoliert. Auch aus Traubenstielen wurden Gerbstoffe, z. B. amorphes Önotannin, wie folgt, isoliert: Ein wss. Extrakt von Stielen wurde mit Essigsäureäthylester extrahiert, der Essigsäureäthylesterextrakt mit Chlf. versetzt lieferte das Önotannin. Der hohe Phloroglucingeh. in den aus Weinmost u. Stielen isolierten Tanninen sowie ihr gleichzeitiges Vork. mit Verbb. vom Catechintyp wie Quercetin u. Quercitrin spricht für ihre Zugehörigkeit zur Catechinreihe. (Виноделие и Виноградарство СССР [Weingewinn. u. Rebenzucht] 7. Nr. 12. 18—20. Dez. 1947. Moskauer Zweigstelle des Inst. „Magaratsch“.) v. КУТЕПОВ 7554

XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel.

H. S. R. Desikachar und S. S. De, Der Cystin- und Methioningehalt von landläufigen indischen Lebensmitteln. Nach den Methoden von EVANS (Arch. Biochemistry 7. [1945.]

439) u. von EVANS u. ST. JOHN (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. [1944.] 630) wird aus Gesamtschwefel, anorgan. Schwefel u. mittels HNO_3 zu Sulfat oxydiertem Schwefel der Geh. landläufiger ind. Lebensmittel an *Cystin* (Umrechnungsfaktor 3,747) u. an *Methionin* (Umrechnungsfaktor 4,651) bestimmt. Unter den Cerealien zeigt Reis (poliert) einen relativ hohen Geh. an Methionin (0,31% in lufttrockner Substanz); der Cystingeh. ist gleichmäßig. Bei den Hülsenfrüchten bestehen wenig Unterschiede, ausgenommen bei Dolichos lablab u. Dolichos biflorus; viel Methionin enthalten Phaseolus u. Vigna catianga. Unter den Ölsaaten erweisen sich Sojabohne (*Glycine hispida*) u. Samsa (Sesamum indicum) als sehr schwefelreich. Wenn man den Geh. an Aminosäuren als % des Protein-Geh. ausdrückt, sind die Cerealien die beste Quelle für Methionin, während die Hülsenfrüchte u. Ölkuchen sehr reichlich Cystin liefern. (Current Sci. 16. 284. Sept. 1947. Bangalore, Indian Inst. of Sci., Dep. of Biochem.)

TÄUFEL. 7660

P. Halton, A. G. Simpson und J. D. Mounfield, *Die Trocknung des englischen Getreides*. Es wurden Trocknungsverss. bei verschied. Tempp. unternommen u. der Einfl. auf die Backfähigkeit extensiverr. u. durch Backverss. ermittelt. Die Temp.-Steigerung der Trockenluft von 71 auf 115° verursachte nur geringfügige Änderungen der Backfähigkeit. Die krit. Lufttemp. liegt bei 93°, wobei das Getreide eine Temp. von 60° erreicht. (Bull. anciens Elèves Ecole franç. Meunerie 1947. 226—32. Nov./Dez. 1948. 16—21. Jan./Febr.)

HAEVECKER. 7664

Paul Fournler, *Die Verteilung des Vitamins B₁ im Getreidekorn*. Bei einem Gesamtgeh. im Weizenkorn von 510 γ /100 g verteilen sich 69% auf das Scutellum, 4% auf das Keimlingsinnere, 27% auf den Mehlkörper. (Bull. anciens Elèves Ecole franç. Meunerie 1947. 178—79. Sept./Okt.)

HAEVECKER. 7664

R. Sterckx, *Einige in England während des Krieges ausgeführte wissenschaftliche Arbeiten auf dem Gebiete der Mülerei und Bäckerei*. 1. Arbeiten über Nährwert u. Vitamingeh. von Mehlen u. Getreideprodd.: Die bis 85% ausgemahlene Mehle ergaben bei der Unters. von 303 Mustern im Durchschnitt 1,05 I. E. Vitamin B₁/g, 0,7% Cellulose u. 0,95% Asche. Der Keimlingsgeh. betrug 0,25—0,5%, wobei es für die Brotqualität gleichgültig war, ob der Keimling fein oder grob vermahlen war. Seit Mai 1942 wurden dem Mehl 7 oz. CaCO_3 /Sack zugesetzt. — Obwohl im Jahre 1940 in Irland eine 100%ig. Ausmahlung vorgeschrieben war, nahmen die Rachitiserkrankungen erheblich zu. Nach HINTON, BARTON-WRIGHT u. MORAN enthält das Scutellum des Keimes die wesentlichste Menge an Vitamin B₁, während die Kleie reich an Nicotinsäure u. Fe ist. Riboflavin ist im ganzen Korn etwa gleichmäßig verteilt u. erreicht lediglich im Keimling ein Konzentrationsmaximum. Die äußeren Schichten des Endosperms sind reich an Proteinen, Fe, Nicotinsäure u. P. Vitamin B₁ ist gegenüber dem hellen Mehlkern etwas angereichert u. erreicht sein Maximum im Scutellum mit 60 I. E./g. Sowohl in den äußeren Schichten, wie im Keimling u. der Aleuronschicht findet sich der größte Teil des P als Phytat. — 2. Analyt. Arbeiten: Es wird über Methoden zur Best. von Vitamin B₁, Nicotinsäure, Riboflavin u. CaCO_3 im Mehl berichtet. — 3. Mülereitechn. Arbeiten: Es werden Angaben über Feuchtigkeit, Vorbereitung u. Passagenausbeute bei der Herst. von 85%ig. Mehl gemacht. — 4. Bakteriol. u. Mikrobiol. Arbeiten: Bericht über Unterss. von BARTON-WRIGHT über den Geh. an Sporen des *Bacillus mesentericus* in Mehl u. Hefe. (Bull. anciens Elèves Ecole franç. Meunerie 1947. 14—19. 96—100. Mai/Juni.)

HAEVECKER. 7674

Max Scheuer, *Über Trennemulsionen und ihre chemisch-technische Prüfung*. (Versuchsanst. Getreideverwert. Jber. 1945/1947. 75/83.)

HAEVECKER. 7674

R. Leber, *Lange Teigführung mit Hefestück in Anjou*. Ausführliche Beschreibung mit Teigführungsschema. (Bull. anciens Elèves Ecole franç. Meunerie 1947. 168—71. Sept./Okt.)

HAEVECKER. 7674

J. Piat, *Der Mais vom landwirtschaftlichen Standpunkt aus*. Es werden 7 verschied. Maissorten besprochen. In Frankreich nimmt der Maisanbau zu bei einem Ertrag von 60t/ha. Der Mais wird vornehmlich an Milchvieh in frischem Zustand oder nach Ensilage verfüttert. (Bull. anciens Elèves Ecole franç. Meunerie 1947. 123—25. Juli/Aug.)

HAEVECKER. 7686

H. Nuret und J. Dubourg, *Der Mais vom technischen Standpunkt aus*. Besprochen werden: Bewertung verschied. Maissorten, physikal. Eigg. der Maisähren u. -körner, Zus. von Mais u. seinen Mülereiprodd., Verarbeitung von Mais zu Keimen, Mehl u. Flocken. (Bull. anciens Elèves Ecole franç. Meunerie 1947. 125—36. Juli/Aug.)

HAEVECKER. 7686

Franklin Baker, *Herstellung von getrockneten Cocosflocken*. Die Cocosnüsse werden unmittelbar nach der Ernte in Streifen geschnitten, scharf getrocknet u. dann nach

den V. St. A. verschifft. Dort werden sie mit einer Lsg. von Zucker in Glykol wieder aufgequollen u. mäßig getrocknet, das Prod. in Blechbüchsen gefüllt, sterilisiert u. ohne weitere Bearbeitung in den Handel gebracht. (Food. Ind. 19. 124—28. Dez. 1947. San Pablo bei Manila, Philippinen.) KALIX. 7688

B. Ss. Gologorski, *Dynamik des Gehaltes an Ascorbinsäure in künstlich gereiften und überreifen Tomaten*. Bei der Reifung grüner Tomaten bei Zimmerbedingungen besteht keine bestimmte Gesetzmäßigkeit, es findet sowohl eine Zers. als auch eine Neubldg. der Ascorbinsäure statt. Bei stark erhöhter Temp. (37°) verläuft der Reifungsprozeß nur bis zur Gelbfärbung, danach tritt ein Verwelken der Tomaten ein. Die künstliche Reifung wird durch Einw. von Sonnenlicht beschleunigt. Die organolept. Eig. der Tomaten werden beim künstlichen Reifen nicht beeinflußt. Der Ascorbinsäuregeh. in grünen Tomaten beträgt 15,2 mg%. Beim Übergang vom grünen Stadium in das gelbe fällt beim künstlichen Reifen der Ascorbinsäuregeh. auf 6,9 mg% u. steigt beim vollständigen Ausreifen wieder an. Bei der künstlichen Reifung unter Lichtausschluß beträgt der Ascorbinsäureverlust 45,5% im Gegensatz zu 21,5% bei natürlichem Licht. Es wird deshalb empfohlen, die künstliche Reifung bei größtmöglichem Lichtzugang durchzuführen. (Гигиена и Санитария [Hyg. u. Sanitätswes.] 12. Nr. 9. 48—49. Sept. 1947. Ufa, Metschnikow-Inst. für Epidemiol. u. Mikrobiol.) ТРОФИМОВ. 7690

Kuo-Chun Chin und Nicole Bilquez, *Die Natur der Sojamilch und ihre wirtschaftliche Bedeutung*. Nach der Ausfällung des Sojakäses aus der Sojamilch (vgl. C. 1947. 1138) hinterbleibt eine Art braungefärbter Molke, die den gesamten in der Milch vorhandenen gewesenen Zucker enthält. Ihre Analyse ergab: reduzierende Zuckerarten: 0,05%, reduzierende Zuckerarten nach der Hydrolyse: 0,27%, N: 0,084%, Trockensubstanz: 1,4%, Asche: 0,2%, Fette: Spuren. Sie hat also eine ähnliche Zus. wie die aus Kuhmilch gewonnene Molke u. könnte in der gleichen Weise verwendet werden. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 225. 1181—83. 10/12. 1947.) KALIX. 7694

Fritz Reuter, *Beachtliche Lagerungszeiten von Gefrierfleisch in Vierteln, Hälften, Blöcken und in Ziegeln sowie von Gefrierwurst*. Vf. berichtet über eigene Erfahrungen bei der Lagerung von Fleisch von Rindern u. Schweinen. Bei Einhaltung von Temp. zwischen —15 u. —20° war, sofern geringe Luftbewegung u. Dunkelheit garantiert waren, sehr lange Lagerzeit (über 3 Jahre) möglich. Die bei Lagerung in Vierteln u. Hälften eintretende Gewichtsminderung durch Wasserverdunstung ist bei Lagerung in Blöcken u. Ziegeln auf 2—3% zu beschränken. Auch ist in diesem Falle ein Ranzigwerden der Fette wegen der geringeren Berührung mit dem Luftsauerstoff weniger zu befürchten. Verpackung der Fleischziegel in Pergamentpapier u. Pappe erhöht die Haltbarkeit weiter. (Dtsch. tierärztl. Wschr. 54. 202—04. 15/7. 1947. Köln.) JUNKMANN. 7750

Ju. W. Willessowa, *Zusätzliche Eiweißnahrung aus Mollusken*. Vom Vf. werden die in verschied. Ländern als Nahrungsmittel dienenden Mollusken als zusätzliche Eiweißnahrung, auch in Krankenhäusern, empfohlen, wobei zu einem Gericht (enthaltend 90 bis 100 g Eiweiß) 10—15 g Mollusken hinzugefügt werden können. Bei größeren Mengen sind infolge des hohen Geh. an Ca-Salzen Unzutraglichkeiten zu befürchten. (Гигиена и Санитария [Hyg. u. Sanitätswes.] 12. Nr. 9. 38—39. Sept. 1947. Ministerium für das Gesundheitswes. d. Tatar. ASSR.) ULMANN. 7752

Max Schulz, *Patente über Entkeimung von Milch und Milchprodukten durch elektrische Wechselfelder, Ultraviolettbestrahlung, Infrarotbestrahlung oder Ultraschallwellen*. Kurze Übersicht über deutsche u. ausländ. Patente aus den Jahren 1937—1943. (Südttsch. Molkerei-Ztg. 68. 23. 16/1. 1947. Nürnberg.) BARZ. 7756

C. H. Lea, *Einfluß von Weißblech und lackiertem Blech auf die oxydative Zerstörung von Butterfett*. Gekürzte Wiedergabe der C. 1946. I. 413 referierten Arbeit. (Mod. Plastics 24. 166. Jan. 1947.) KALIX. 7758

Walter Mosimann, *Die bakterielle Besiedlung frischer und getrockneter Kälberlabmägen mit besonderer Berücksichtigung der thermophilen Säuerungsflora*. Es wird geprüft, welche Unterschiede zwischen kurz- u. langgelagerten Labmägen in bakteriolog. Hinsicht bestehen, welche Veränderungen die Milchsäurebakterienflora des Labmagens von der Schlachtung an bis zu seiner Verwendung früher oder später durchmacht, u. welche Unterschiede die Labmägen bzgl. ihrer Herkunft aufweisen. — Der Hauptvertreter der Thermobakterien des Labmagens ist *Lactobacillus acidophilus*. Daneben sind in geringerer Anzahl vorhanden einige *helveticus*-, *lactis*- u. *bulgaricus*-ähnliche Formen. Die für den guten Gang der Hartkäseerei wichtigen Milchsäurebakterien *Lb. helveticus*, *Lb. lactis* u. *Sc. thermophilus* sind im Labmagen in ihrer typ. Form nicht enthalten. Je nach dem Lagerungsalter der Labmägen können diese einige

Bakterienarten in das Lab liefern, welche in den sonst in der Käserei gebräuchlichen Kulturarten nach bisherigen Unters. gar nicht oder nur selten vorkommen: *Lb. fermenti*, *Lb. acidophilus*, *Sc. bovis* u. *Sc. faecalis*. (Landwirtsch. Jb. Schweiz 58. [1944.] Ref. nach Südttsch. Molkerei-Ztg. 68. 305. 4/12. 1947.) Liebefeld-Bern, Eidgenöss. milchwirtschaftl. u. bakteriol. Anstalt.) BARZ. 7760

W. Mosimann, *Die Bakteriophagie und ihre Bedeutung für die Milchwirtschaft*. Überblick über Eigg. u. Wirkungsweise der Bakteriophagen allg. u. ihre schädliche Wrkg. in der Käsereipraxis im besonderen. Die Frage, ob Phagen zur Unterdrückung von Fehlgärungen in der Käserei überhaupt verwendbar sind, ist noch nicht geklärt. (Schweiz. Milchztg. 72. [1946.] Nr. 98. Ref. nach Südttsch. Molkerei-Ztg. 68. 306. 4/12. 1947. Liebefeld-Bern, Eidgenöss. milchwirtschaftl. u. bakteriol. Anstalt.) BARZ. 7760

Conrad Lehmann, *Futtermittel aus unseren Gewässern*. (Vgl. C. 1948. II. 1360.) Angabe der chem. Zus. u. des Futterwertes von Unterwasser- u. Schwimmpflanzen wie Wasserpest (*Elodea canadensis*), Krebssschere (*Stratiotes aloides*) u. Wasserlinse (*Lemna*), die sich gut als Viehfutter für Rindvieh u. Schweine eignen. Im Interesse einer ungestörten Fischzucht ist ein unzeitiges Entfernen von Unterwasser- u. Schwimmpflanzen aus Gewässern zu vermeiden. (Tierzucht 1. 60—61. Juli 1947. Berlin.) BARZ. 7790

Erika Timm, *Aschebestimmung im Spelzen- und Kernanteil des Hafers*. I. Mitt. Die Best. der Asche im Vollkornhafer läßt keine Aussage über den Spelzengeh. zu. Ein Aschengeh. über 4,2% wird im allg. von Spelzen verursacht. (Versuchsanst. Getreideverwert. Jber. 1945/1947. 23—25.) HAEVECKER. 7795

R. Fischer und G. Kocher, *Die quantitative Bestimmung von Vanillin und Äthylvanillin (Bourbonal)*. Zur Best. von Vanillin u. Bourbonal in Vanillinzucker wird ein Verf. angewandt, das auf nachstehenden Grundgedanken beruht: Einer bekannten Menge Vanillinzucker werden durch Ausziehen mit Aceton die genannten Stoffe entzogen. Der Auszug wird durch akt. Kohle oder Al_2O_3 gereinigt. Durch Wägen des Rückstands erhält man den Gesamtgeh. der Aromastoffe. Man bestimmt den Mikro-F. u. den Brechungsindex der Schmelze des Verdunstungsrückstands. Zur Ausführung der letzteren Best. bedient man sich einer Reihe von Glaspulvern mit bestimmten Brechungsindizes, mischt ein passendes Pulver mit dem zu prüfenden Stoff, erhitzt auf dem Mikro-F.-Gerät zum Schmelzen u. darüber hinaus u. liest die Temp. ab, bei der keine Glassplitter mehr sichtbar sind, d. h. Glas- u. Schmelze gleich brechen. Zuvor werden die beiden in Betracht kommenden Stoffe u. einige Gemische mit dem Glaspulver in derselben Weise geprüft. Man erhält eine Kurve, in der der %-Geh. in Abhängigkeit von der Temp. dargestellt ist. Daher kann man aus der beim Glaspulververs. ermittelten Temp. den %-Geh. von Vanillin u. Bourbonal ablesen. Dazu werden 1—2 mg der Probe benötigt. Die Fehlergrenze der Gemischanalyse beträgt 1,5%. (Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta 33. 131—34. 19/7. 1947. Graz, Univ., Pharmakognost. Inst.) WESLY. 7808

Jones and Amos, *Modern Cereal Chemistry*. 4th ed. Liverpool: Northern Pub. Co. 1947. (VII+651 S.) 50s.

VII. Fette. Seifen. Wasch- und Reinigungsmittel. Wachse. Bohnermassen usw.

F. Hawke, *Der molekulare Aufbau von Fetten*. Zusammenfassender Bericht über den Einfl. von Zus. u. Konst. der Triglyceride natürlicher Fette auf physikal. u. chem. Verhalten. An Hand des Schrifttums werden behandelt; Konstituierende Fettsäuren, Isomerie der ungesätt. Fettsäuren (cis-trans-Isomerie; isoliert u. konjugiert ungesätt. Vertreter), Verteilung der Fettsäuren auf die Glyceride (Regel nach HILDITCH), Isomerie u. Polymorphie der Triglyceride, konstitutionelle u. isomere Auswirkungen der Hydrierung, Verlauf des Öltrocknens, Konst. von „sulfonierten“ Fettsäuren. (South African ind. Chemist 1. 45—49. Nov. 1947. Witwatersrand, Univ., Dep. of Chem. and Chemical Engng.) TÄFFEL. 7870

F. Bion, *Die Extraktion aus feinpulvrigem Material*. Beschreibung der theoret. u. prakt. Grundlagen von Extraktionen mit Flüssigkeiten. Beschreibung der allg. Laboratoriumsverf. u. einer neuentwickelten Versuchsapparatur. Beschreibung von Laboratoriumsverss. über die Extraktion von Fett aus Tierkörpermehl nach dem Gegenstromprinzip. Übertragung der Laboratoriumsverss. auf Verss. im halbtchn. Maßstab u. Diskussion der Versuchsergebnisse. (Mitt. Ges. Ludw. von Roll'schen Eisenwerke A. G., Gerlafingen 6. 125—32. Dez. 1947.) BÖRSIG. 7872

Theodor Hinko, *Mikroskopische Fettuntersuchungen*. Das Ausschmelzen des Fettes aus den Fettdepots (Rind, Schwein, Schaf) setzt eine Zerkleinerung voraus, weil das

Fettgewebe (85—90% Fett) von fettundurchlässigen kollagenen Zwischenwänden durchzogen wird, die die Ausbeute beeinträchtigen. Zur Ermittlung des erforderlichen Zerkleinerungsgrades kann die Mikroskopie wertvolle Dienste leisten. Angabe der einzuschlagenden Technik (s. Original). — Erschmolzene tier. Fette erstarren — eine definierte Krystallisation tritt, da sie Glyceridgemische darstellen, nicht ein — zu typ. Formen, die eine Kennzeichnung der Herkunft (z. B. bei Schweineschmalz, Premier jus) sowie Rückschlüsse auf Herst. u. Lagerung ermöglichen. 5% Rinderfett in Schweineschmalz sind mkr. erkennbar. Die Fettbegleiter Cholesterin u. Phytosterin lassen sich mkr. gut unterscheiden; aus A. oder Aceton kryst., liefert Cholesterin rhomb. Tafeln, Phytosterin büschelförmige Nadeln. Gemische beider Sterine krystallisieren in Nadeln; Kontrolle durch Best. der F. der Acetate oder Fällung u. Trennung über die Digitonide nach bekannter Arbeitsweise erforderlich. (Mikroskopie [Wien] 2. 156—64. 1947.)

TÄUFEL 7896

—, *Herstellung synthetischer Seifen aus Nebenprodukten der Erdölverarbeitung*. Aus Nebenprod. der Erdölverarbeitung werden Na-Salze höherer Alkylsulfate von der SHELL CHEMICAL Mfg. Co., LTD. hergestellt u. als „Teepol“ auf den Markt gebracht, eine blaßgelbe klare Fl., verwendbar im sauren u. alkal. Medium als Reinigungsmittel in der Textilindustrie (Entschweißen von Wolle, Beuchen von Baumwolle, Netzmittel beim Färben) u. in der Lederindustrie (Waschen von ungeschorenen Fellen, Lederfärberei). (Textil-Rdsch. [St. Gallen] 2. 343—44. Sept. 1947. Zürich, Lumina A.-G., Shell-Produkte.)

ZAHN. 7910

Pierre Vigouroux, Frankreich (Tarn-et-Garonne), *Wasser- und seifenfreies Reinigungsmittel für mit Schmiere, Fett, Öl, Teer, Farbe usw. beschmutzte Hände*. Es setzt sich aus flüchtigen Lösungsmitteln, wie Terpenen, Aceton, KW-stoffen, chlorierten Fl. oder Äthern, u. Holzmehl, gegebenenfalls zusammen mit Cellulosepulver, absorbierenden Erden u. gefällter Kieselsäure, zusammen. (F. P. 923 897 vom 16/3. 1946, ausg. 21/7. 1947.)

DONLE. 7917

Lucien-Arthur-Gustave Lenglez, Frankreich (Nord), *Putzmittel für Kupfergegenstände*. Man löst in 100 kg W. weniger als 20 kg Oxalsäure, erwärmt die Lsg. auf höchstens 60°, gibt weniger als 30 kg an Kieselgur oder einer anderen fossilen Kieselerde u. 15—30 Liter eines Gemisches, das durch Verrühren von 100 Liter W. mit 5—25 kg Bentonit od. dgl. erhalten wird, zu. (F. P. 928 608 vom 6/6. 1946, ausg. 3/12. 1947.)

DONLE. 7917

National Carbon Co. Inc., New York, übert. von: **George M. Skinner**, Kenmore, N. Y., V. St. A., *Flüssiges Reinigungsmittel zur Entfernung der Ansätze an den Innenwandungen von Brennkraftmaschinen, bestehend aus einem Lösungsmittelgemisch, welches einen Glykolmonoalkyläther, Methylamylacetat u. einen chlorierten KW-stoff z. B. Chlornaphthalin, Chlortoluol, Dichloräthyläther u. Äthylendichlorid, enthält* Außerdem sind enthalten ein Schmieröl zu 15—25%, etwa 5—25% W. u. 5—20% einer Morpholinseife. — Nach dem Beispiel hat das Reinigungsmittel folgende Zus.: 20 (Vol.-%) Mineralschmieröl (S.A.E. 20), 10 W., 15 Äthylenglykolmonobutyläther, 15 Methylamylacetat, 30 Chlornaphthalin u. 10 Morpholinoleat. (A. P. 2 431 776 vom 8/4. 1942, ausg. 2/12. 1947.)

FRANZ MÜLLER. 7917

Fritz Schmid, Schweiz, *Säuberung der Oberflächen an mineralischem Material* (Fassaden, Gartenmauern, Grabsteinen usw.) mit einer wss. Fl., die H₃PO₄ u. HCl, ferner gegebenenfalls Milch-, Citronen-, Schwefelsäure, organ. oder anorgan. Salze, Farbstoff, Kaolin, Kartoffelstärke, Riechstoff, enthält. — Beispiel für die Zus.: 45 (Teile) H₃PO₄, 27 HCl, 10 W., 13 Kaolin, 3 Stärke, 1 Methylengrün, 1 Riechstoff. — Das Mittel eignet sich auch für die Reinigung von Badewannen, Toiletten usw. (F. P. 925 764 vom 18/4. 1946, ausg. 12/9. 1947.)

DONLE. 7917

XVIIIa. Cellulose. Zellstoff. Papier. Papierdruck. Celluloid.

F. T. Ssolodki und A. A. Nowak, *Über die Sterine der Sulfatseife*. I. Mitt. In Sulfatseife, dem das Tallöl liefernden Abfallprod. der Sulfatcellulosefabrikation, weisen Vff. folgende Sterine nach: β -Silosterin, C₂₉H₅₀O, F. 136—137°, $[\alpha]_D^{20} = -23,11^\circ$; ein Sterin mit 2 Äthylenbindungen, C₂₈H₄₈O, F. 132°, $[\alpha]_D^{20} = -21,70^\circ$; ein Sterin mit 3 Äthylenbindungen, C₂₉H₄₆O, F. 140—143°, $[\alpha]_D^{20} = -22,30^\circ$. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 20. 864—69. Sept. 1947. Forsttechn. Kirow-Akad.)

FÖRSTER. 7960

A. G. Arend, *Schwefeldioxyd zum Bleichen von Zellstoff. Neuere Entwicklungen*. Einleitend wird ein kurzer Überblick über das Sulfitverf. gegeben u. dann näher auf

die Herst. der Calciumbisulfatlauge eingegangen. Besprochen wird auch die Gewinnung von SO₂ aus den Abgasen der elektr. Metallschmelze bei der Verarbeitung schwefelhaltiger Erze sowie aus den Rauchgasen der Kesselfeuerung beim Verbrennen schwefelhaltiger Kohle. Weitere Einzelheiten bes. hinsichtlich der Weiterverarbeitung des gewonnenen SO₂ für die Zellstofffabrikation werden angeführt. (Chem. Prod. chem. News 10. 53—55. Mai/Juni 1947.) P. ECKERT. 7962

M. M. Kopanzew, *Neues rationelles Schema der Regeneration von schwefeligen Gasen.* (Vgl. C. 1948, II. 452.) Es werden Nomogramme zur Best. der Turm- u. Kochsäure abgeleitet. Vt. führt ein Arbeitsschema für eine kalte Regeneration mit einem Rezipienten u. ein Arbeitsschema für eine heiße Regeneration mit einem ROSENBLAD-Kühler an, wodurch eine Erhöhung der Kochsäurekonz. erreicht wird. Eine verhältnismäßig starke Kochsäure wurde durch Erhöhung von CaO-Geh. in der Säure erhalten. (Бумажная Промышленность [Papierind.] 22. Nr. 5. 19—26. Juli/Aug. 1947.) TROFIMOW. 7962

Lane F. McBurney, *Die Oxydationsbeständigkeit von Cellulosederivaten.* I. Mitt. *Die Wärmebeständigkeit von Äthylcellulose.* Vortragsreferat. Es wird gezeigt, daß die verminderte Wärmebeständigkeit von Äthylcellulose bei erhöhten Temp. (60—90°) auf Oxydation beruht, die nur durch O₂ der Luft verursacht wird. Der Oxydationsverlauf in reinem O₂ folgt einem typ. Kettenmechanismus, in welchem die Geschwindigkeit der Peroxydbldg. vorherrschend ist. Der Äthoxy- u. der Viscositätsverlust wird durch die anschließende Zers. infolge des gebildeten Hydroperoxyds hervorgerufen. Die Induktionsperiode der Rk. ist abhängig von der An- oder Abwesenheit von Kettenreaktionsbeschleunigern wie Peroxyden oder Aldehyden. Die Rk. kann durch Hinzufügen von typ. Antioxydantien verhindert oder verzögert werden. Weitere Einzelheiten werden besprochen. (Papier 1. 193. Nov. 1947. Wilmington 99, Del., Hercules Exp. Stat., Hercules Powder Co.) P. ECKERT. 7970

Evan F. Evans und Lane F. McBurney, *Die Oxydationsbeständigkeit von Cellulosederivaten.* II. Mitt. *Die Beständigkeit von Äthylcellulose gegen ultraviolette Bestrahlung.* Vortragsreferat. (I. vgl. vorst. Ref.) Die Beständigkeit von Äthylcellulose gegenüber ultraviolettem Licht ist eine Funktion ihrer Oxydationsbeständigkeit. Der Verlauf der Äthylcelluloseoxydation bei 50° wurde sowohl im Dunkeln wie unter ultravioletter Bestrahlung untersucht. Die Viscositätsverminderung, der Verlust an Äthoxyl, die Verfärbung sowie die Bldg. von Peroxyden u. Säuregruppen bei fortschreitender Oxydation wurden für gleiche Sauerstoffabsorptionen, für die ultraviolet beschleunigte u. für die Rk. im Dunkeln verglichen. Es wurde ein geringer Unterschied zwischen beiden Rk. beobachtet. Die Ursachen dieses Verlaufes werden angeführt. Es wurde weiter versucht, die durch ultraviolettes Licht beschleunigte Oxydation durch Hinzufügen der üblichen Antioxydationsmittel zu verzögern. (Papier 1. 193—94. Nov. 1947. Wilmington 99, Del., Hercules Exp. Stat., Hercules Powder-Co.) P. ECKERT. 7970

Evan F. Evans und Lane F. McBurney, *Die Oxydationsbeständigkeit von Cellulosederivaten.* III. Mitt. *Die Wärmebeständigkeit von Acetylcellulose.* Vortragsreferat. (II. vgl. vorst. Ref.) Celluloseacetat (I) ist im großen u. ganzen gegenüber Sauerstoffoxydation beständig. Bei genügend hohen Temp. erleidet jedoch auch I eine Oxydation. Verfolgt wurde der Verlauf der Oxydation in O₂ bei 160°. Bei oxydativem Abbau wurden CO u. a. flüchtige Substanzen gebildet. Die Kurven für den verbrauchten O₂ in Abhängigkeit von der Zeit werden angeführt, u. die Ergebnisse diskutiert. Die wahre Viscosität des I fiel stark ab. Bei der Oxydation sek. I stieg der %-Geh. gebundener Essigsäure mit fortschreitender Oxydation u. erreichte schließlich den Triacetatwert. Eine Erklärung hierfür wird gegeben. Der aus aceton. Lsg. hergestellte Film hält geringe Mengen Aceton zurück, was eine geringe aber schnelle hängesoxydation bewirkt. Schon 0,001% freie H₂SO₄ im I-Film führt zu einer Herabsetzung der Beständigkeit u. zu einer Beschleunigung der Oxydation. (Papier 1. 194. Nov. 1947.) P. ECKERT. 7970

* Per Fadum und H. Th. Refsum, *Celluloseherstellung.* Das Kochen u. Waschen der Cellulose wird nicht wie bisher in getrennten, sondern in dem gleichen Gefäß ausgeführt, wobei das Waschwasser zu Beginn des Auswaschens möglichst genau die gleiche Temp. wie die Cellulose haben muß. Die Waschl. wird aus dem Gefäß kontinuierlich unten abgezogen. (N. P. 72 595, ausg. 29/9. 1947.) KALIX. 7957

* Nordmalings Angsags Aktiebolag, übert. von: P. H. Collin und H. N. Sköldquist, *Abscheidung von Hemicellulose aus Lignocellulose.* Lignocellulosehaltiges Material wird in zerkleinertem Zustande mit Dampf unter 10—80 at behandelt, bis die darin ent-

haltene Hemicellulose vollständig hydrolysiert ist. Dann wird das Material mit W. ausgewaschen u. in der üblichen Weise auf Cellulose verarbeitet. (Schwed. P. 119 934, ausg. 14/10. 1947.) KALIX. 7957

* **Aktiebolaget Kamyr**, übert. von: **J. C. F. C. Richter**, *Bleichung von Cellulose*. Bei Anwendung eines zweistufigen Bleichverf. für die Cellulose werden die alkal. Bleichlsgg. in Form heiser Lsgg. angewandt, u. zwar so, daß die Cellulose nicht zusammen mit den Lsgg. erwärmt, sondern der schon erwärmten Lsg. zugesetzt wird. Die Wärmeenergie der verbrauchten Lsgg. wird durch einen Wärmetauscher wiedergewonnen. Der Cellulosegeh. der Lsgg. soll während des Verf. 8% betragen. (Schwed. P. 119 936, ausg. 14/10. 1947.) KALIX. 7957

* **Hercules Powder Co.**, übert. von: **Wm. H. Crockford** und **Forest B. Evans**, *Gewinnung von α -Cellulose*. Zerkleinertes Holz wird mit W., das eventuell eine geringe Menge Säure enthält, 0,4—1,75 Stdn. auf 300—375° erhitzt, mit heißem W. ausgewaschen u. mit einem Gemisch von NaOH + Na₂S im Verhältnis 1 : 5,1—0,8 : 1 verrührt, so daß die Gesamtmenge an Na₂O 4—8% des Gewichts der Lsg. beträgt. Das Gemisch wird 3 Stdn. auf 300—400° erhitzt u. hat dann einen Geh. an α -Cellulose von 97,1% u. eine Cl-Zahl von 4,9. Das Reaktionsprod. eignet sich bes. zur Herst. von Celluloseestern. (E. P. 594 835, ausg. 20/11. 1947.) KALIX. 7959

* **Hercules Powder Co.**, übert. von: **Lee Dans Collans**, *Cellulosegewinnung*. Rohe Baumwollinters werden zunächst 45 Min. lang bei 25° mit 9—15%ig. NaOH in Mengen von 20 (Teilen) NaOH auf 1 Linters behandelt, dann die Lsg. abgepreßt u. die NaOH ausgewaschen. Anschließend werden sie 1½ Stdn. lang mit verd. Hypochloritlsg. behandelt, ausgewaschen, u. mit 2,5%ig. NaOH, die 0,8% ihres Gewichts Türkischrotöl enthält, 3 Stdn. bei 135° u. 30 lbs./sq. in. Druck gekocht. Das Material wird dann ausgewaschen, nochmals mit Hypochlorit gebleicht, gewaschen u. getrocknet. Durch diese Verarbeitung wird es vollständig von den sog. Palisadenzellen befreit. (E. P. 593 768, ausg. 24/10. 1947.) KALIX. 7959

* **S. Svensson**, *Sulficellulose*. Der Digester wird mit zerkleinertem Holz gefüllt, dann von unten SO₂ eingelassen u. von oben W. in feinverteilterm Zustande eingespritzt. Das Ventil am oberen Ende bleibt dabei so lange offen, bis die entweichende Luft eine hohe Konz. an SO₂ aufweist. Dann wird es geschlossen u. das Gefäß vollständig mit W. gefüllt. Die anschließende Digestion wird in der üblichen Weise ausgeführt. (Schwed. P. 120 042, ausg. 28/10. 1947.) KALIX. 7963

* **Commercial Papeleria Torras S. A.**, übert. von: **Antonio X. Bas**, *Aufarbeitung von Schwarzlauge aus der Cellulosefabrikation*. Die Lsg. wird mit CO₂ oder Heizungsabgasen behandelt, wobei die Temp. der letzteren jedoch 60° nicht übersteigen darf. Hierdurch wird das Lignin ausgefällt. Nach beendeter Rk. wird es durch Erwärmen der Lsg. auf 90° koaguliert, dann abfiltriert, gewaschen u. getrocknet. Die Lsg. wird mit Kalk wieder alkal. gemacht u. in geeigneter Weise weiter verwendet. (E. P. 592 672, ausg. 25/9. 1947.) KALIX. 7963

Joseph G. Denny jr., übert. von: **Annette H. Pratt** und **Wm. B. Pratt**, Boston, Mass., V. St. A., *Herstellung von Acetylcellulose*. Die Cellulose wird zunächst auf einen W.-Geh. von weniger als 1% getrocknet u. dann mit einer 2%ig. Lsg. von 70—72%ig. Perchlorsäure in wasserfreiem Methanol imprägniert. Die überschüssige Lsg. wird leicht abgepreßt u. der Methanolgeh. des Materials durch Verdampfen auf etwa 10—30% vermindert, so daß der HClO₄-Geh., bezogen auf trockne Cellulose, 1,4—1,5% beträgt. Die Acetylierung wird mit Essigsäureanhydrid ausgeführt, das entweder in unverdünntem Zustande oder in einer Lsg. von Äthyl- oder Methylacetat angewandt wird. Dabei entsteht aus HClO₄ Cl₂O₇, das katalyt. wirkt. Während der Rk. muß dauernd Luft eingeblasen werden, damit der Luft-O₂ die Red. von Cl₂O₇ zu niederen Oxyden verhindert. (A. P. 2 429 643 vom 4/8. 1939, ausg. 28/10. 1947.) KALIX. 7971

Joseph G. Denny jr., Boston, Mass., V. St. A., übert. von: **Annette H. Pratt** und **Wm. B. Pratt**, Boston, Mass., V. St. A., *Herstellung von Acetylcellulose*. Die Cellulose wird zunächst nach dem im A. P. 2 429 643 (vgl. vorst. Ref.) beschriebenen Verf. vorbereitet u. dann mit *Borsäure* (statt mit Perchlorsäure) imprägniert. Die Acetylierung wird in derselben Weise wie beim obengenannten Verf. ausgeführt. Dabei wird H₃BO₃ durch das Essigsäureanhydrid zu B₂O₃ dehydratisiert, das als Acetylierungskatalysator wirkt. (A. P. 2 429 644 vom 4/8. 1944, ausg. 28/10. 1947.) KALIX. 7971

* **Camille Dreyfus**, übert. von: **George W. Seymour** und **Victor S. Salvin**, *Ätherester des Pentaerythrits*, die als *Plastifizierungsmittel* für Celluloseacetat dienen, erhält man durch Behandlung von 1 Mol Pentaerythrit (I) mit ca. 1 Mol eines veräthernden Mittels u. anschließende Veresterung der verbleibenden OH-Gruppen. — Ein Gemisch von

272 (Gew.-Teilen) I u. 145 C₂H₅CHO erhitzt man 16 Stdn. unter Rückfluß mit 5 H₂SO₄, neutralisiert die H₂SO₄ mit Ca(OH)₂ u. filtriert das ausgefallene CaSO₄ ab. Das Filtrat, das I-Monobutylal enthält, wird zu einer dicken Fl. eingedampft, 2 Stdn. mit 487 (CH₃CO)₂O u. 5 CH₃COONa unter Rückfluß erhitzt, die CH₃COOH durch Fraktionieren entfernt u. das erhaltene I-Butyraldiacetat unter Druck abdestilliert. (Can. P. 442 809, ausg. 8/7. 1947.) ROICK. 7971

VIII b. Textilfasern.

E. Herzog, *Hochfrequenzheizung und Infrarotstrahlung*. Es gibt zwei Arten von Hochfrequenzheizung, die induktive u. die kapazitive oder dielektrische. In der Textilindustrie ist die Anwendung des Infrarotes zu Trocknungszwecken bedeutend (Trocknen von gewaschener Wolle, Carbonisieren, Schlichten, Knitterfestappretur). Bisher wurden keine Verschlechterungen von Bruchlast, Bruchdehnung oder Farbton von Wolle, Baumwolle, Leinen u. Kunstseide durch Bestrahlung mit dem Trockenstrahler gefunden. Die Infrarottrocknung bewährte sich ferner zur Erwärmung von Papierbahnen vor der letzten Feuchtpresse (15% Dampfersparnis u. Produktionssteigerung um 10–20%). Der Hochfrequenzheizung (dielektr.) bedient man sich ferner bei der Herst. von Preßkörpern aus Kunstharz, beim Entwässern des Penicillins usw. (Textil-Rdsch. [St. Gallen] 2. 380–83. Okt. 1947. Zürich.) ZAHN. 8024

Ja. Ss. Salmanson, *Die Automatisierung der Fließprozesse von Bleichereien*. Als wichtigster Teil der Automatisierung wird die Anwendung von Gruppenpulten mit Kontroll- u. Meßgeräten, Signalvorr. u. Kommandoorganen empfohlen. Vf. gibt eine Beschreibung (Abb.) einiger Hilfsapp. für die Automatisierung mit teils elektr., teils mechan. Steuerung. (Текстильная Промышленность [Textil-Ind.] 7. Nr. 6. 26. bis 30. Juni 1947.) R. K. MÜLLER. 8026

M. Koslow, *Die Hypochlorit-Chlorit-Bleiche*. Beim Bleichen mit einem Gemisch von NaClO u. NaClO₂ erweist sich NaClO₂ ähnlich wie Harnstoff als (langsam wirkender) Aktivator des NaClO, wobei es im alkal. Medium in NaClO₂ übergeht. Verss. zeigen, daß die Bleichwrkg. im wesentlichen nur dem NaClO, nicht dem NaClO₂ zukommt. Die Bleichwrkg. wird gemessen durch Best. der Zeit, in der eine Lsg. von Orange II (0,7 g/l) durch die Bleichlsg. unter sonst gleichen Bedingungen bis zum Farbton einer Vergleichslsg. von K₂Cr₂O₇ (0,04 g/l) entfärbt wird. (Текстильная Промышленность [Textil-Ind.] 7. Nr. 12. 23. Dez. 1947.) HELD. 8026

M. Ss. Klebanow, *Kenaf — ein Austauschstoff für Jute*. Der seit 1933 erfolgte Anbau von Kenaf in der Sowjetunion hat sich gut entwickelt, bes. in Kasakstan u. Kirgisien. Vf. empfiehlt eine weitere Ausdehnung des Anbaues in Mittelasien u. die Verarbeitung der Faser mit Schwingturbinen in Verb. mit Entbastungsaggregaten zur trockenen Bearbeitung u. anschließender Warmwasserbehandlung. (Текстильная Промышленность [Textil-Ind.] 7. Nr. 4. 52–53. April 1947.) R. K. MÜLLER. 8052

—, *Meinungsaustausch über Analyse*. Kurzer Überblick über die qualitative u. quantitative Analyse der in Netzmitteln u. anderen Textilhilfsstoffen vorkommenden Sulfonate. (Chim. analytique [4] 29. 44–45. Febr. 1947.) METZNER. 8098

Ciba Akt.-Ges. bzw. Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Herstellung neuer Halbesters von ungesättigten Carbonsäuren*. Man setzt 1 Mol einer aliph. Verb. (A), die mindestens 12 C-Atome, eine alkohol. Oxygruppe u. mindestens 1 Heteroatom, das die C-Atomkette unterbricht, aber kein bas. N-Atom enthält, mit 1 Mol einer ungesätt., aliph. oder cycloaliph. Dicarbonsäure oder einem funktionellen Deriv. einer solchen Säure um. Als Verb. A eignen sich N-Oxyalkylamide u. Oxyalkylester höherer Fettsäuren, wie die N-(β-Oxyäthyl)-amide von Palmitin-, Stearin- oder Ölsäure u. der Stearinsäure-β-oxyäthylester (IV); Oxyalkyläther höherer aliph. Alkohole, wie β-Oxyäthyl-octadecyläther; Oxyalkylgruppen enthaltende, höhermol. Thioäther, wie β-Oxyäthyl-octadecylthioäther. An Dicarbonsäuren sind Fumar-, Maleinsäure (I); Anlagerungsprod. von I an Butadien (II) oder seine Homologen, wie Tetrahydrophthalsäure (I-II-Additionsprod.), genannt. — Die Prodd. sind als Alkalisalze wasserlös. u. können dank ihrer Oberflächenaktivität als Textilhilfsmittel (Schaum-, Reinigungsmittel) verwendet werden; die Salze verleihen Cellulosefasern weichen Griff, bes. in hartem Wasser. — Beispiele für die Umsetzung von 32,5 (Teilen) Stearinsäure-N-(β-oxyäthyl)-amid mit 9,8 Maleinsäureanhydrid (III) bei 95–100° (bis zur W.-Löslichkeit einer mit NaOH neutralisierten Probe) u. Überführung des Halbesters in sein Na-Salz; von Ölsäure-N-(β-oxyäthyl)-amid bzw. IV mit III. (F. P. 924 448 vom 26/3. 1946, ausg. 5/8. 1947. Schwz. Prior. 9/4. 1945.) DONLE. 8029

Produits Chimiques de la Montagne Noire, Frankreich (Tarn), Herstellung von Textilbehandlungsmitteln von ausgezeichneter Gleitwirkung. Man stellt Emulsionen von veresterten oder unveresterten, trocknenden oder halbtrocknenden Ölen u. eine Verschmierung verhindernden Adsorbentien, wie Bentonit, Tonerde usw., her. — Z. B. werden 300 (Teile) Traubenkernfettsäuren mit A. in Ggw. von H₂SO₄ verestert (bis zu einer SZ. von 5—10), der Ester in einem Gemisch von 15 sulfoniertem Ölein, 50 Bentonit u. 635 W. langsam eingegossen u. die M. homogenisiert. (F. P. 53 889 vom 29/12. 1944, ausg. 10/1. 1947. Zusatz zu F. P. 906 650; G. 1946. I. 566.) DONLE. 8029

I. R. Geigy A. G., Schweiz, Herstellung von Hydrophobierungsmitteln für Textilien. Man kondensiert durch höhermol., aliph. Carbonsäuren acylierte Verb. der Guanidinreihe mit Formaldehyd (I) oder I abgebenden Mitteln u. einer anderen Guanidinverb. u. behandelt die Reaktionsprodd. mit einem Überschuß an I oder I abgebenden Mitteln nach. Die Hydrophobierung der Fasern wird vorzugsweise in saurem Medium u. einem einzigen Bad, gegebenenfalls unter Zufügung von Metallsalzen der 2. bis 4. Gruppe des Period. Syst. (Al-Triformiat, CaCl₂, MgCl₂, SnCl₂, ZnCl₂, ZrOCl₂ usw.), vorgenommen. Als Ausgangsstoffe kommen Guanidin, Dicyandiamid (IV), Guanylharnstoff (II), Biguanid (III), Guanazol usw., also allg. Verb., die die $\begin{matrix} >N \\ >N \end{matrix} > C = NH$ -Gruppierung aufweisen, in

Betracht. — Z. B. löst man 21 (Teile) II in 100 W., rührt in die Lsg. bei n. Temp. tropfenweise 30 Stearinsäurechlorid (V) ein, löst 19 des ausfallenden Stearoylguanylharnstoffs vom F. 132° bei 60° in 230 Vol.-Teilen Eisessig, gibt 4 Paraformaldehyd (VI) u. 10 IV zu, leitet 3 Stdn. bei 70° trockenes HCl-Gas ein, gießt in verd. NaOH, wäscht den Nd., erhitzt 20 des Prod. mit 20 (Vol.-Teilen) 85%ig. HCOOH u. 200 I-Lsg. (27,8%ig.) kurze Zeit. Wasserlösl., gallertartige Masse. Ähnliche Erzeugnisse mit Palmitin- oder Montansäurechlorid. IV kann durch III ersetzt werden. — III wird mit V zu Stearoylbiguanid acyliert, das Prod. mit II u. VI umgesetzt u. mit I nachbehandelt. (F. P. 920 954 vom 30/1. 1946, ausg. 23/4. 1947. Schwz. Prior. 31/1. 1945.) DONLE. 8037

I. R. Geigy A. G., Schweiz, Herstellung neuer Hydrophobierungsmittel für pflanzliche, tierische und künstliche Fasern. Man kondensiert reaktionsfähige Derivv. von höhermol. Säuren, z. B. die Halogenide, Ester, Amide, Imide, Anhydride, mit Verb. der Guanidinreihe u. behandelt die Prodd. dann mit einem Überschuß an Formaldehyd (I) oder an I abgebenden Stoffen. Die Erzeugnisse lösen sich koll. in W. ohne Zusatz von Emulgierungs- oder organ. Lösungsmitteln u. werden in saurem Medium angewendet. Ein Zusatz von wasserlösl. Salzen der 2., 3. oder 4. Gruppe des Period. Syst. erhöht den hydrophobierenden Effekt noch. Als Guanidinverb. eignen sich Guanidin, Dicyandiamid, Guanylharnstoff (II), Biguanid (IV), Guanazol usw. — Z. B. löst man 10 (Teile) II in 10 W., gibt 10 Vol.-Teile Aceton zu, rührt schnell eine Lsg. von 28 Heptadecylisocyanat (V) in 70 Vol.-Teilen Aceton ein. Unter Wärmeentw. fällt das Amidoheptadecylamid der Guanidindicarbonsäure, C₁₇H₃₅-NH-CO-NH-C(:NH)-CO-NH₂ (III), F. 135°, aus. III auch aus II u. Heptadecylcarbaminsäurechlorid. 20 Teile III werden kurze Zeit mit 20 (Vol.-Teilen) 85%ig. HCOOH u. 200 27,8%ig. I-Lsg. erwärmt. Viscose, opalisierende, mit W. verdünnbare Lösung (VI). — Aus II u. Chlorkohlensäureoctadecylester Amidooctadecylester von Guanidindicarbonsäure, C₁₈H₃₇-O-CO-NH-C(:NH)-NH-CO-NH₂, F. 128°, der mit I weiter behandelt wird. — Aus IV u. V Heptadecylamid von Biguanid-carbonsäure, C₁₇H₃₅-NH-CO-NH-C(:NH)-NH-C(:NH)-NH₂; Umsetzung mit I. — Aus 2 Mol V u. 1 Mol IV das Diheptadecylamid von Biguaniddicarbonsäure; Umsetzung mit I. — Aus II u. p-Octadecylphenylisocyanat das Amid-p-Octadecylanilid von Guanidindicarbonsäure, C₁₈H₃₇-C₆H₄-NH-CO-NH-C(:NH)-CO-NH₂; Umsetzung mit I.—Man löst bei 50° 51 (Teile) II-Sulfat in 150 Pyridin u. 54 NaOH (30%ig.), rührt langsam eine Lsg. von 64 Stearinsäure-N-chloramid in 100 Pyridin ein, kühlt u. isoliert den Niederschlag. Ähnliche Prodd. aus Stearinsäure-N-bromamid, Palmitinsäure-N-chlor- oder -bromamid. — Beispiel für die Behandlung von Zell- oder Baumwolle mit VI in Ggw. von Al-Triformiat, ZrOCl₂, CaCl₂, MgCl₂, ZnCl₂ oder SnCl₂. (F. P. 918 396 vom 4/12. 1945, ausg. 6/2. 1947. Schwz. Prior. 5/12. 1944.) DONLE. 8037

Joseph Bancroft & Sons Co., V. St. A., Erzeugung dauerhafter, glänzender Effekte auf Geweben aus Baumwolle, Kunstseide usw. Man unterwirft die Ware der Einw. eines Schlichtungsmittels oder dgl., bedruckt sie mit einer Lsg., die ein nach der Polymerisation wasserunlös. werdendes Harz, ein Dickungs- u. ein Gleitmittel enthält, trocknet sie u. bewirkt dann durch Kalandrieren die Polymerisation des Harzes u. gleichzeitig das Auftreten der Glanzeffekte. Damit die nicht bedruckten Stellen die gleichen Reibungseigg. wie die bedruckten erhalten, wird für die Schlichte ein geeignetes Mengenverhältnis zwischen Dickungs-, Gleitmittel u. W. gewählt [z. B. 40 (Teile) Dextrin, 4 Olein auf 225 Liter]; sie kann außerdem die Azokomponente (Naphthol AS usw.) für einen Farb-

stoff enthalten, der durch Nachbehandlung mit einer Diazkomponente (Echtrot GL u. a.) entwickelt wird. — Es sind sowohl sauer als auch bas. polymerisierbare Harze brauchbar; bes. geeignet sind Harnstoff-Formaldehydharze. — Beispiele. (F. P. 925 990 vom 24/4. 1946, ausg. 18/9. 1947.) DONLE. 8039

XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

A. M. Kaufman, *Zur Berechnung von gebrästem Torf nach der Methode der Veränderung des Umfanges der Stapel*. Vf. lehnt die von WARENZOW (Торфяная Промышленность [Torfindustrie] 24. [1947.] Nr. 7.) vorgeschlagene Meth. als nicht geeignet ab. (Торфяная Промышленность [Torfindustrie] 24. Nr. 8. 7—9. 1947.) v. FÜNER. 8122

N. I. Pjawschenko, *Schätzungsweise Bestimmung des Heizwertes von Torf*. Der Heizwert des Torfs hängt von seinem Aschegeh. im Rohzustand ab. Einem Aschegeh. von 10—15% entspricht ein Heizwert von 5440 kcal; ferner: 15—25% 5380 kcal; 25—35% 5340 kcal; 35—40% 5300 kcal. Aus diesem Heizwert Q_r errechnet sich bei absol. trockenem Torf dessen Heizwert $Q_{tr} = Q_r(100 - A')/100$, wobei A' der Aschegeh. im trockenen Torf ist; analog wird bei teilweise getrocknetem Torf verfahren. Für den unteren Heizwert ist außerdem noch der Wärmeverbrauch für die Verdampfung des W. zu berücksichtigen. (Торфяная Промышленность [Torfindustrie] 24. Nr. 9. 26 28. Sept. 1947.) R. K. MÜLLER. 8122

W. G. Gorjatschkin und Ss. A. Ssidjakin, *Physikalisch-chemische Konstanten von Sapropel*. Die untersuchten Sapropelproben enthielten im Durchschnitt 93,5% W. bei einem Aschegeh. von 23,6%. Die D. der festen Phase von Sapropel (I) betrug 1,46—1,90 bei einem Aschegeh. von 8,8—51%. Das Vol.-Gewicht von I steigt beim Trocknen stetig an. Die Wasseraufnahmefähigkeit von luftgetrocknetem I ist 2—4mal kleiner als bei Torf, diese Erscheinung wird erklärt mit dem hohen Dispersitätsgrad von I. Die Bruch- u. Druckfestigkeit von luftgetrocknetem I beträgt im Durchschnitt 56,8 kg/qcm bzw. 168,0 kg/qcm. Hinsichtlich der Verdampfungsintensität bei der Lufttrocknung besteht kein nennenswerter Unterschied zwischen Torf u. I. Je höher die Dispersität von I u. Torf, um so weiter nach links verschiebt sich der krit. Punkt a auf den Verdampfungskurven, d. h. der Eintritt der Periode der abnehmenden Verdampfungsgeschwindigkeit u. der inneren Diffusion bei niedrigeren Feuchtigkeitsgehh. von I u. Torf. (Торфяная Промышленность [Torfindustrie] 24. Nr. 12. 5—11. Dez. 1947. Moskau, Torf-Inst.) TROFIMOW. 8122

W. G. Gorjatschkin, *Über eine Methode zur Berechnung der Entwässerungsdauer der Hydromasse während des Zeitraumes Ausbreitung — Formgebung*. Zur Berechnung der Entwässerungsdauer wird der ganze Prozeß in 2 Perioden eingeteilt; in der 1. Periode erfolgt die Entwässerung durch Filtration des W. in den Boden u. nebenher durch Verdampfung in die Atmosphäre, wobei die Feuchtigkeit in dieser Periode bis zur vollen Wasserkapazität der Hydromasse abnimmt. In der 2. Periode erfolgt die Entwässerung bis zur Verformungsfeuchtigkeit nur durch Verdampfung. (Торфяная Промышленность [Torfindustrie] 24. Nr. 8. 12—13. 1947.) v. FÜNER. 8134

P. I. Kisselew und A. A. Schesstow, *Verbesserung von Luftseparatoren für Pyrite und andere schwere Beimengungen der Kohle*. An einem Versuchsseparator wurden die wichtigsten, die Trennung von Kohle u. Verunreinigung beeinflussender Faktoren untersucht. 1. Einfl. der Leistungsfähigkeit auf den Wirkungsgrad (Verhältnis des abgeschiedenen Pyrits zum Gesamtpyrit). Der Wirkungsgrad sinkt proportional der Leistung. 2. Beeinflussung der ausgetragenen Pyritmenge durch Veränderung der Luftzufuhr. 3. Einfl. des W.-Geh. auf den Wirkungsgrad. Mit steigendem W.-Geh. fällt der Wirkungsgrad schwach. 4. Einfl. der Korngrößen. Fraktionen mit engem Korngrößenbereich geben besseren Wirkungsgrad als so che mit breitem Korngrößenbereich. 5. Eigg. des abgeschiedenen Pyrits. Dieser soll etwa 35% Kohle u. 65% Pyrit u. a. Gesteinsarten enthalten. 6. Der Widerstand des Separators u. die benötigte Luftmenge. Weiter werden konstruktive Einzelheiten behandelt. (Известия Всесоюзного Тепло-технического Института Имени Феликса Дзержинского [Ber. allruss. wärmetechn. Inst. Felix Dserschinski] 16. Nr. 7. 7—13. Juli 1947. Heiz Labor.) J. SCHMIDT. 8134

—, *Flüssige Produkte der Tieftemperaturverkokung. Eine Übersicht über die jüngsten Entwicklungen*. Nach einem Vortrag von W. A. Bristow Überblick über den Stand der Tieftemperaturverkokung in England. Die sogenannten Nebenprodd. gewinnen mehr u. mehr an Bedeutung, u. das frühere Ziel, lediglich einen kurzflämmigen Brennstoff, bes. für den Hausbrand, zu erzeugen, erscheint auch wirtschaftlich überholt. (Iron Coal Trades Rev. 154. 299—301. 7/2. 1947.) LÖBBECKE. 8140

B. I. Kusstow und I. A. Kopeliowitsch, *Über das Verfahren der Bestimmung der Dauer der Verkokung und der Temperaturleitfähigkeit der zu verkokenden Schüttung.* Um die schwankende Sicherheit einer visuellen Farbbest. der Koksgase durch eine Temp.-Messung zu unterstützen, wird hier eine solche in der Zentralfäche des Kokskuchens mit einem Thermoelement von 3,5 m Länge in 2 m Entfernung vom Ofenboden durchgeführt. Die Angabe des Millivoltmeters wurde jede Stde. notiert, ebenso die Temp. der kalten Lötstellen. Die Gültigkeit der LITERSCHIEDTSCHEN Formel (Glückauf 4. [1934.] 77) für die Wärmeübertragung wird als zutreffend angenommen. Die Temp. in den Heizkanälen, die Zus. der Schicht u. ihr Aufschüttgewicht werden einzeln variiert u. die Temp.-Leitfähigkeit nach LITERSCHIEDT berechnet. Diese wird bei den „Giprokoks“-Öfen höher gefunden als bei den BECKER-Öfen, was durch die verschied. Dicke der Ziegelzwischenwand erklärt wird. Der Koeff. der Temp.-Leitfähigkeit steigt ferner mit steigendem Magerkohlegeh. sowie mit der Verminderung des Aufschüttgewichts. — Die mühsame Temp.-Best. ist nicht für jeden Ofen erforderlich; aber es müssen die Temp.-Leitfähigkeiten aus den Elementen des Prozesses berechnet werden, damit der Zeitpunkt des fertigen Kokskuchens richtiger als nach Augenmaß aus der Farbe der Koksgase bestimmt werden kann. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 13. 1205—09. Okt. 1947. Ukrainer Kohlechem. Inst.)

V. WILPERT. 8142

M. M. Germanjuk, *Die Stawropoler Erhebung — ein neues Gas-Petroleum führendes Gebiet des Nordkavkasus.* Die in den letzten Jahren erzielte Tagesausbeute der 418 bis 423 m tief liegenden gasführenden Schicht betrug 60 000 m³ Gas, bestehend aus 98% Methan mit einer Beimengung von 2% schweren KW-stoffen. Heizwert von 1 m³ Gas 8000 kcal. Eine 292—296 m tief liegende Schicht eines benachbarten Gebietes erwies sich als erdölführend. (Нефтяное Хозяйство [Petrol.-Wirtsch.] 25. Nr. 5. 37—38. Mai 1947. Stawropol.)

ТРОФИМОВ. 8188

P. P. Sabarinski, *Über die Petroleumführung der Maikoper Ausläufer der Schwarzen Berge des nördlichen Ossetien.* Auf Grund der Forschungsergebnisse kann in diesem Gebiet mit einer Zunahme der Sandsteinzwischenlagen u. ihrer Stärke gerechnet werden. Bei monokliner Inklinierung der Schichten nach Norden können dieselben als stratigraph. Sammelstellen für Erdöl u. Gas angesehen werden. (Нефтяное Хозяйство [Petrol.-Wirtsch.] 25. Nr. 4. 35—38. April 1947. Grosny.)

ТРОФИМОВ. 8188

N. T. Lindtrop, *Reduktion der Sulfate in den Naphthaquellen in Grosny.* In den naphthahaltigen Gebieten im östlichen Vorkaukasus ist eine auffallend rasche Verminderung der Sulfatmenge im W. der Naphthaböhrlöcher beobachtet worden. Bei einem Loch (Nr. 60/20) hatte sich die Sulfatmenge in 5 Tagen um 19,5% vermindert, in 15 Tagen war die Red. vollständig. Als Ursache hat sich das Vorhandensein von Sulfobakterien herausgestellt. Es liegt die Frage nahe, wie es kommt, daß diese Bakterien nicht die gesamte Naphthamenge aufgebraucht haben. Das ist jedoch nicht ohne weiteres möglich, denn die meisten Naphthavorkommen liegen so tief, daß die Temp. der sie bespülenden W.-Quellen 70—95° beträgt, während die Bakterien einer optimalen Temp. von 40—50° bedürfen. Somit sind nur die Außenbezirke u. höher gelegenen Quellen mit höherem W.-Spiegel der Zerstörungsgefahr durch Sulfobakterien ausgesetzt. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 57. 923—26. 21/9. 1947. Allunions-wiss.-Forschungsinst. für Naphthaschürfung.)

V. WILPERT. 8188

B. B. Lapuk, *Über die Verteilung des Druckes in Örtlichkeiten des Gasvorkommens.* Ableitung einer mathemat. Beziehung für den Druckabfall bei Filtration des Gases im Bohrloch u. für den mittleren Druck in der Gasschicht. Die Filtration des Gases im unbestimmten Bohrloch kann als eine Zwischenerscheinung zwischen einer flachen radialen u. einer sphär. Bewegung des Gases betrachtet werden. (Нефтяное Хозяйство [Petrol.-Wirtsch.] 25. Nr. 4. 26—32. April 1947.)

ТРОФИМОВ. 8188

P. P. Awdussin und M. A. Zwetkowa, *Struktur der naphthahaltigen Schichten und ihre Durchlässigkeit.* Es wurden verschied. Naphtha-Kollektorproben untersucht, meist natürliche Sandproben, u. deren Φ (hydraul. Charakteristik des Kollektors = $L/\Sigma l = \text{äquivalenter Perimeter} / \text{wirklicher Perimeter der Kanäle je qcm}$), Π_e (effektives Fassungsvermögen = Kapazität der Schicht) u. K (Filtrationskapazität der Schicht) ermittelt, wobei als Fl. Petroleum angewandt wurde. Die erhaltenen Kurven u. Tabellen zeigen, daß Beziehungen zwischen den Strukturparametern der Kollektorschicht u. der Filtrationsfähigkeit bestehen, das heißt $K = f(\Pi, \Phi)$, u. zwar: je größer Π_e , das heißt die effektive Porosität, um so schärfer hängt K von Φ ab. Es wurden namentlich 3 Serien mit Π_e 27—28, 20—23, 5—7 untersucht u. gefunden, daß bei Φ

= 0,010 u. $\Phi = 0,025$ scharfe Umbruchpunkte zu beobachten sind. Für Unterss. mit $\Phi > 0,050$ wurden Metallzylinder mit Öffnungen verwendet, da natürliche Kollektoren selten ein so hohes Φ aufzeigen. Die ausgeführten Messungen sind von prakt. Bedeutung u. zwar alle 3 Werte, nicht nur K allein, das die Geschwindigkeit der Naphthaverlagerung in der Schicht u. ihre Fassungskapazität nicht anzeigt. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 57. 943—45. 21/9. 1947. Inst. für fossile Brennstoffe der Akad. der Wiss. der UdSSR.) v. WILPERT. 8188

G. K. Maximowitsch, *Der Einfluß der Oberflächeneigenschaften des Schichtmediums auf den Mechanismus der Erdölverdrängung*. Die Annahme, daß quarz- u. calcithaltige Gesteine vom W. gut benetzt werden, konnte nicht bestätigt werden. Die durch capillare Hysteresis bedingte Benetzbarkeit des Gesteins mit Erdöl oder W. wird durch die Größe des sogenannten Kontaktwinkels Θ , an der Grenze Erdöl-W.-Gestein, bestimmt. Die Verdrängungsfähigkeit des Schicht- oder Injektionswassers wird durch die Größe der Benetzbarkeit charakterisiert. Zur Erzielung einer maximalen Erdölausbeute aus den Schichten muß Θ in der Nähe von 0° liegen. Je größer Θ , um so mehr wird Erdöl in den Schichtporen festgehalten. Die Best. von Θ erfolgt nach der Meth. des liegenden Tropfens, sogenannte „sessile drop method“⁴. (Нефтяное Хозяйство [Petrol.-Wirtsch.] 25. Nr. 4. 6—13. April 1947.) ТРОФИМОВ. 8188

M. A. Murssalimow und A. I. Isstomin, *Erfahrungen bei Verwendung von Rohrleitungen unter den Bedingungen der Verarbeitung des Petroleum des Zweiten Baku*. Für die Verarbeitung des Petroleum des Zweiten Baku, das einen hohen S-Geh. aufweist, werden folgende Stahlsorten für die Herst. von Rohrleitungen der Verarbeitungsapp. vorgeschlagen: 1. 8—10% Cr u. 0,5—1% Mo; 2. bis 18% Cr, 8% Ni u. 1% Ti; 3. 4—6% Cr, 0,6% Mo u. 1,2—1,5% Si. Die ersten beiden Stahlsorten sind teurer, jedoch korrosionsfester als ein Stahl mit 4—6% Cr u. 0,5% Mo. (Нефтяное Хозяйство [Petrol.-Wirtsch.] 25. Nr. 5. 38—42. Mai 1947. Tschernikowsk.) ТРОФИМОВ. 8192

R. B. Gun, *Die Verbesserung der Crackanlagen nach Winkler-Koch*. Es wird eine kombinierte Anlage für therm. u. katalyt. Cracken mit regenerierbarem Suspensoidkatalysator beschrieben. Die Katalysatormenge beträgt 2,8 bis 28 kg je m³ Rohöl. An Ausbeute gibt Vf. an 100 (Teile) Rohöl, 34 Bzn., 10 Gasöl, 47,46 Crackrückstand u. 8,54 Gas. Das Bzn. hat die Octanzahl 71,3. (Нефтяное Хозяйство [Petrol.-Wirtsch.] 25. Nr. 6. 41—48. Juni 1947.) ТРОФИМОВ. 8196

B. Ss. Gologorski und W. P. Judina, *Die Abwässer von Crackanlagen*. Es wurden die Abwässer der Crackanlage von Tschernikow untersucht. Die Abwässer sind farblos bis schwarzbraun u. trübe. Die Durchsichtigkeit nach SNELLEN beträgt 0—18°. Die Abwässer enthalten 0,1—5% Naphtha, 10—1200 mg/l gelöste KW-stoffe, 2,4 bis 1400 mg/l H₂S. Die Oxydierbarkeit betrug 20—200, feste Ndd. bis 105 g/l, Phenole bis 3 mg/l. Ein Leiten der Abwässer über Absetzbehälter (Ölabscheider) brachte nicht den gewünschten Erfolg. Der Ölgeh. verringerte sich um 50%, der H₂S-Geh. um 40%. Eine Neutralisation der Abwässer wurde nicht durchgeführt. (Гигиена и Санитария [Hyg. u. Sanitätswes.] 12. Nr. 3. 9—13. 1947. Ufa, Metschnikow-Inst. für Epidemiologie u. Mikrobiologie.) ТРОФИМОВ. 8196

W. Ss. Altschuler, *Die gegenwärtigen Methoden der Gasgewinnung für die Synthese flüssiger Brennstoffe*. Erörterung der verschied. Verf. u. der in Deutschland in Betrieb befindlichen Anlagen. Vf. beschreibt die Verf. mit Zirkulation des gasförmigen Wärmeträgers (Syst. KOPPERS u. SCHMALFELD), das Verf. mit Innenheizung des Reaktionsraumes (Anlage DIDLER) u. die Verf. mit an O₂ u. Wasserdampf angereicherter Windzufuhr (Syst. WINKLER u. WÜRT, THYSSEN-Generatoren u. LURGI-Anlage). (Вестник Инженеров и Техников [Anz. Ing. Techniker] 1947. 28—34. Jan.) НОХШТЕЙН. 8198

M. Prettre, *Methan, Reaktionsprodukt der Kohlenwasserstoffsynthese*. Ausführliche u. erweiterte Wiedergabe der in C. 1948. I. 438 referierten Arbeit. Vf. zeigt, daß die CH₄-Bldg. an einem frisch red. FISCHER-Kontakt weitgehend eingeschränkt u. sogar unterbunden werden kann, wenn das Synthesegas ziemlich stark mit einem Inertgas oder CH₄ verdünnt wird. Die CH₄-Bldg. ist eine Folge der stark en Temperaturerhöhung des frischen Kontaktes, u. alle Verf., die dieser Temperaturerhöhung u. damit der allzu schnellen Umsetzung entgegenwirken, wie Temperatursenkung, Verminderung des anfänglichen Umsatzes u. Erniedrigung des Partialdruckes der Prodd., verhindern die CH₄-Bildung. Daraus ist zu schließen, daß die bisher angenommene Carbiddg. des red. Metalls für die Entstehung kondensierbarer KW-stoffe keine zwingende Notwendigkeit ist. (Rev.

Inst. franç. Pétrole Ann. Combustibles liquides 2. 131—38. März. 195—200. April 1947. Lyon, École de Chim. industrielle.) ECKSTEIN. 8198

Randolph Riemschneider, *Schmierölartige Kohlenwasserstoffe aus Produkten eines Pechhochdruckhydrierwerkes*. Die Umsetzung der in einem Pechhochdruckhydrierwerk anfallenden Prodd. Gasol u. Gasphasemittelöl mit $AlCl_3$ als Katalysator lieferte bei einer Reaktionstemp. von 100° höhermol. KW-stoffe, die Schmierölcharakter besitzen u. nach Verschneiden mit einem handelsüblichen Kompressoröl als Hochdruckkompressorenschmieröl Verwendung finden können (Viscositätspolhöhe: 3,5; Flamm-punkt: 220°). Bei der Umsetzung treten gleichzeitig Polymerisation u. Kondensation ein; die erhaltenen Öle bestehen aus alkylierten KW-stoffen (mittleres Mol.-Gew. 390—440) annähernd gleicher Konst., die höchstens 1 Ringsyst. des Mittelöls im Mol. enthalten. Der H-Geh. der S-freien Öle liegt zwischen 12,0 u. 12,3%. (Einzelheiten vgl. Dissertation des Vf. [Jena 1943].) (Angew. Chem., Ausg. B 19. 92—93. April 1947. Berlin.) ECKSTEIN. 8220

J. Groff und R. Le Bras, *Der Viscositätsindex von Schmierölen in Abhängigkeit von der Viscosität nach Engler bei 50 und $100^{\circ} C$* . Die amerikan. Norm ASTM D 567—41 definiert den Viscositätsindex als Funktion der in Sek. Saybolt oder in Centistokes ausgedrückten Viscosität bei 100 oder $210^{\circ} F$ ($37,8$ oder $98,9^{\circ} C$), während in Kontinentaleuropa die Angabe in Gradengler bei 50 u. 100° üblich ist. Es werden Umrechnungsformeln u. graph. Tafeln gebracht. (Rev. Inst. franç. Pétrole Ann. Combustibles liquides 2. 341—44. Juli 1947.) ALLNER. 8220

H. C. Evans und D. W. Young, *Polymere und Viscositätsindex*. Die früheren (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 34 [1942.] 461) Befunde der Viscositäts-Konzentrationsbeziehung von *Polybuten* (I) in verschied. Lösungsmitteln werden ergänzt durch Unters. in Bzl., Toluol u. anderen. Die bekannte Verbesserung des Viscositätsindex von *Schmierölen* durch Zumischung kleiner Mengen hochmol. Polymerer wie z. B. in dem Handelsprod. *Paraton*, einer Mineralölmischung von I, läßt sich noch verstärken durch Zugabe dritter Komponenten, die die Löslichkeitsverhältnisse zwischen Öl u. Polymerern verringern. Als solche Komponenten sind in verschied. Öl-I-Gemischen untersucht *Ricinusöl*, *hydriertes Ricinusöl*, *Butylacetylricinoleat*, *Bis- $[\beta$ -(butyloxy)-äthyl]-phthalat*, *Di-n-butylphthalat* u. *Triäthylenglykol-bis-[2-äthylbutyrat]*. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 39. 1676—81. Dez. 1947. New York 4, N. Y., Enjay Co., Bayway, N. J., Standard Oil Co. of New Jersey.) BEHRLE. 8220

Rafael Quirós-Salinas und C. Rojas-Melgar, *Die peruanischen Asphaltprodukte der Erdölfelder von Talara*. Das Erdöl von Talara ist gemischt-bas. u. entspricht zu etwa 90% dem „High Cold Test“. Das daraus gewonnene *Fluxol* ist weniger viscos als das in den USA. verwendete. Auch in der Penetration u. in der Duktilität des Asphaltzements sind die Prodd. aus dem peruan. Erdöl den nordamerikan. überlegen. Vff. berichten über prakt. Anwendungsproben. (Inform. Mem. Soc. Ing. Perú 48. 119—29. Mai/Juni 1947.) R. K. MÜLLER. 8228

Socony Vacuum Oil Co., New York, N. Y., übert. von: **John A. Crowley**, Ir. Scarsdale, N. Y., V. St. A., *Turm für katalytische Gasreaktionen*. Um die körnigen Katalysatoren über den ganzen Querschnitt des gegenüber der engen Auslaßöffnung weiten Turmes gleichmäßig absinken zu lassen, sind oberhalb der Auslaßöffnung dachförmige oder jalousie artige, bes. kreisförmige Stützen in dem verengten Teil angebracht. Dadurch wird die absinkende Säule der Katalysatoren in Teilströme unterteilt. Die Einrichtung dient bes. zum Durchführen von Umwandlungsrrk. von gasförmigen schweren KW-stoffen. (A. P. 2 430 669 vom 13/7. 1944, ausg. 11/11. 1947.) HOLM. 8197

Standard Oil Development Co., V. St. A., übert. von: **Charles E. Hemminger und Edwin J. Gohr**, *Verfahren zum Cracken von flüssigen Kohlenwasserstoffen in Ggw. eines Katalysators, welcher ununterbrochen durch die Crackzone geleitet wird*, wobei die wirksame Katalysatormenge in Abhängigkeit von der jeweils zugeleiteten KW-stoff-Menge zugeführt wird. — *Gasöl* wird in Dampfform mit einem festen Adsorptionsmittel, z. B. mit Fullererde oder Bentonitton, welche durch Säurebehandlung aktiviert worden sind, bei 440 — 510° behandelt. Zweckmäßig wird das Öl vor dem Einleiten in die Crackzone vorgewärmt. (F. P. 918 062 vom 28/11. 1945, ausg. 29/1. 1947. A. Prior. 28/12. 1944.) M. F. MÜLLER. 8197

N. V. de Bataafsche Petroleum Mij., Niederländisch-Indien und **Ivor Gray Nixon**, *Spalten, Dehydrieren und/oder Cyclisieren von Kohlenwasserstoffen*. Man läßt die dampfförmigen KW-stoffe durch einen schwach geeigneten, sich drehenden Reaktionsbehälter aufstreichen u. schickt im Gegenstrom einen festen, z. B. pulverförmigen Katalysator durch den Drehofen. Gegeneinander versetzte, nicht völlig verschleißende Zwischen-

wände sorgen für innigen Kontakt. Der am unteren Ende der Reaktionskammer austretende Katalysator wird laufend regeneriert, die dampfförmig abziehenden Reaktionsprodd. werden fraktioniert. Der Reaktionsdruck beträgt ca. 2,8 kg/cm², die Temp. 350—600°. — Zeichnungen. (F. P. 924 495 vom 27/3. 1946, ausg. 6/8. 1947. E. Priorr. 1/3. 1945 u. 20/2. 1946.)

DONLE. 8197

* **Universal Oil Products Co.**, übert. von: **Charles L. Thomas**, *Katalytische Umwandlung von Kohlenwasserstoffen*. Als Katalysatoren verwendet man sublimiertes MoO₃ auf einem Träger niedergeschlagen, z. B. auf Al₂O₃, MgO, akt. Bentonit oder Montmorillonit, Ton, Kieselgur, bes. γ -Al₂O₃. — Feuchtes Al₂O₃ wird mit sublimiertem MoO₃ gemischt, getrocknet u. in dünne Blättchenform gebracht. Der MoO₃-Geh. beträgt 2—40%. Der Katalysator wird hergestellt durch Mahlen von 20 Gew.-Teilen akt. Al₂O₃ mit 20 sublimiertem MoO₃. Nach einstd. Mahlen werden 4% Harz als Bindemittel zugesetzt, u. die M. wird dann in Blättchenform gebracht. Danach wird das Harz durch Erhitzen im Luftstrom bei 932° F (500° C) wieder entfernt. Mit diesem Katalysator wird eine Naphtha vom Kp. 217—283° F (102—139° C), Bromzahl 0,3, Toluolgeh. 8,5 Vol.-%, Octanzahl 58, unter Zuführung von 3,5 Mol Wasserstoff auf 1 Mol Naphtha bei 960° F (515° C) u. 1000 lbs. Druck hydroformiert. Das fl. Umwandlungsprod. wird in einer Ausbeute von 83,2% erhalten. Kp. 194—248° F (90—120° C). Toluolgeh. 51,5%. Daneben sind 6,6% gasförmige Prodd. entstanden. (A. P. 2 423 163, ausg. 1/7. 1947.)

M. F. MÜLLER. 8197

* **Phillips Petroleum Co.**, übert. von: **Walter A. Schulze** und **Carl J. Helmers**, *Katalytische Umwandlung von Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Wasserdampf*, bes. Unterwerfung von gecracktem Gasolin einer zweiten Crackung bei hohen Temp. unter niedrigem Druck. Dabei findet eine Isomerisierung u. Aromatisierung statt u. es tritt nur eine geringe Olefinbildg. auf. — Gasöl (Kp. 400—700°) wird im Gemisch mit Wasserdampf bei 900—1100° F (482—593° C) in Ggw. eines Bauxitkatalysator gecrackt. Aus dem Crackprod. wird eine Gasolinfraktion mit einem hohen Olefingeh. (Kp. 150—400° F [66—204° C]) abgetrennt. Diese Fraktion wird mit Wasserdampf über einen Bauxitkatalysator bei 1050—1250° F (566—677° C) unter exothermen Aromatisierungsbedingungen geleitet. Das erhaltene Gasolin hat starke Antiklopfeigg. u. einen geringen Olefingehalt. (A. P. 2 428 532, ausg. 7/10. 1947.)

M. F. MÜLLER. 8197

* **Standard Oil Development Co.**, übert. von: **Wm. J. Sweeney**, *Cracken von Kohlenwasserstoffölen*. Gecracktes Gasolin wird in eine Leicht- u. eine Schwerfraktion zerlegt. Die Schwerfraktion wird nochmals gecrackt u. wiederum in eine Leicht- u. eine Schwerfraktion zerlegt. Die beiden Leichtfraktionen werden mit der beim zweiten Cracken gewonnenen Schwerfraktion behandelt u. dabei von den Olefinen befreit. Man erhält ein verbessertes Olefin. — Gasöl wird verdampft u. zusammen mit einem Strom eines fl. Katalysators in eine Reaktionszone geleitet. Der Katalysator in der ersten Crackstufe besteht aus SiO₂·Al₂O₃, SiO₂·MgO, Al₂O₃·B₂O₃, SiO₂·ZrO₂ oder Gemischen davon. Die Dämpfe aus der ersten Crackzone werden fraktioniert. Dabei wird eine Fraktion, welche bes. die KW-stoffe C₄, C₅ u. C₆ enthält, u. eine zweite Fraktion vom Kp. 150—450° F (66—232° C) erhalten. Letztere wird einer zweiten Crackung bei 600 bis 1000° F (316—538° C) unterworfen. Das Prod. von der zweiten Crackung wird fraktioniert, um die unterhalb 150° F (66° C) sd. Leichtnaphthaprodd. abzutrennen; daneben wird eine schwerere Fraktion gewonnen. Die in dieser Fraktion enthaltenen KW-stoffe mit 5 u. 6 C-Atomen werden bei 500—1000° F (260—538° C) hydriert, wobei die Olefine in gesätt. KW-stoffe übergehen. Das hydrierte Gemisch wird mit der schweren Naphtha von der zweiten Crackung vereinigt u. auf diese Weise ein verbessertes Gasolin erhalten. (A. P. 2 426 903, ausg. 2/9. 1947.)

M. F. MÜLLER. 8197

Socony-Vacuum Oil Co., Inc., New York, übert. von: **John W. Payne**, Woodbury, N. J., V. St. A., *Katalytisches Cracken von schweren Petroleumkohlenwasserstoffen* zwecks Gewinnung von Gasolin unter Verwendung von festen Katalysatoren bei erhöhten Temperaturen. Der verbrauchte Katalysator wird durch Abbrennen der kohligen Ndd. unter Zuführung von Luft regeneriert. Der in die Crackzone eingeleitete akt. Katalysator wird mit einem Strom der zu crackenden KW-stoffe unter Crackbedingungen in direkten Kontakt gebracht. Der verbrauchte Katalysator wird mit einem Luftstrom im Gegenstrom in der Regenerierzone in Berührung gebracht, ohne daß dabei die Katalysatorteilchen auf Raumtemp. abgekühlt werden. Der Katalysator strömt unter regenerierenden Bedingungen durch die Regenerierzone. Dabei läßt man eine ausreichende Menge einer Wärmeaustauschl. zirkulieren, um die Temp. in der Regenerierkammer innerhalb der unteren Verbrennungstemp. u. etwa 1050° F (566° C) als Höchsttemp. zu halten. Der regenerierte Katalysator wird aus der Regenerierzone in die Crackzone genommen, ohne daß er dabei auf Raumtemp. abkühlt. Es wird verhindert,

daß die Petroleum-KW-stoffe in die Regenerierzone u. Luft in die Crackzone gelangen. — Zeichnung. (A. P. 2 430 245 vom 28/12. 1940, ausg. 4/11. 1947.) M. E. MÜLLER. 8197

Pure Oil Co., Chicago, Ill., übert. von: **Charles A. Porter**, Evanston, Ill., V. St. A., *Umwandlung von Kohlenwasserstoffölen in Gasoline mit hoher Octanzahl*. Man geht aus von einem rohen Petroleumöl u. gewinnt daraus durch Fraktionieren eine C₄-Reaktion, eine Gasölfraction u. einen Rückstand. Die Gasölfraction wird zusammen mit der C₄-Leichtfraction in Ggw. eines Crackkatalysators ge crackt. Der Katalysator besteht aus einem natürlichen oder synthet. Al₂O₃-SiO₂-Gemisch. Ebenso wird der Rückstand therm. ge crackt u. aus dem Crackprod. eine C₄-Fraction abgetrennt. Diese wird in das katalyt. Crackverf. genommen, u. aus dem katalyt. Crackprozeß wird eine C₄-Fraction abgetrennt. Letztere wird in eine Fraction von gesätt. KW-stoffen u. in eine Fraction von ungesätt. KW-stoffen zerlegt. Diese Fractionen werden einer Alkylierung unterworfen, wobei die Butene mittels Isobutan alkyliert werden. Daneben werden eine n-Butan- u. eine Isobutanfraction erhalten. Letztere wird in die Alkylierung zurückgenommen. — Zeichnung. (A. P. 2 415 530 vom 8/3. 1943, ausg. 11/2. 1947.) M. F. MÜLLER. 8197

Filtrol Corp., übert. von: **Wright W. Gary**, Los Angeles, Calif., V. St. A., *Katalytische Umwandlung von Kohlenwasserstoffen, bes. Cracken von höherstd. Ölen unter Bldg. von niedrigsd., als klopfeste Motortreibmittel geeigneten KW-stoff-Gemischen, in einem Crackapp., welcher mehrere übereinander angeordnete Katalysatorschichten enthält*. Der Strom der Reaktions- u. Regenerierfl. wird von unten nach oben durch die Katalysatorschichten der Reihe nach hindurchgeleitet. Man verwendet den Katalysator in fester granulierter Form. Er besteht aus Tonen, Silicagelen, synthet. Mg-Silicaten, oder aus Gemischen von SiO₂ u. Al₂O₃ u. bzw. von MgO, gegebenenfalls mit gewissen Beschleunigern, z. B. Mg, Cr oder V. Die Katalysatorteilchen haben eine Größe von 20—60 Maschen bis zu 1/2 in. Durchmesser. — Zeichnung. (A. P. 2 432 745 vom 19/5. 1944, ausg. 16/12. 1947.) M. F. MÜLLER. 8197

* **Phillips Petroleum Co.**, übert. von: **Walter A. Schulze**, *Cracken von Kohlenwasserstoffen mit anschließendem Reformieren des gebildeten Gasolins in Ggw. von Wasserstoff*. Die beim Cracken entstandenen Anteile, welche eine Fraction bilden, die leichter als Gasolin ist, werden mit den beim Reformieren entweichenden KW-stoff-Gemischen vereinigt, u. daraus Fractionen isoliert, die aus einer schwereren Fraction, ferner aus einer Isoparaffine enthaltenden Gasolinfraction u. einem Gas, das reich an H₂ ist u. beim Reformieren wiederverwendet wird, bestehen. — Gasöl wird in Ggw. von Bauxit bei 900—1025° F (482—552° C) unter 15—100 lbs./sq. in. Druck ge crackt. Andere hierfür geeignete Katalysatoren sind SiO₂·Al₂O₃, Al-Hydrosilicate u. verschied. Schwermetalloxyde. Der Bauxitkatalysator kann auch beim Reformieren unter denselben Bedingungen der Temp. u. des Druckes wie beim Cracken benutzt werden. An Stelle von Bauxit können aber auch die Oxyde des Al, Cr, Mo, W, Zr oder U als Katalysator verwendet werden; ebenso Gemische davon oder mit SiO₂. — Gasöl (Kp. 450—634° F [232—334° C]) wird im Gemisch mit Wasserdampf als Verdünnungsmittel über Bauxit bei 950° F (510° C) u. 75 lbs./sq. in. Druck geleitet. 40% werden dabei in Gasolin übergeführt. Das unveränderte Gasöl wird zurückgeleitet. Das erhaltene Gasolin hat die Octanzahl von 74. Nach Entfernung der C₂-KW-stoffe u. der niedermol. Verb. wird der restliche Teil des Gasolins bei 985° F (529° C) u. 50 lbs. Druck unter Zuführung von 10 Mol Wasserstoff reformiert. Das reformierte Gasolin wird mit 95% Ausbeute erhalten. Octanzahl 81 ohne Pb(C₂H₅)₄. (A. P. 2 425 960, ausg. 19/8. 1947.) M. F. MÜLLER. 8197

Standard Oil Development Co., V. St. A., *Katalytische Umwandlung von Kohlenwasserstoffen unter Verwendung von fein verteilten Katalysatoren, bes. Cracken, Dehydrieren, Polymerisieren, Isomerisieren, wobei sich die Katalysatoren mit Kohlenstoff beladen u. dabei an Aktivität verlieren*. Die KW-stoffe werden in Gas- oder Dampfform in die Reaktionskammer eingeleitet u. mit dem Katalysator in Berührung gebracht. — Texas-Gasöl wird in Dampfform bei 455—535° in einer Crackkammer durch einen pulverförmigen, mit Säure aktivierten Bentonitton von 200—400-Maschenfeinheit geleitet. Das fraktionierte Reaktionsprod. liefert eine Gasolinfraction mit einer Octanzahl von mindestens 80. Der verbrauchte Katalysator wird bei 595° abgebrannt u. dabei regeneriert. — 2 Blatt Zeichnungen. (F. P. 918 032 vom 27/11. 1945, ausg. 28/1. 1947.) M. F. MÜLLER. 8197

Universal Oil Products Co., übert. von: **Charles L. Thomas**, Chicago, Ill., V. St. A., *Katalytisches Cracken mit einem SiO₂-MgO-Katalysator in Abwesenheit von Al₂O₃*. Der Katalysator wird gewonnen durch Calcinieren eines Gemisches von gefälltem Si-O₂-Gel u. gefälltem MgO-Hydrogel, welches mindestens 65 Gew.-% SiO₂ enthält.

Der Rest ist MgO. Mit diesem Katalysator wird z. B. pennsylvan. Gasöl bei etwa 500° gerackt u. dabei ein Gasolin in einer Menge von 20—23 Vol.-% mit einer Octanzahl von etwa 75 gewonnen. (A. P. 2 432 634 vom 14/8. 1939, ausg. 16/12. 1947.)

M. F. MÜLLER. 8197

Shell Development Co., übert. von: **William A. Bailey jr. und James Burgin, V. St. A.**, *Katalysatoren zur katalytischen Umwandlung von Kohlenwasserstoffen*, bes. zum Cracken von KW-stoffen, bestehend aus mit B₂O₃ imprägniertem Tonerdegel, welches etwa 2—15% SiO₂ als Stabilisierungsmittel enthält. Der Katalysator wird hergestellt durch Imprägnieren des Tonerdegels mit einem Gemisch von Wasserdampf u. Borsäuredämpfen bei 140—590°, bes. bei 200—400°. Der Wasserdampf soll nicht mehr als 3% Borsäuredampf enthalten. Dieses Gemisch wird durch Erhitzen einer wss. Lsg. von Borsäure unter einem Druck von 4,5 at erzeugt. Die als Trägermaterial verwendete Tonerde kann noch geringe Mengen von anderen schwer reduzierbaren Metalloxyden enthalten, z. B. 2—30% von Oxyden des Si, Mg, Zr, Be, Ti, Th, Sn, Bi oder Gemischen davon. — Man imprägniert z. B. kryst. Al₂O₃, welches etwa 3% SiO₂ enthält, mit Wasserdampf, welcher 1,8% B₂O₃ (= 2,3 Gew.-% H₃BO₃) enthält, 16 Stdn. bei gewöhnlichem Druck u. 305°. Der erhaltene Katalysator enthält 6,9 Gew.-% B₂O₃ u. hat eine D. von 0,93. Er dient zum Cracken von Texasöl bei 500° u. 1 at Druck. Dabei entstehen 10% gasförmige Prodd., 23,2% fl. KW-stoffe (Kp. 25—205°), 66,1% Rückstandöle, welche wieder in das Crackverf. zurückgenommen werden, u. 0,7% C. — 4 Blatt Zeichnungen. (F. P. 919 806 vom 19/10. 1945, ausg. 19/3. 1947. A. Prior. 22/8. 1944.)

M. F. MÜLLER. 8197

N. V. Internationale Hydrogeneeringsoctrooien Mij. (International Hydrogenation Patents Co.), Niederländisch-Indien, **Alexis Voorhies jr. und William E. Spicer, V. St. A.** *Katalysator für die spatende Hydrierung von Kohlenwasserstoffölen bei erhöhten Temperaturen und Drucken*. Er enthält als Träger Tonerde (Bentonit), die vor der Imprägnierung mit der katalyt. wirksamen Substanz durch eine therm. Behandlung zwischen 315 u. 650°, vorzugsweise 450 u. 530°, aktiviert wurde. Als Katalysatoren eignen sich Schwermetalle der 5., 6. u. 8. Gruppe des Period. Syst. u. ihre Sulfide, die in situ erzeugt werden. — Z. B. imprägniert man Tonerde, die mit HF behandelt u. dann 6 Stdn. auf 450° erhitzt wurde, mit einer Lsg. von WO₃ in einer NH₄-Lsg. u. zersetzt das W-Salz durch Erhitzen zu einem Gemisch von W-Oxyd u. W-Sulfid. (F. P. 925 994 vom 24/4. 1946, ausg. 18/9. 1947. A. Prior. 25/4. 1945.)

DONLE. 8197

Standard Oil Development Co., übert. von: **David W. Young und Julius P. Rocca, V. St. A.**, *Herstellung eines Schmieröles*. — 100 Gew.-Teile einer Sojaölfraction werden mit einem großen Überschuß an Methanol in Ggw. von Na-Methylat bei 70° mehrere Stdn. gekocht. Dabei bilden sich der Methylester des Sojaöls u. eine erhebliche Menge Glycerin. Der gebildete Methylester wird in Ggw. von akt. Tonerde etwa 16 Stdn. auf 300° erhitzt oder in Ggw. von HF bei etwas niedrigerer Temp. umgesetzt. Es bildet sich dabei eine gewisse Menge dimeres Esterprod. von Linolsäuremethylester, Ölsäuremethylester u. Stearinsäuremethylester. Das erhaltene dimerisierte Estergemisch wird bei 250° unter gewöhnlichem Druck destilliert. Dabei gehen das Oleat u. das Stearat über, während das *dimerisierte Linoleat* zurückbleibt. Von letzterem werden etwa 40 Gew.-Teile erhalten. Diese 40 Teile gereinigtes Prod. werden mit 4,5 Teilen Äthylenglykol in Ggw. von 0,05 Teilen p-Toluolsulfonsäure als Katalysator 194 Stdn. bei 225° verestert. Dabei entsteht ein polymeres Kondensationsprod. in Form eines Superpolyesters vom Mol.-Gew. etwa 10 000 u. JZ. 98. Das Prod. ist in Chlf. leicht löslich. Es löst sich in fetten Ölen unter wesentlicher Verbesserung der Viscosität. — Nach einem anderen Beispiel wird aus Äthylenglykol u. *dimerisierter Linolsäure* ein Polyester hergestellt u. davon werden 1,3 u. 6% in einem Mineralöl von geringer Viscosität gelöst, wodurch die Viscosität beträchtlich erhöht wird. — 3127 (Gew.-Teile) *Dilinolsäure* (I) u. 972 *Dekamethylenglykol* werden 120 Stdn. bei 195—230° verestert. Das entstandene Polyesterprod. hat ein Mol.-Gew. von 12 000. Davon werden 12 Gew.-% in Gasöl „WINKLER“ gelöst u. es wird ein viscoses Öl erhalten. An Stelle von I kann auch der *Methylester der Dilinolsäure* als Ausgangsstoff zur Umesterung von Dekamethylenglykol zwecks Gewinnung der Polyesterverb. verwendet werden. (F. P. 919 846 vom 8/1. 1946, ausg. 19/3. 1947. A. Prior. 6/4. 1945.)

M. F. MÜLLER. 8221

Atlantic Refining Co., übert. von: **Vladimir L. Chechot, Philadelphia, Pa., V. St. A.**, *Raffinieren von Schmierölen mit Schwefelsäure oder anderen schlammbildenden Mitteln*, z. B. Oleum, ClSO₃H, H₃PO₄, Alkylsulfate, wie Mono- u. Dimethylsulfat oder Mono- u. Diäthylsulfat, sowie akt. Metallhalogenide, wie AlCl₃, SnCl₄, ZnCl₂, FeCl₃, TiCl₄. — Ein Schmieröl, welches eine SAYBOLT-Viscosität von 60 Sek. bei 210° F (99° C) besitzt, wird mit 1% einer H₂SO₄ von 66° Bé gemischt u. über eine auf 500° F (260° C)

elektr. geheizte, um etwa 60° geneigte Eisenplatte geleitet. Dabei findet eine Raffination statt unter Bldg. von Säureschlamm, welcher sich auf der Eisenplatte absetzt u. verkockt, während das Öl schlammfrei abfließt. Wenn die Koksschicht eine Dicke von etwa $\frac{1}{16}$ in. erreicht hat, wird sie von der Platte abgekratzt u. die Platte wieder verwendet. Das Verf. kann auch unter Verwendung einer Drehtrommel an Stelle der geneigten Eisenplatte in ununterbrochener Arbeitsweise durchgeführt werden. — Zeichnung. (A. P. 2 427 589 vom 28/12. 1945, ausg. 16/9. 1947.)

M. F. MÜLLER. 8221

Standard Oil Development Co., V. St. A., Zusatzmittel zur Verbesserung von Schmierölen, bestehend aus den Umsetzungsprod. von aromat. Verbb., bes. von *Phenolen* oder *geschwefelten Phenolen*, mit den Einwirkungsprod. von Schwefelhalogeniden auf ungesätt. Verbb., z. B. von Schwefelmono- u. -dichlorid auf Olefine u. sonstige ungesätt. Verbb. in einer Menge von 1 : 1 bis 1 : 3. Hierfür geeignete Ausgangsstoffe sind z. B. Amylen, Isobutylen, Diisobutylen, Triisobutylen, n-Butylen, ungesätt. Crackfraktionen, Cyclohexen, Cyclopenten, Butadien, Pentadien, Isopren, Styrol, Ölsäure, Oleinalkohol, Kienöl, Terpene. — Die zur Umsetzung geeigneten aromat. Verbb. sind aromat. KW-stoffe, wie Bzl., Naphthalin, Amylbenzol, alkylierte Naphthaline, Phenole, Anilin, Salicylsäure, α -Naphthol, Diphenyloxyd. Wenn die aromat. KW-stoffe nicht substituiert sind, dann wird in Ggw. eines Kondensationsmittels, z. B. $AlCl_3$ oder $SnCl_2$, gearbeitet. Von den substituierten Phenolen als Ausgangsstoffe kommen z. B. in Betracht: Kresole, Xylenole, Mesitol, Butylphenol, Amylphenol, Diamylphenol, Diisobutylphenol, Cetylphenol, Phenylphenol, ferner halogenierte Phenole, Nitro- u. Aminophenole, Phenolcarbonsäuren u. die entsprechenden Thiophenolverbindungen. — In 470 (Gew.-Teile) einer *Diisobutylfraktion* werden 283,5 SCl bei 49° eingerührt u. danach 2 Stdn. bei 135° verrührt. Nach dem Abkühlen auf 82° werden 56 *Phenol* zugegeben u. es wird 4 Stdn. bei 110° nachgerührt. Darauf werden die leichter flüchtigen Anteile mit Wasserdampf abdest., u. durch Zusatz von Bzl. wird danach das W. als azeotropes Gemisch durch Dest. entfernt. Es bleiben 525 Teile des Umsetzungsprod. zurück, welches mit der gleichen Gewichtsmenge eines raffinierten Mineralöles bei 49—65° gemischt u. nach Zusatz von 105 Teilen Ton $\frac{1}{2}$ Stde. bei 65° verrührt wird. Das filtrierte konz. Prod. enthält 13% S u. 0,25% Cl. — 150 (Gew.-Teile) des Umsetzungsprod. von *Diisobutyl*en mit SCl werden mit 98 *Trichlorphenol* auf 88° erhitzt u. 3 Stdn. dabei gehalten. Beim Aufarbeiten wird ein großer Teil des Trichlorphenols unverändert entfernt. Das Umsetzungsprod. enthält etwa 6,65% des angewandten Trichlorphenols. S-Geh. 28,37%, Chlorgeh. 3,56%. — Ein dimeres Mischpolymerisat von *Isobutyl*en u. *n-Butyl*en wird mit SCl behandelt u. danach mit *Phenol* kondensiert. Das Kondensationsprod. wird mit der gleichen Menge Mineralschmieröl gemischt u. mit Ton gereinigt. Das Prod. enthält 12,86% Schwefel. — Von den Reaktionsprod. werden den Schmierölen etwa 2—10% zugesetzt. (F. P. 917 991 vom 26/11. 1945, ausg. 27/1. 1947.)

M. F. MÜLLER. 8221

XXI. Leder. Gerbstoffe.

I. I. Chochlow, Die Bedeutung des Wassers im Gerbereibetrieb. Als Antisepticum zur Entkeimung des W. in der Lederindustrie wird Na_2SiF_6 empfohlen. Die Carbonathärte stört beim Äschern mit Na_2S ohne Kalk u. beim Waschen der Häute u. sollte durch einen berechneten CaO -Zusatz entfernt werden. Beim Weichen ist es empfehlenswert, die Carbonathärte durch HCl zu beseitigen, wenigstens bis auf 1,5—2° dH. Beim Pickeln, bei der Cr-Gerbung u. beim Neutralisieren ist die Zus. des W. von geringer Bedeutung. Beim Lösen bas. Farbstoffe u. beim Färben ist ein Zusatz von Essig- oder Ameisensäure ratsam. Trübes W. muß vor dem Färben filtriert werden. Beim Fetten stört die bleibende u. die Carbonathärte, hier wird Mischung mit Kondenswasser empfohlen. (Легкая Промышленность [Leichtind.] 7. Nr. 12. 21—22. Dez. 1947.)

R. K. MÜLLER. 8332

M. S. Gelfgat und Ss. W. Gerassew, Die Gerbung von Brandsohlen und Sattelleddermaterial mit Syntan AF. Syntan AF wird in Verss. als vollwertiger Gerbstoff für Sohlenleder u. dgl. nachgewiesen, der ein besseres Leder liefert als Syntan AN u. pflanzliche Gerbstoffe völlig ersetzen kann, aber auch im Gemisch mit solchen oder mit anderen synthet. Gerbstoffen verwendet werden kann. Die Häute werden entweder durch Salzen oder durch Pickeln vorbereitet, dann bei einer Temp. nicht über 35° 24—48 Stdn. mit Syntan AF oder dessen 50%ig. Gemisch mit Sulfitecellulose gegerbt. (Легкая Промышленность [Leichtind.] 7. Nr. 3. 33—36. März 1947.)

R. K. MÜLLER. 8336

—, *Die Verwendung synthetischer Harze in der Lederindustrie.* Übersicht über die im Auslande vorgeschlagene Verwendung von synthet. Harzen auf den einzelnen Gebieten der Lederindustrie. (*Легкая Промышленность* [Leichtind.] 7. Nr. 3. 43—44. 1947.) FÖRSTER. 8338

M. I. Chadyk, *Die Gewinnung von Synthanen aus technischen Xylenolharzen der Verkokung.* Als Ausgangsprod. für die Synthane dienen Xylenolharze, die bei der Dest. fester Brennstoffe (bes. Steinkohlen) vornehmlich bei 203—220° anfallen u. deren Hauptbestandteile Xylenol-1.3.2, Xylenol-1.4.2, Isopropylphenol u. Xylenol-1.2.3 sind. Da eine Zerlegung der Xylenolharzfraktionen bisher nicht vorgenommen wurde, werden die Synthane durch gemeinsame Verarbeitung der einzelnen Fraktionen durch Sulfurierung u. Kondensation gewonnen, wobei diese Prozesse in beliebiger Reihenfolge angewandt werden können. Ausschlaggebend für die Herst. eines guten *Gerbstoffs* ist der von der Hydroxylgruppenzahl abhängige Phenolisierungsgrad der Ausgangsstoffe, der gleichzeitig bestimmend für den Verbrauch an H₂SO₄ ist. Bei Sulfurierungsverss. mit 100—300 Gew.-% H₂SO₄-Monohydrat (I) wurde als optimale Menge zur Erzielung von Prodd. mit befriedigendem Phenolisierungsgrad eine Gewichtsmenge von 150% festgestellt. Eine weitere Herabsetzung der Säuremenge führte zu einer Verminderung der Aufnahme von Sulfogruppen. Krit. Temp.-Bereich 65—70°. Durch Ersatz des I durch Oleum (mit 18% freiem SO₃) gelangen eine wesentliche Herabsetzung der Säuremenge u. Heraufsetzung des Gerbkoeffizienten. Der letztere stieg durch Anwendung von 100 bzw. 80 Gew.-% Oleum (bezogen auf die zur Rk. gebrachten Xylenolharze), von 37 bei Anwendung von 150 Gew.-% I auf 53 bzw. 61, der krit. Temp.-Bereich blieb jedoch derselbe. Es gelang, durch Anwendung von Katalysatoren auch den krit. Temp.-Bereich bei Anwendung von I wesentlich zu erhöhen. Bei Anwendung von 20—30% Phenol liegt der krit. Bereich bei 85—100°, bei Anwendung der gleichen Menge Naphthalin bei 120°. Gleichzeitig beträgt der Verbrauch an I (bezogen auf die eingeführten Xylenolharze) nur 80—100 Gew.-%. Die Ermöglichung der Anwendung von I hat gegenüber der von Oleum den wesentlichen Vorteil einer leichteren Temp.-Regelung, so daß das Auftreten von Nebenrk. u. unlösl. Verb. auch im Betrieb leichter ausgeschlossen wird. Die Anwendung der Katalysatoren ermöglicht die Herst. von Synthanen von höherem Mol.-Gewicht. Allg. können mit den erhaltenen Synthanen Wrkgg. erzielt werden, die sich in jeder Beziehung mit denen natürlicher Pflanzengerbstoffe vergleichen lassen. (*Легкая Промышленность* [Leichtind.] 7. Nr. 3. 29—33. 1947.) FÖRSTER. 8346

I. D. Lifschitz, *Entwicklung der Industrie des Lederersatzes.* Allg. wirtschaftl.-techn. Rückblick u. Aussichten für die Entw. dieser Werkstoffe. Andeutung einer bevorstehenden Änderung der Zus. der Ersatzstoffe, wobei der Einsatz hochwertiger Kunstkauschuktypen, von Kunststoffemulsionen u. Kunststoffen sowie Nitrocellulosemassen vorgesehen ist. (*Легкая Промышленность* [Leichtind.] 7. Nr. 11. 13—15. Nov. 1947.) ZELLENTIN. 8352

* **I. R. Geigy A.-G.,** *Sulfongerbstoffe.* Man sulfoniert 4.4'-Dioxydiphenylsulfon oder Dioxyditolylsulfon u. kondensiert das Reaktionsprod. unter sauren Bedingungen mit Harnstoff u. CH₂O. Der Harnstoff kann zu einem Drittel durch Biuret ersetzt werden. Die entstehenden *Gerbstoffe* liefern lichtbeständiges, derbes, weißes Leder. (E. P. 595 211, ausg. 28/11. 1947.) NOUVEL. 8347

XXIV. Photographie.

Louis Max, *Farbfilter.* Anweisung für die Selbstherst. photograph. Farbfilter aus Gelatine- u. Cellophanfolien sowie von Flüssigkeitsfiltern. (Photo-Revue 1947. 22—25. Febr.) KALIX. 8592

Georgia Leffingswell und Milton A. Lesser, *Die Verwendung von Glycerin in der Photographie.* Zusammenstellung über die zur Zeit prakt. ausgeführten u. noch vorhandenen Möglichkeiten der Verwendung von Glycerin bei der Herst. u. Verarbeitung von photograph. Emulsionen, sowie für Hilfsmittel wie Klebstoffe, Tusche usw. — 44 Literaturzitate. (Amer. Photogr. 41. Nr. 11. 30—32. Nov. 1947.) KALIX. 8608

R. E. Greenlee, *Ansetzen von Entwicklern.* Tabellen zum Mischen von etwa 50 verschied. Entwicklern für Platten, Filme u. Papiere aus Standardlösungen. (Amer. Photogr. 41. 37. Febr. 1947.) KALIX. 8610

Bernard Maury und Georges Blancher, *Die Netzmittel.* Empfehlung der Anwendung von Netzmitteln beim Entwickeln u. Trocknen von Photographien, verbunden mit dem Hinweis, daß es speziell dafür geeignete Präpp. im Handel noch nicht gibt u. des-

halb die in der Textilindustrie angewandten Präpp. auf Eignung für photograph. Zwecke ausprobiert werden müssen. (Photo-Revue 1947, 150—52. Okt.) KALIX. 8610

Philip A. Friedell, *Anwendung des neuen Bromjodumkehrverfahrens auf die physikalische Entwicklung*. Theorie u. Reaktionsmechanismus der physikal. Entwicklung im allg. u. des neuen Jodierungsverf., bei dem das latente Bild partiell nur soweit jodiert wird, daß an Stelle von Subbromid Subjodid tritt u. nicht unentwickelbares AgJ, was eine Zerstörung des latenten Bildes bedeuten würde. Der Vorteil der neuen Lsgg. besteht in ihrer geringen Abhängigkeit von Schwankungen der Temp., Einwirkungszeit u. Konz., die durch verschiedenen starken Verbrauch der gelösten Stoffe entstehen. Die Jodierungslsg. enthält 12 g KJ im Liter; das 1. Fixierbad wird aus 3 Lsgg. zusammengesetzt, von denen A 15 g wasserfreies Sulfit u. 150 g kryst. Na-Thiosulfat, in 1 Liter W., B 5 g AgNO₃ in 100 cm³ W. u. C 3,5 g KBr in 100 cm³ W. enthalten. Mangibt zuerst B zu C, filtriert das entstehende AgBr ab u. löst es in A. Das latente Bild wird zuerst durch 120 Sek. langes Baden in der Jodierungslsg. bei 70° F (21° C) partiell jodiert (s. o.), ausgewaschen, mit dem 1. Fixierbad behandelt, nochmals ausgewaschen, dann 1 Stde. z. B. mit Kodak D-61-Entwickler zu einem γ -Wert von 0,4 oder 2 Stdn., zu einem $\gamma = 0,7$ entwickelt. Dann wird gewaschen u. in der üblichen Weise fixiert. Man erhält Bilder von sehr feinem Korn, das aber nicht durch Verkleinerung des ursprünglichen Halogensilberkorns entstanden ist, sondern durch strenge Erhaltung seines ursprünglichen Umfanges. (Amer. Photogr. 41, 38—39. Aug. 1947.) KALIX. 8610

R. H. Behrens, *Amidol als Universalentwickler*. Hinweise auf die vielseitige Verwendbarkeit von Amidol als Entwicklersubstanz unter Anführung einiger Rezepte. (Amer. Photogr. 41, 11. Nov. 1947.) KALIX. 8610

T. H. James, *Die Kinetik der Entwicklung mit Catechin (Brenzcatechin)*. An Hand dreier Abb. wird die Abhängigkeit des Entwicklungsvermögens von Catechin (I) von dessen Konz. bei p_H 7,7, vom p_H bei konstanter Konz. u. von der Beschleunigung mit Phenosafranin (II) gezeigt. Das einwertige I-Ion verursacht die Entwicklung im Gebiet der Induktionsperiode, während das zweiwertige Ion für die Entwicklung jenseits der Induktionsperiode verantwortlich ist, wobei jedoch auch noch das einwertige etwas wirksam ist. Der Neutralsalzeffekt ist etwas größer als bei Verwendung eines einwertigen Entwicklers (p-Aminophenol), aber kleiner als bei Verwendung eines zweiwertigen (z. B. Hydrochinon). II hat bei I eine leicht beschleunigende Wirkung. (J. Amer. chem. Soc. 69, 1217—19. Mai 1947. Rochester, N. Y., Kodak Res. Labor.) STEIL. 8610

C. van Duijn jr., *Abschwächung von Negativen*. Allg. Regeln, bekannte Rezepte, deren Reaktionsmechanismus u. erhaltene Schwärzungskurven. (Amer. Photogr. 41, 30—32. Mai 1947.) KALIX. 8610

Herbert C. McKay, *Entwicklung von Photokopien und Strichzeichnungen*. Zur Herst. des Entwicklers löst man zunächst in 500 ccm W. 30 g wasserfreies Na₂SO₃, 2,2 g NaHSO₃, 7,5 g Paraformaldehyd, 7,5 g kryst. H₃BO₃, 22,5 g Hydrochinon u. 1,6 g KBr, dann wird mit W. auf 1 Liter aufgefüllt. Dieser Entwickler ist nicht sehr haltbar, so daß zweckmäßig nur ein Vorrat für einen Tag am Abend vorher in vollständig gefüllten Flaschen angesetzt wird. Man arbeitet damit bei 65—70°; zur Erzielung einer maximalen Schwärzung muß die Temp. so geregelt werden, daß die Entw. in 2 Min. beendet ist. Die besten Ergebnisse erhält man auf Spezialpapieren für Reproduktionstechnik u. Photokopie, z. B. Kodalithe. (Amer. Photogr. 41, Nr. 10, 40. Okt. 1947.) KALIX. 8610

Ilford Ltd., übert. von: **Wilfrid H. Dimsdale** und **Richard R. Robinson**, Ilford, England, *Photographische Hilfsschichten*. Zur Verhinderung des „Bronzierens“ von Halogensilberemulsionen auf Papier bei der Hochglanzheißtrocknung werden über oder unter der Emulsionsschicht Gelatineschichten angebracht, die Ag-Verbb. von 5-Mercaptotetrazolen, 5-Mercapto-1.2.4-triazolen, Mercaptooxydiazolen, Dimercaptonazonen, Monomercaptonazonen u. heterocycl. N-Verbb. mit 2 N-Atomen im Ring u. 1, 2 oder 3 S-Atomen an C-Atom in α -Stellung zum N enthalten. Als Beispiel dafür wird das Ag-Salz von 2-Mercapto-4-phenyl-5-oxy-1.3.4-thiadiazol genannt. Zur Herst. einer solchen Schicht löst man z. B. 1 g 1-Phenyl-2-methyl-5-mercapto-1.3.4-triazol in 3,6 ccm 40%ig. Na₂CO₃-Lsg., setzt 250 ccm 4,4%ig. Gelatinelsg. zu u. füllt auf 500 ccm auf. Dann wird eine Lsg. von 250 ccm 1%ig. AgNO₃ u. 250 ccm 4,4%ig. Gelatinelsg. hergestellt, bei 85—90° F (29—32° C) mit der erstgenannten Lsg. gemischt, auf 80° F (27° C) abgekühlt, mit etwas Formaldehyd versetzt u. auf eine Halogensilberschicht gegossen. (A. P. 2 432 864 vom 18/1. 1945, ausg. 16/12. 1947. E. Prior, 3/2. 1944.) KALIX. 8609

Chemisches Zentralblatt

1947

Nr. 3

Ergänzungsband

Geschichte der Chemie.

W. P. Barsakowski und L. Ju. Kurtz, *Leben und wissenschaftliche Tätigkeit des Akademikers I. W. Grebenschtschikow*. Würdigung der Leistungen des am 25. 6. 1887 in Petersburg geborenen Silicatchemikers und Glasspezialisten GREBENSCHTSCHIKOW aus Anlaß seines 60. Geburtstages. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 20. 705—13. Aug. 1947.) FÖRSTER. 1

—, Prof. Dr. Oskar Keller, *Jena, 70 Jahre alt*. Am 14. 8. 1947 feierte der o. Professor der pharmazeut. Chemie u. Nahrungsmittelchemie Dr. OSKAR KELLER in Jena seinen 70. Geburtstag. Kurzer Rückblick auf seine wissenschaftliche Tätigkeit u. seine Veröffentlichungen. — Lichtbild. (Süddtsch. Apotheker-Ztg. 87. 198. Aug. 1947.) BARZ. 1

A. A. Benedetti-Pichler, F. Schneider und M. K. Zacherl, *Hans Lieb zum 20. Juli 1947*. Würdigung der wissenschaftlichen Leistungen des Forschers u. Lehrers auf dem Gebiet der Mikrochemie, HANS LIEB, anläßlich der Vollendung seines 60. Lebensjahres. — Lichtbild. (Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta 33. 107—08. 19/7. 1947.) WESLY. 1

Martha Sobotka, *Hans Lieb zum 60. Geburtstag*. Die wissenschaftliche Arbeit LIEBS u. seine Tätigkeit als Assistent PRÆGLS u. als sein Nachfolger werden im einzelnen gewürdigt. (Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta 33. 109—12. 19/7. 1947.) WESLY. 1

A. I. Schereschewski und I. W. Schmanenkow, *Ssemen Issakowitsch Wolkowitsch*. Gedenkworte aus Anlaß des 1946 gefeierten 50. Geburtstages von Ss. I. WOLFKOWITSCH u. Schilderung seiner bisherigen Arbeiten, die vor allem chem.-technolog. Prozesse auf dem Gebiet des P, N, K, sowie die F-, H₂SO₄- u. B-Verbb. betreffen. WOLFKOWITSCH wollte stets eine möglichst vollständige, sogenannte komplexe Auswertung der natürlichen Rohstoffe erreichen, unter Aufdeckung neuer heimischer Rohstoffquellen. (Известия Академии Наук СССР. Отделение Химических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. chim.] 1947. 117—22.) ULMANN. 1

Walther Meissner, *Max Planck zum Gedächtnis*. Würdigung des Menschen u. Wissenschaftlers MAX PLANCK. (Z. Naturforsch. 2a. 587—95. Okt. 1947.) GOTTFRIED. 1

—, N. F. Ssedych, *Nachruf für den am 18/4. 1947 im Alter von 63 Jahren verstorbenen Erdölwissenschaftler*. (Нефтяное Хозяйство [Petrol.-Wirtsch.] 25. Nr. 6. 64. Juni 1947.) ТРОФИМОВ. 1

B. V. Polynow, *Dokutschajew und die Naturwissenschaft*. (Zum 100. Jahrestag seines Geburtstages.) Vf. bezeichnet als Hauptverdienst ДОКУТСЧАЈЕWS die Erkenntnis, daß der Boden mit der dazugehörigen Flora u. Fauna, sowie mit den betreffenden klimat. Verhältnissen als ein unteilbares Ganzes aufzufassen sei. (Известия Академии Наук СССР. Серия Геологическая [Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. géol.] 1947. Nr. 1. 105—13.) LEUTWEIN. 1

M. A. Besborodow, *Dimitri Iwanowitsch Winogradow*. Zum 200 jährigen Jubiläum des russischen Porzellans. Würdigung der Tätigkeit des bedeutenden russ. Forschers u. Schöpfers des ersten russ. Porzellans. (Наука и Жизнь [Wiss. u. Leben] 1947. Nr. 11. 43—47. Nov.) FÖRSTER. 1

T. W. Wolkowa, *Der junge Mendelejew und die russische Industrie (nach neuen Unterlagen)*. Zum 40. Todestag D. I. Mendelejews. In den Tagebüchern des 27jährigen MENDELEJEW finden sich schon zahlreiche Hinweise auf techn. Probleme. Gleichzeitig beschäftigt er sich prakt. mit der Holzdestillation. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 20. 469—73. Juni 1947.) R. K. MÜLLER. 2

Ss. A. Pogodin, *Der Kampf D. I. Mendelejews um die Entwicklung der russischen chemischen Industrie*. Zusammenfassende Darst. an Hand der Literatur der techn. Wirksamkeit MENDELEJEWs, bes. auf den Gebieten der Soda- u. der Erdölindustrie, sowie der künstlichen Düngung, u. als Herausgeber techn. Literatur. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 20. 474—85. Juni 1947.) R. K. MÜLLER. 2

Harold Hartley, *Ein Jahrhundert Chemie*. Vortrag anläßlich der Hundertjahrfeier der CHEMICAL SOCIETY (J. chem. Soc. [London] 1947. 1278—87. Sept. 1947. GOTTFRIED. 2

C. N. Hinshelwood, *Festrede aus Anlaß der Hundertjahrfeier der Chemical Society*. (J. chem. Soc. [London] 1947. 1271—77. Sept. 1947.) GOTTFRIED. 2

W. H. Dyson, *Das Cavendish-Laboratorium*. Bericht über die Entwicklung des CAVENDISH-Labor. in Cambridge. Kurz wird die Arbeit zweier bekannter Leiter dieses Labor., J. J. THOMSON u. RUTHERFORD, besprochen. (South African ind. Chemist 1. 71—74. Dez. 1947. Umbogintrini, African Explosives and Industries, Ltd.) GOTTFRIED. 2

H. R. Schubert, *Der schwarze Tod im Jahre 1348—1349 und sein Einfluß auf die Eisenindustrie*. Geschichtliche Ausführungen über die Wrkg. der Pest auf die Entw. der Eisensindustrie. (J. Iron Steel Inst. 157. 525—26. Dez. 1947. Rearding, Univ.) HABBEL. 2

A. Anderson, *Das Bierbrauen*. Zusammenfassende Darst. der Geschichte des Bieres u. seiner brautechn. Herstellung. (South African ind. Chemist 1. 25—29. Okt. 1947.) SCHINDLER. 2

Knud Secher, Fibiger: Pioneer of experimental cancer. The danish cancer researcher, Johannes Fibiger, Professor in the University of Copenhagen. Copenhagen: Arnold Busck; London: H. K. Lewis and Co., Ltd. 1947. (206 S.)

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

M. A. Lewitskaja, *Über die prozentual häufigsten Isotope*. Vf. gibt für alle Elemente tabellar. die Massenzahlen der prozentual häufigsten Isotope, die wichtigsten stabilen Isobaren u. die Überschußneutronen $N = A - 2Z$. Bei den Isotopen mit $Z = 4, 18, 32, 48, 76$ u. 92 sind bes. große Differenzen ΔN bemerkbar, denen Vf. Bedeutung für den Kernbau zumißt. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 55. 399—402. 11/2. 1947. Woronesh, Staatl. Univ.) AMBERGER. 13

H. Hulubei, *Gegenwärtiger Stand der Kenntnisse über die Isotope der Atomzahl 85*. Es wird eine Übersicht über die Arbeiten gegeben, die über die natürlichen u. künstlichen Isotope der Atomzahl 85 erschienen sind. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 44. 225—29. 1947. Paris, Fac. des Sci., Labor. de Chim. physique.) WESLY. 13

William Hume-Rothery, *Elektronen, Atome, Metalle und Legierungen*. Es werden die besonderen Eigg. von Metallatomen u. die Zahl der Valenzelektronen, das Verhältnis der Atomdurchmesser u. die elektrochem. Eigg. der Atome als bestimmende Größen für die Möglichkeiten der Legierungsblgd. u. Zustandsschaubilder erörtert. Schrifttumsangaben. (Metals Technol. 14. Nr. 3. Amer. Inst. min. metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2130. 1—16. April 1947. Oxford, Royal Soc. Warren Res. Fellow.) HOCHSTEIN. 15

Ja. K. Ssyркин, *Valenzzustände in Komplexen, die reversibel Sauerstoff anlagern*. Im Anschluß an eine Arbeit von CALVIN (J. Amer. chem. Soc. 68. [1946.] 2254) vertritt Vf. die Behauptung, daß in den dort untersuchten Verbb. Co^{2+} sich im Zustand $d^7 s^1 p^3$ befindet. Die einzelnen Komplexmoll. sind im festen Zustand durch $-O-O-$ Brücken verbunden. Auf ähnliche Möglichkeiten bei Ni u. Fe wird kurz hingewiesen. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 21. 1087—88. Sept. 1947. Moskau, Phys.-chem. Karpow-Inst.) KIRSCHSTEIN. 17

A. I. Krjagowa, *Theoretische Betrachtungen über die Möglichkeit der Vereinigung der Atome der Aluminiumhalogenide mit denen der Natriumhalogenide in geschmolzenem Zustand*. I. Mitt. Die Vorstellung, daß beim Zusammentreffen von Salzen mit mehrwertigen u. einwertigen Ionen in einer Schmelze die beständigsten Verbb. durch Koordinierung von n einvalentigen Anionen zu einem Kation mit n Valenzen gebildet werden, wird rechner. nicht bestätigt. Im Falle eines Zentralions mit der Ladung 3 wird die beständige Verb. durch Koordinierung von 4 Anionen erhalten. Auf Grund des Energieinhalts für aus den Halogeniden des Al u. Na bestehende Schmelzen ergibt sich eine beständige Konfiguration für das Al-Ion durch Zuordnung von 4 Anionen, was nur unter den Bedingungen von äquimol. Verbb. im Verhältnis 1:1 möglich ist. Unter Berücksichtigung des Verhältnisses der Radien ist als wahrscheinlichste Anordnung der Atome in der Schmelze eine solche von 1:1, d. h. eine äquimol. für die Bromide, Jodide u. Chloride, u. eine solche von 3:1 für die Fluoride, das heißt Verbb. vom Kryolithtypus, anzusehen. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 17. [79.] 23—26. 1947.) FÖRSTER. 17

Arun K. Dei, *Berechnung der Zusammensetzung und Formeln einiger Komplexverbindungen aus Löslichkeitswerten*. Vf. leitet für die Berechnung der Zus. von Komplexsalzen aus den Löslichkeitswerten Formeln ab, deren prakt. Verwertbarkeit für AgCl u. AgBr in $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ sowie für Ag-Citrat in Na-Citrat nachgewiesen wird. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. 1047—50. 21/11. 1947. Allahabad, Indien, Univ., Chem. Abtlg.) FÖRSTER. 17

A. W. Storonkin, *Über die Gleichgewichtsbedingungen vielkomponentiger Systeme*. IV. Mitt. In Fortsetzung früherer Arbeiten (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 15. [1941.] 959. und C. 1942. I. 31:0) behandelt Vf. hier Pseudoeutema des Drucks und der Temp. von n-komponentigen Zweiphasensystemen sowie das Verh. der einzelnen Komponenten in pseudobinären Systemen. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 21. 1069—79. Sept. 1947. Leningrad, Univ., Labor. für physikal. Chem.) KIRSCHSTEIN. 22

L. G. M. Baas Becking, *Zur graphischen Darstellung chemischer Prozesse*. Vf. gibt in den gleichseitigen Dreiecken C-4H-2O, 2N-6H-5O u. S-2H-3O die C-H-O- bzw. N-H-O- bzw. S-H-O-Verbb. durch den der jeweiligen atomaren Zus. entsprechenden Punkt wieder, ähnlich wie dies bei der Darst. von Dreistoffsystemen üblich ist. Isomere Verbb. werden durch denselben Punkt dargestellt. Im Dreieck C-4H-2O erhält man: Homologe Reihen ergeben eine Gerade; Stoffe, die auf einer durch den Punkt H_2O gehenden Geraden liegen, haben denselben Respirationskoeffizienten. Die Verbrennungswärme der Verbb. läßt sich in erster Annäherung durch ihre Lage im Dreieck bestimmen. Auch über die Größe von Energieänderungen bei biochem. Prozessen lassen sich Aussagen machen. Die Zusammenhänge in bezug auf Oxydation, Red. u. Hydratation treten in allen 3 genannten Dreiecken klar hervor. (Proc., Kon. nederl. Akad. Wetensch. 50. 1003—10. Nov. 1947. Leiden-Buitenzorg.) W. FABER. 22

N. A. Trifonow, *Die Methode der Modelle in der physikochemischen Analyse der rationalen binären flüssigen Systeme*. Wenn ein rationales fl. Syst. A-B (z. B. W. u. Ae.) unter bestimmten Bedingungen (z. B. niedrige Temp.) keine chem. Verb. AB (im obigen Fall: A) entstehen läßt, so kann man dem Verh. dieses Syst. hinsichtlich dieser Verb. AB dadurch näher kommen, daß man die (z. B. isothermen) Änderungen zweier Paare A-AB u. AB-B (im obigen Fall W.-A., A.-Ae.) kurven- oder diagrammäßig addiert (was allerdings nicht immer nur rein mechan. durchführbar ist). Die Paare A-AB u. AB-B bilden in ihrer Zusammenfassung das „Modell“. Die einzelnen Gedanken dieser Betrachtungsweise, die Anwendung auf einzelne Beispiele u. die Vorteile der neuen Meth. werden kurz angegeben. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 57. 693—96. 1/9. 1947. Kasan, Staatl. Uljanow-Lenin-Univ., Labor. für physikal. Chemie.) V. WILPERT. 23

Stuart R. Brinkley jr. und Sol Weller, *Verallgemeinerte Form des Geschwindigkeitsgesetzes für homogene Reaktionen*. Das Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz, das weder auf konstanten Druck noch auf konstantes Vol. beschränkt ist, wird für homogene, isotherme Rkk. in idealen Systemen abgeleitet. Bei nicht isothermer Rk. muß bei der Lösung des hydrodynam. Problems die Energietransportgleichung berücksichtigt werden. Der Ausdruck ist auf strömende Systeme mit vernachlässigbarer Diffusion anwendbar. Bei nicht vernachlässigbarer Diffusion werden entsprechende Abänderungen der Ausdrücke erwähnt. (J. Amer. chem. Soc. 69. 1319—21. Juni 1947. Pittsburgh, Pa., Bur. of Mines.) SCHÜTZA. 28

N. F. H. Bright und R. P. Hagerty, *Die Zersetzung der Jodide des Wasserstoffs und Deuteriums*. In einem zuvor im H_2 -Strom ausgeheizten, evakuierten Silicagefäß wurden HJ bzw. DJ bei ca. 696 u. 779° K, das letztere auch bei 734 u. 759° K, u. bei Ausgangsdrucken zwischen 92 u. 415 bzw. zwischen 60 u. 304 mm Hg der therm. Zers. überlassen. Die Ausgangsdrücke wurden aus der Dampfdruckkurve, ferner manomet. u. analyt. festgelegt; das entstandene J_2 wurde in Abhängigkeit von der Reaktionszeit durch Absorptionsmessung mit photochem. nicht wirksamem, langwelligem Licht (über 5800 Å) u. nach Einstellung des Gleichgewichts durch Titration erfaßt. Für die Geschwindigkeitskonstanten ergaben sich die Gleichungen $\log k_{\text{HJ}} = -10\,030/T + 0,5 \log T + 13,001$ bzw. $\log k_{\text{DJ}} = -10\,150/T + 0,5 \log T + 12,914$. Die zugehörigen Aktivierungsenergien sind 45,9 bzw. 46,4 kcal/Mol. Diese Ergebnisse u. die Gleichgewichtskonstanten stehen mit den meisten bisherigen Literaturwerten in Einklang. — Vergleich des Quotienten $k_{\text{HJ}}/k_{\text{DJ}}$ bei 700° K mit einem statist. berechneten Wert. (Trans. Faraday Soc. 43. 697—708. Nov./Dez. 1947. Bristol, Univ., Dep. of Chem.)

AHRENS. 28

halb die in der Textilindustrie angewandten Präpp. auf Eignung für photograph. Zwecke ausprobiert werden müssen. (Photo-Revue 1947. 150—52. Okt.) KALIX. 8610

Philip A. Friedell, *Anwendung des neuen Bromjodumkehrverfahrens auf die physikalische Entwicklung*. Theorie u. Reaktionsmechanismus der physikal. Entwicklung im allg. u. des neuen Jodierungsverf., bei dem das latente Bild partiell nur soweit jodiert wird, daß an Stelle von Subbromid Subjodid tritt u. nicht unentwickelbares AgJ, was eine Zerstörung des latenten Bildes bedeuten würde. Der Vorteil der neuen Lsgg. besteht in ihrer geringen Abhängigkeit von Schwankungen der Temp., Einwirkungszeit u. Konz., die durch verschieden starken Verbrauch der gelösten Stoffe entstehen. Die Jodierungs-lsg. enthält 12 g KJ im Liter; das 1. Fixierbad wird aus 3 Lsgg. zusammengesetzt, von denen A 15 g wasserfreies Sulfit u. 150 g kryst. Na-Thiosulfat, in 1 Liter W., B 5 g AgNO₃ in 100 cm³ W. u. C 3,5 g KBr in 100 cm³ W. enthalten. Man gibt zuerst B zu C, filtriert das entstehende AgBr ab u. löst es in A. Das latente Bild wird zuerst durch 120 Sek. langes Baden in der Jodierungs-lsg. bei 70° F (21° C) partiell jodiert (s. o.), ausgewaschen, mit dem 1. Fixierbad behandelt, nochmals ausgewaschen, dann 1 Stde. z. B. mit Kodak D-61-Entwickler zu einem γ -Wert von 0,4 oder 2 Stdn., zu einem $\gamma = 0,7$ entwickelt. Dann wird gewaschen u. in der üblichen Weise fixiert. Man erhält Bilder von sehr feinem Korn, das aber nicht durch Verkleinerung des ursprünglichen Halogensilberkorns entstanden ist, sondern durch strenge Erhaltung seines ursprünglichen Umfanges. (Amer. Photogr. 41. 38—39. Aug. 1947.) KALIX. 8610

R. H. Behrens, *Amidol als Universalentwickler*. Hinweise auf die vielseitige Verwendbarkeit von Amidol als Entwicklersubstanz unter Anführung einiger Rezepte. (Amer. Photogr. 41. 11. Nov. 1947.) KALIX. 8610

T. H. James, *Die Kinetik der Entwicklung mit Catechin (Brenzcatechin)*. An Hand dreier Abb. wird die Abhängigkeit des Entwicklungsvermögens von Catechin (I) von dessen Konz. bei pH 7,7, vom pH bei konstanter Konz. u. von der Beschleunigung mit Phenosafranin (II) gezeigt. Das einwertige I-Ion verursacht die Entwicklung im Gebiet der Induktionsperiode, während das zweiwertige Ion für die Entwicklung jenseits der Induktionsperiode verantwortlich ist, wobei jedoch auch noch das einwertige etwas wirksam ist. Der Neutralsalzeffekt ist etwas größer als bei Verwendung eines einwertigen Entwicklers (p-Aminophenol), aber kleiner als bei Verwendung eines zweiwertigen (z. B. Hydrochinon). II hat bei I eine leicht beschleunigende Wirkung. (J. Amer. chem. Soc. 69. 1217—19. Mai 1947. Rochester, N. Y., Kodak Res. Labor.) STEIL. 8610

C. van Duijn jr., *Abschwächung von Negativen*. Allg. Regeln, bekannte Rezepte, deren Reaktionsmechanismus u. erhaltene Schwärzungskurven. (Amer. Photogr. 41. 30—32. Mai 1947.) KALIX. 8610

Herbert C. McKay, *Entwicklung von Photokopien und Strichzeichnungen*. Zur Herst. des Entwicklers löst man zunächst in 500 ccm W. 30 g wasserfreies Na₂SO₃, 2,2 g NaHSO₃, 7,5 g Paraformaldehyd, 7,5 g kryst. H₃BO₃, 22,5 g Hydrochinon u. 1,6 g KBr, dann wird mit W. auf 1 Liter aufgefüllt. Dieser Entwickler ist nicht sehr haltbar, so daß zweckmäßig nur ein Vorrat für einen Tag am Abend vorher in vollständig gefüllten Flaschen angesetzt wird. Man arbeitet damit bei 65—70°; zur Erzielung einer maximalen Schwärzung muß die Temp. so geregelt werden, daß die Entw. in 2 Min. beendet ist. Die besten Ergebnisse erhält man auf Spezialpapieren für Reproduktionstechnik u. Photokopie, z. B. Kodalithe. (Amer. Photogr. 41. Nr. 10. 40. Okt. 1947.) KALIX. 8610

Ilford Ltd., übert. von: **Wilfrid H. Dimsdale** und **Richard R. Robinson**, Ilford, England, *Photographische Hilfsschichten*. Zur Verhinderung des „Bronzierens“ von Halogensilberemulsionen auf Papier bei der Hochglanzheißtrocknung werden über oder unter der Emulsionsschicht Gelatineschichten angebracht, die Ag-Verbb. von 5-Mercaptotetrazolen, 5-Mercapto-1,2,4-triazolen, Mercaptooxydiazolen, Dimercapto-monazonen, Monomercapto-monazonen u. heterocycl. N-Verbb. mit 2 N-Atomen im Ring u. 1, 2 oder 3 S-Atomen am C-Atom in α -Stellung zum N enthalten. Als Beispiel dafür wird das Ag-Salz von 2-Mercapto-4-phenyl-5-oxy-1,3,4-thiadiazol genannt. Zur Herst. einer solchen Schicht löst man z. B. 1 g I-Phenyl-2-methyl-5-mercapto-1,3,4-triazol in 3,6 ccm 40%ig. Na₂CO₃-Lsg., setzt 250 ccm 4,4%ig. Gelatinelsg. zu u. füllt auf 500 ccm auf. Dann wird eine Lsg. von 250 ccm 1%ig. AgNO₃ u. 250 ccm 4,4%ig. Gelatinelsg. hergestellt, bei 85—90° F (29—32° C) mit der erstgenannten Lsg. gemischt, auf 80° F (27° C) abgekühlt, mit etwas Formaldehyd versetzt u. auf eine Halogensilberschicht gegossen. (A. P. 2 432 864 vom 18/1. 1945, ausg. 16/12. 1947. E. Prior. 3/2. 1944.) KALIX. 8609