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 PREGLS 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 Wolfkowitsch.* 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-, H_2SO_4- 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.) TROFIMOW. 1

B. B. Polynow, *Dokutschajew und die Naturwissenschaft.* (*Zum 100. Jahrestag seines Geburtstages.*) Vf. bezeichnet als Hauptverdienst DOKUTSCHAJEWS 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 Legierungsbldg. 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. Ssyrkin, *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^{--} sich im Zustand $d^7 s p^3$ 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 beständigste 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 $Na_2S_2O_3$ 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. 3170) behandelt Vf. hier Pseudoextrema 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 **Soi 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 Ausgangsdrucke wurden aus der Dampfdruckkurve, ferner manometr. 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 $\log k_{HJ} = -10\,030/T + 0{,}5 \log T + 13{,}001$ bzw. $\log k_{DJ} = -10\,150/T + 0{,}5 \log T + 12{,}914$. 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'_{HJ}/k'_{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

Ss. Ja. Pscheshetzki, *Von den kinetischen Übergangsbereichen bei katalytischen Reaktionen auf porösen Katalysatoren.* Aufbauend auf Überlegungen von Seldowitsch (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] **13.** [1939.] 163) kommt Vf. zu dem Ergebnis: Wenn die Diffusionsgeschwindigkeit der reagierenden Stoffe vergleichbar mit der Reaktionsgeschwindigkeit ist, können sich die Übergangsbereiche zwischen kinet. u. äußerem Diffusionsgebiet sowie zwischen äußerem u. innerem Diffusionsgebiet über Temp.-Intervalle von 40—80° hinziehen. Die Aktivierungsenergie E', die aus der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temp. zu berechnen ist, ist dabei stetig veränderlich zwischen den Grenzen 0 (inneres Diffusionsgebiet) u. E (kinet. Gebiet), der wirklichen Aktivierungsenergie. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] **21.** 1019—25. Sept. 1947. Moskau, Physikal.-chem. Karpow-Inst.) Kirschstein. 31

A. N. Titowa, *Über die Natur synthetischer Aluminiumsilicatkatalysatoren und den Mechanismus kontaktkatalytischer Umwandlungen in Gegenwart dieser Katalysatoren.* Durch Zusammengießen von SiO_2- u. Al_2O_3-Solen werden 3 Katalysatoren mit $SiO_2 : Al_2O_3 = 6{,}64 : 1$, $6{,}96 : 1$ u. $7{,}07 : 1$ erhalten, deren Analyse u. Spektralunters. mitgeteilt wird. Von einem zum Vgl. benutzten Standardkatalysator unterscheiden sie sich nur in der Härte. In analoger Weise lassen sich die verschiedensten Metallsilicatkatalysatoren darstellen. In der thermograph. Analyse nach Kurnakow zeigen die untersuchten Katalysatoren einen schwachen Effekt bei 140°, der dem Verlust einer kleinen Menge Zeolithwasser entspricht. Vf. weist auf die Analogien im Verh. der Metallsilicatkatalysatoren bzgl. des Mechanismus der an ihnen verlaufenden Rkk. mit den durch H_2SO_4, H_3PO_4, $AlCl_3$ u. verschied. Oxyde katalysierten Rkk. nach den Arbeiten von Sabatier u. Zelinsky hin u. entwickelt Vorschläge für eine Standardisierung u. die Ausstellung von Zertifikaten für Katalysatoren, die bei gleicher Zus., therm. u. röntgenograph. Analyse infolge verschied. physikal. Struktur Unterschiede im katalyt. Verh. zeigen. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] **17.** (79.) 673—80. April 1947. Moskau, Staatl. Univ., Lehrstuhl für Erdölchemie.) R. K. Müller. 31

G. G. Urasow, L. M. Kefeli und **Ss. L. Leltschuk,** *Struktur der Skelettkatalysatoren und ihre Gewinnung.* Vff. finden, daß bei Entstehung eines Katalysators im Verlauf selektiver Entfernung einer der Komponenten einer Intermetallverb. die Restatome der 2. Komponente sich in das Krystallgitter des verbliebenen Elements einordnen. Die Einzelkrystalle (z. B. von $CuAl_2$ oder Ni_2Al_3) dispergieren dabei, d. h. sie zerfallen in eine große Menge kleiner Krystalle der Größe 10^{-6} bis 10^{-7} cm u. hinterlassen eine lockere Struktur, die durch Zusammenrücken der Restatome zu n. Gittern entsteht. Zur Herst. akt. Skelettkatalysatoren wird empfohlen: 1. die Legierung enthalte eine leicht auslaugbare (oder ausglühbare) Komponente, 2. die zweite Komponente soll die Rk. aktivieren, 3. beide Komponenten sollen eine intermetall. Verb. bilden, aus welcher dann selektiv eine Komponente entfernt wird unter Bldg. eines neuen Gitters, 4. die Struktur der Ausgangs- u. neugebildeten Legierung wäre zu berechnen, 5. das Auslaugen hat bei möglichst niedriger Temp. (zur Vermeidung der Rekrystallisation) zu erfolgen. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] **55.** 513—15. 21/2. 1947.) v. Wilpert. 31

A. Tian et J. Roche, Précis de Chimie. Paris: Masson & Cie. 1947. 3e éd. (986 S. m. 72 Fig.) fr. 1000.

A_1. Atombausteine. Atome. Moleküle.

E. M. Corson, *Die invariante Form der Quantengleichungen und der Schrödinger-Heisenberg-Parallelismus.* Quantentheoret. Betrachtungen. (Physic. Rev. [2.] **71.** 200—08. 1/2. 1947. Princeton, N. J., Inst. for Advanced Sci.) Gottfried. 80

S. T. Ma, *Über eine allgemeine Bedingung von Heisenberg für die S-Matrix.* (Vgl. C. **1943.** II. 1442). Es wird gezeigt, daß die S-Matrix für ein Anziehungsexponentialpotential, die überzählige Nullstellen besitzt, nicht eine allgemeine Bedingung von Heisenberg befriedigt. Um die Gültigkeit der Heisenbergschen Bedingung zu sichern, wird eine zusätzliche Bedingung eingeführt, derart, daß das Wechselwirkungspotential für große Abstände vom Streuzentrum verschwinden sollte. Es wird gezeigt, daß die S-Matrizen für das Anziehungsexponential- u. das Coulombsche Potential, die in einem großen Abstand R absinken, korrekte Werte sowohl für die Eigenwerte der Energie als auch für das asymptotische Verh. der Wellenfunktionen für die s-Zustände in der Grenzbedingung $R \to \infty$ geben. (Physic. Rev. [2.] **71.** 195—200. 1/2. 1947. Princeton, N. J., Inst. for Advanced Sci.) Gottfried. 80

S. T. Ma, *Weitere Bemerkungen über die überzähligen Nullstellen in der Heisenbergschen Theorie der charakteristischen Matrix.* Erwiderung auf eine Arbeit von Opechowski (vgl. C. **1946.** I. 293) über das obige Thema. (Physic. Rev. [2.] **71.** 210. 1/2. 1947. Princeton, N. J., Inst. for Advanced Sci.) Gottfried. 80

P. R. Zilsel, J. S. Blair und **J. L. Powell,** *Die Einwirkung des Pais'schen „f-Feldes" auf die Symmetrie des Mesonenfeldes als Teil der Hamiltonfunktion des Kernes.* (Vgl. C. **1948.** II. 270.) Wird eine „f-Wechselwrkg." in die Hamilton-Funktion für zwei Protonen eingeführt, so muß der Potentialtopf mit der Breite e^2/mc^2, der die spezif. Kern-Proton–Proton-Wechselwrkg. bei kleinen Energien repräsentiert, abgeändert werden, um die Einwirkung der f-Wechselwrkg. zu kompensieren. Es wird gefunden, daß die experimentell bestätigte Abhängigkeit der Phasenverschiebung von der Energie für niedrigenerget. Proton–Proton-S-Streuung die Annahme verschied. Potentialtopftiefen für verschied. Energien der einfallenden Protonen erfordert. In der vorliegenden Arbeit untersuchen Vff. mit Hilfe der Störungstheorie die Abhängigkeit der Topftiefenveränderung mit der Energie im Energiebereich von 0,2 bis 2,6 MeV. Die notwendigen Potentialveränderungen erweisen sich als genügend groß, um die Symmetrie in der Proton–Proton- u. Proton–Neutron-^{1}S-Wechselwrkg. zu zerstören. (Physic. Rev. [2] **72.** 225—28. 1/8. 1947. New Haven, Conn., Yale Univ.; Madison, Wis., Univ.) O. Eckert. 83

James H. Bartlett, *Das Vektormesotron.* Die Wellengleichung von Proca für ein Vektormesotron (Spin 1) wird zunächst für den Fall ohne Magnetfeld u. dann für ein zentrales Magnetfeld behandelt. Die Wellenfunktionen gehorchen homogenen Differentialgleichungen 4. Ordnung. Für die Zustände $l = j \pm 1$ ist es einfacher, ein Simultansystem von 2 Differentialgleichungen 2. Ordnung mit 2 Unbekannten zu behandeln. (Physic. Rev. [2] **72.** 219—24. 1/8. 1947. Urbana, Ill., Univ., Dep. of Physics.) O. Eckert. 83

Malcolm Correll, *Positiver Überschuß langsamer Mesonen in 3,5 km Höhe.* (Vgl. C. **1948.** II. 10.) Mit einer durch eine Vierfach-Antikoinzidenz-Anordnung gesteuerten Nebelkammer, die zwischen den Polen eines Magnetfeldes von 1670 Gauß angeordnet war, wurde das Ladungsvorzeichen der Mesonen mit Energien zwischen $0{,}6 \cdot 10^8$ eV u. $1{,}7 \cdot 10^8$ eV durch die Bahnkrümmungsrichtung bestimmt. Die Elektronen der gleichen Energiegruppe werden durch ihre Eig. der Schauerbldg. in den in der Nebelkammer befindlichen Pb-Platten erkannt; eine Verwechslung mit Protonen war wegen der bei dieser Energie zu geringen Durchdringungsfähigkeit der Protonen ausgeschlossen. Von 320 vermessenen Mesonen besaßen 47,2% positive, 52,8% negative Ladung bei einem Meßfehler von $\pm 5{,}6\%$. Da für höhere Teilchenenergien ein positiver Ladungsüberschuß von 20% sichergestellt ist u. nicht einzusehen ist, daß beim Erzeugungsprozeß der Mesonen eine Energiegruppe hinsichtlich des Ladungsvorzeichens bevorzugt sein sollte, wird angenommen, daß die langsamen Mesonen durch eine neutrale Strahlung (Neutronen oder γ-Strahlen) erzeugt werden. (Physic. Rev. [2] **72.** 1054—60. 1/12. 1947. Chicago, Ill., Univ., Ryerson Physical Labor.) Stage. 85

Herbert Bridge, Bruno Rossi und **Robert Williams,** *Stoßerzeugung durch die durchdringenden Teilchen der kosmischen Strahlung.* (Vgl. C. **1949.** I. 658.) Mit den über einem 15 cm dicken Pb-Block angeordneten parallel geschalteten Zählrohren u. einer unter dem Block befindlichen Ionisationskammer werden die Koinzidenzen zwischen den Zählrohrimpulsen u. denjenigen Kammerimpulsen, die einer Mindestzahl von 35 gleichzeitig einfallenden schnellen Teilchen entsprechen, in Seehöhe u. in 9000 m Höhe gezählt. Die Intensitätszunahme in diesem Höhenintervall geschieht um den Faktor von etwa 400. Es ist unwahrscheinlich, daß die stoßauslösenden Teilchen Elektronen sind, da diese dann eine unverhältnismäßig hohe Energie haben müßten. Als stoßauslösende Strahlung muß vermutlich die prim. Protonenstrahlung angesprochen werden. Aus der im Oscillographen beobachteten Stoßform der Ionisationskammerimpulse wird geschlossen, daß in Seehöhe die Stöße vornehmlich aus Elektronen u. Photonen bestehen, die entweder direkt oder über die kurzlebigen Mesonen von der Primärstrahlung gebildet werden, während in 9000 m Höhe fast die Hälfte der Stöße aus schweren ionisierenden Teilchen besteht. Die vorliegenden Experimente zeigen, daß ein wesentlicher Teil der weichen Strahlung nicht als Folgeprod. des Mesonenzerfalls entsteht. (Physic. Rev. [2] **72.** 257—58. 1/8. 1947. Cambridge, Mass., Inst. of Technol., Labor. for Nuclear Sci. and Engng.) Stage. 85

N. Dobrotin und **W. Zyrlin,** *Genetisch verknüpfte, durch kosmische Strahlung hervorgerufene Stöße.* Gekürzte vorläufige Mitt. zu der C. **1949.** II. 491 referierten Arbeit. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] **57.** 443 bis 446. 11/8. 1947. Physikal. Lebedew-Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) Kirschstein. 85

Pierre Cüer und **Max Morand,** *Über einige in Meereshöhe beobachtete Kernphänomene kosmischen Ursprungs.* Kurzer Bericht über die Sternbildung durch Höhenstrahlen auf verschied. Spezialemulsionen. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **225.** 1146—48. 10/12. 1947.) Petters. 85

H. C. Corben und **Mulaika Corben,** *Die Reichweite von Kernkräften.* Bisher ist noch nicht experimentell bewiesen worden, daß die Reichweiten der n–p- u. der p–p-Kräfte gleich sind. Vff. fanden bei gewissen Näherungsannahmen mit Hilfe der pseudoskalaren u. vektoriellen Mesonentheorie die Beziehung für die Reichweiten: $r_{pp} \leqq r_{np}$. Eine Ungleichung wird angegeben, deren Verletzung eine hinreichende Bedingung für das Verbot der symm. Mesonentheorie ist. (Physic. Rev. [2] **72.** 526. 15/9. 1947. Carnegie Inst. of Technol.) E. Reuber. 90

Enos E. Witmer, *Integrale und rationale Zahlen im Kernbereich und ihre Bedeutung.* Vorbereitende Bemerkungen zu der C. **1948.** II. 365 referierten Arbeit. (Physic. Rev. [2] **71.** 126. 15/1. 1947.) Kirschstein. 90

G. Breit, *Die Streuung von langsamen Neutronen durch gebundene Protonen.* I. Mitt. *Methoden der Berechnung.* Vf. hat eine Meth. zur Berechnung des Wirkungsquerschnitts der Streuung langsamer Neutronen durch chem. gebundene Protonen entwickelt. Die Berechnungen stellen eine Korrektur der Resultate von Fermi dar, die als eine erste Annäherung angesehen werden können. Die Anwendung der Meth. auf freie Protonen führt in diesem Fall zu den wohlbekannten Ergebnissen. (Physic. Rev. [2] **71.** 215—31. 15/2. 1947. Madison, Wis., Univ.) Liermann. 100

G. Breit und **P. R. Zilsel,** *Die Streuung von langsamen Neutronen durch gebundene Protonen.* II. Mitt. *Harmonische Bindung — Neutronen der Nullenergie.* (I. vgl. vorst. Ref.) Vff wenden die Ergebnisse der vorst. referierten Arbeit auf die Berechnung des Wirkungsquerschnittes für die Streuung sehr langsamer Neutronen durch elast. gebundene Protonen an. Die Resultate werden verglichen mit den nach der Fermi-Meth. gewonnenen. Die Anwendung auf die Streuung durch H_2O-Moll. zeigt, daß Fermis Meth. in diesem Fall sehr genau ist. Die numer. Ergebnisse für die Effekte der Anisotropie bei Moll. mit axialer Symmetrie sind in einem Schaubild dargestellt. (Physic. Rev. [2] **71.** 232—37. 15/2. 1947. Madison, Wis., Univ.) Liermann. 100

M. Ageno, E. Amaldi, D. Bocciarelli und **G. C. Trabacchi,** *Über die Streuung schneller Neutronen durch Protonen und Deuteronen.* Die Streuquerschnitte des Protons, des Deuterons u. des C-Kernes für Neutronen mit den Energien 4,1; 12,5 u. 13,5 MeV wurden mit Hilfe der Rückstoßprotonen bestimmt. Sie ergeben sich für die verschied. Energien bei H zu 1,73; 0,69; $0{,}694 \cdot 10^{-24}$ cm²; bei D zu 1,79; 0,78; $0{,}864 \cdot 10^{-24}$ cm² u. bei C zu 1,99; 1,40; $1{,}23 \cdot 10^{-24}$ cm². Diese Ergebnisse werden mit denjenigen andrer Autoren u. den theoret. Vorhersagen verglichen. (Physic. Rev. [2] **71.** 20—31. 1/1. 1947. Rom, Ist. Superiore di Sanita.) O. Eckert. 100

T. A. Hall und **P. G. Koontz,** *Streuung schneller Neutronen durch Helium.* Im Energiebereich von 0,6—1,6 MeV wird die Winkelverteilung der He-Rückstoßkerne gemessen. Die Verteilungskurve erlaubt eine Abschätzung des Gesamtquerschnittes in diesem Energiebereich. Die Ergebnisse bestätigen die Existenz eines maximalen Querschnittes von $6{,}8 \cdot 10^{-24}$ cm² bei ungefähr 1 MeV-Neutronenenergie. Unter der Annahme einer s- u. p-Wellenstreuung folgt, daß sich das Maximum in zwei nebeneinanderliegende Maxima auflösen läßt. Die Ergebnisse können jedoch nicht mit der Blochschen Theorie der s- u. p-Wellenstreuung mit aufgespaltenem p-Term in Übereinstimmung gebracht werden. (Physic. Rev. [2] **72.** 196—202. 1/8. 1947. Santa Fé, N. Mex., Univ. of California, Los Alamos Sci. Labor.) O. Eckert. 100

William Sleator jr., *Stoßquerschnitte von Kohlenstoff und Wasserstoff für schnelle Neutronen.* Die Stoßquerschnitte von Kohlenstoff u. Wasserstoff werden für 9 verschied. Neutronenenergien im Bereich von 6—22 MeV gemessen. Die experimentelle Anordnung wird genau beschrieben. Die Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit denjenigen anderer Beobachter u. quantitativ durch die „symmetrische" Theorie von Rarita u. Schwinger darstellbar. (Physic. Rev. [2] **72.** 207—19. 1/8. 1947. Ann Arbor, Mich., Univ. of Michigan, Dep. of Physics.) O. Eckert. 100

Richard G. Nuckolls, Carl L. Bailey, William E. Bennet, Thor Bergstrahl und **Hugh T. Richards,** *Der Gesamtwirkungsquerschnitt der Streuung von Deuterium und Sauerstoff für schnelle Neutronen.* Kurze Mitt. zu der C. **1946.** I. 576 referierten Arbeit. (Physic. Rev. [2] **71.** 140. 15/1. 1947.) Kirschstein. 100

R. B. Sutton, R. D. McDaniel, E. E. Anderson und **L. S. Lavatelli,** *Der Einfangquerschnitt von Bor für Neutronen von Energien von 0,01 bis 1000 eV.* Der Wirkungsquerschnitt wurde erhalten durch Best. der Durchlässigkeit von B enthaltenden Proben.

Die Neutronenenergien wurden bestimmt nach der Meth. der Modulation eines Cyclotronstrahls, um die Flugzeit von Neutronen über einen Weg von 7,6 m zwischen dem Neutronenmoderator u. einem BF_3-Neutronendetektor zu erhalten. Es wurden im Ganzen vier Proben mit verschied. B-Geh. benutzt. Die am wenigsten B enthaltende Probe bestand aus einer BF_3-Gaszelle; die anderen bestanden aus B_4C, u. zwar aus reinem B_4C-Pulver, u. die dritte aus einem Gemisch von B_4C u. Bleiborat. Gefunden wurde, daß die Kurve des totalen Wirkungsquerschnitts σ_T gegen die Flugzeit τ für jeden Absorber sich nach der Gleichung $\sigma_T = \alpha\tau + \beta$ ändert, wobei α u. β Konstanten bedeuten. Es wird angenommen, daß die Konstante β dem Streuungswirkungsquerschnitt der verschied. anwesenden Elemente u. der Term $\alpha\tau$ dem Absorptionswirkungsquerschnitt von B entspricht. Der Wert von β wurde erhalten durch Benutzen des extrapolierten Wertes von σ bei $\tau = 0$. Der Streuwirkungsquerschnitt für B ergab sich durch Korrektur von β für die Wirkungsquerschnitte der anderen anwesenden Elemente zu $4{,}2 \cdot 10^{-24}$ cm². Der Einfangwirkungsquerschnitt von B wurde erhalten aus der Gleichung $\sigma_a = \sigma_T - \beta = \alpha\tau$. Der mittlere Wert von $\sigma_a v$ ergab sich zu $1{,}61 \pm 0{,}02 \cdot 10^{-24}$ cm²m/μsec. Der aus dem BF_3-Gas allein bestimmte Wert war $1{,}58 \cdot 10^{-24}$ cm²m/μsec. (Physic. Rev. [2] **71**. 272. 15/2. 1947. Santa Fe, N. Mex., Los Alamos Scientific Labor., Univ. of California.) Gottfried. 100

L. J. Rainwater, W. W. Havens jr., C. S. Wu und **J. R. Dunning**, *Untersuchungen mit dem Geschwindigkeitsspektrometer für langsame Neutronen.* I. Mitt. *Cd, Ag, Sb, Ir, Mn.* Der Querschnittsverlauf wird in Abhängigkeit von der Energie für die genannten Elemente bestimmt; die Resonanzniveaus werden angegeben; für Cd wird ein Vgl. mit der Breit-Wigner-Formel angestellt, der ausgezeichnete Übereinstimmung ergibt. Das Spektrometersyst. wird beschrieben. (Physic. Rev. [2] **71**. 65—79. 15/1. 1947. New York, N. Y., Columbia Univ.) Schoeneck. 100

Robert R. Wilson und **Edward C. Creutz**, *Proton–Proton-Streuung bei 8 Me V.* Es wurde eine Koinzidenzmeth. zum Studium der Streuung von Protonen durch Protonen entwickelt. Die Messungen der Streuquerschnitte in Abhängigkeit vom Streuwinkel stimmen sehr gut mit den theoret. Berechnungen, die unter der Annahme von S-Wellenstreuung durchgeführt wurden, überein. Die experimentelle Genauigkeit reicht aber noch nicht aus, um definitiv die Einw. der P-Wellenstreuung auszuschließen. Eine Absolutmessung des Streuquerschnittes lieferte den Wert $(1{,}7 \pm 0{,}1) \cdot 10^{-25}$ cm² u. stimmt mit dem theoret. Wert $1{,}8 \cdot 10^{-25}$ cm² gut überein. (Physic. Rev. [2] **71**. 339—48. 15/3. 1947. Princeton, N. J., Univ.) O. Eckert. 100

Robert R. Wilson, *Proton–Proton-Streuung bei 10 Me V.* Der relative Streuquerschnitt in Abhängigkeit vom Streuwinkel wird ermittelt u. mit theoret. Kurven verglichen. Die experimentellen Ergebnisse lassen sich theoret. gut mit reiner S-Wellenstreuung reproduzieren. (Physic. Rev. [2] **71**. 384—85. 15/3. 1947. Cambridge, Mass., Harvard Univ.) O. Eckert. 100

Robert R. Wilson, *Reichweite, Streuung und Mehrfachstreuung schneller Protonen.* In einer kurzen Mitt. werden einige Berechnungen der radiolog. Eigg. schneller Protonen (10—200 MeV) mitgeteilt. Ausgehend von der Bethe-schen Formel für den Energieverlust pro cm Weglänge werden der Ausdruck für die Reichweite u. ihr mittleres Schwankungsquadrat hergeleitet. Eine Berechnung der Mehrfachstreuung schließt sich an. Die Gefährlichkeit des Arbeitens in der Nähe moderner Beschleunigungsanlagen wird an der Hand der Berechnungen vor Augen geführt. (Physic. Rev. [2] **71**. 385—86. 15/3. 1947. Cambridge, Mass., Harvard Univ.) O. Eckert. 100

D. H. Hughes, D. Hall, C. Eggler und **E. Goldfarb**, *Über Bildung und Eigenschaften des radioaktiven Lithiums.* Zur Aufklärung der Eigg. des ^{8}Li wurden einige g Li_2O der Bestrahlung in der Pile unterworfen. Die Halbwertszeit des gebildeten ^{8}Li beträgt $0{,}89 \pm 0{,}02$ Sekunden. Aus der Al-Absorptionskurve (6 g/qcm) wurde eine Energie von 11 MeV berechnet. Der Wirkungsquerschnitt beträgt $0{,}033 \pm 0{,}005$ barn u. ist beträchtlich größer als der nach früheren Bestimmungen. Die Abhängigkeit der ^{8}Li-Aktivität von der Dicke der Probe ist linear u. schließt somit einen ^{3}H-Effekt aus. Die Messung der kurzlebigen β-Aktivität in einer Nebelkammer mit einem Magnetfeld von 500 Gauß ergab für den hochenerget. Anteil 10—11 MeV u. schließt damit ^{6}He als Ursache aus. Vf. schließt deshalb, daß die 0,89-Sek.-Aktivität durch die Reaktion ^{7}Li (n, γ)^{8}Li verursacht wird. (Physic Rev. [2] **72**. 646—47. 1/10. 1947. Chicago, Ill., Argonne National Labor.) Steil. 103

W. E. Bennett, T. W. Bonner, H. T. Richards und **B. E. Watt**, *Der Zerfall von ^{7}Li durch Deuteronen.* Die Ausbeutefunktion für den Zerfall von ^{7}Li durch Deuteronenbeschuß wurde mit Detektoren aufgenommen, die auf Neutronen, γ-Strahlen u. β-

Strahlen ansprachen. Ein γ-Strahl von 4,9 MeV wurde gefunden. Resonanzen lagen vor bei 0,65; 1,02 u. 1,35 MeV, die angeregten Zuständen des Zwischenkernes ^{9}Be mit Anregungsenergien von 17,14; 17,63 u. 17,69 MeV zugehören. Die Resonanz bei 1,35 MeV wurde nur bei der Bldg. von akt. ^{8}Li unter gleichzeitiger Protonenemission gefunden. (Physic. Rev. [2] **71**. 11—14. 1/1. 1947. Houston, Tex., Rice Inst.) O. Eckert. 103

Kai Siegbahn und **Hilding Slätis**, *Über die γ-Strahlung des mit α-Teilchen bombardierten Poloniums und Lithiums.* Zuerst geben Vff. einen kurzen Überblick über die schon vorliegenden Untersuchungen. Aus ihren eigenen Absorptionsmessungen der γ-Strahlen des Po in Pb folgt, daß die Strahlung nur aus einer Komponente besteht, deren Energie ungefähr 0,8 MeV beträgt. Aus dem Studium des Licht- u. Compton-Spektr. der γ-Strahlung von Po in einem β-Spektrographen geht hervor, daß die γ-Strahlung monoenerget. ist u. daß die Energie der γ-Quanten 0,773 MeV beträgt. Das entsprechende Spektr. von Li, das mit α-Teilchen des Po bombardiert war, zeigte, daß auch Li nur eine γ-Linie emittierte, deren Energie bei 0,462 MeV lag. Die Übereinstimmung dieses Wertes mit der Energie der γ-Strahlung von Be bestätigt sowohl die Vorstellung einer Erregung des Li-Kernes durch unelast. Zusammenstöße mit Po-α-Teilchen als auch die Vorstellung des K-Einfanges durch Be. (Ark. Mat., Astronom. Fysik, Ser. A. **34**. Nr. 15. 1—12. Sept. 1947.) Liermann. 103

Kai Siegbahn, *Der K-Einfang von ^{7}Be.* Die sich bisher widersprechenden Ergebnisse über die Zustände des ^{7}Li, in welches ^{7}Be durch K-Einfang übergeht, werden zusammengestellt u. die Wichtigkeit der Klärung dieses Sachverhaltes für die Auswahlregeln beim β-Zerfall dargelegt. Vf. bestimmt aus dem Sekundärelektronenspektr. die γ-Energie zu 453 $\pm$ 5 keV. (Ark. Mat., Astronom. Fysik, Ser. B **34**. Nr. 6. 1—6. März 1947. Nobel Inst. for Physics.) O. Eckert. 100

Edwin M. McMillan, *Energie und Halbwertszeit der ^{10}Be-Radioaktivität.* Gemeinsam mit Ruben hat Vf. früher (vgl. C. **1946**. I. 427) die Bldg. von β-akt. ^{10}Be in einem (d,p)-Prozeß beobachtet. Für die obere Grenzenergie der β-Strahlen ergibt sich jetzt der Wert 560 $\pm$ 10 keV (früher 560 $\pm$ 50 keV). Die Halbwertszeit wird aus der spezif. Aktivität u. der direkt gemessenen Isotopenhäufigkeit zu $(2{,}5 \pm 0{,}5) \cdot 10^6$a bestimmt. Ferner wird eine angenäherte Anregungskurve erhalten. Das Fehlen einer γ-Strahlung beim Zerfall von ^{10}Be ist sehr wahrscheinlich. (Physic. Rev. [2] **72**. 591—93. 1/10. 1947. Berkeley, Calif., Univ. of California, Dep. of Physics, Radiation Labor.) Schoeneck. 103

J. Levinger und **E. Meiners**, *Radioaktivität von ^{10}Be.* Aus der β-Aktivität, die in Be einmal durch den Beschuß mit schnellen Deutonen, zum andern durch das Einfangen langsamer Neutronen induziert wird, wird die Halbwertszeit von ^{10}Be bestimmt. Der Wert liegt zwischen 10^6 u. 10^7 Jahren. Der β-Endpunkt ist ungefähr 650 keV; γ-Strahlen werden nicht beobachtet. Die Resultate bestätigen diejenigen von McMillan u. Ruben (vgl. C. **1946**. I. 427). Der ^{10}B (n, p) ^{10}Be-Querschnitt für therm. Neutronen wird unter der Annahme berechnet, daß die Zerfallsrk. zum Grundzustand von ^{10}Be führt. (Physic. Rev. [2] **71**. 586—88. 1. 5. 1947. Chicago, Ill., Univ. of Chicago, Metallurgical Labor.) Schoeneck. 103

F. C. Champion und **R. R. Roy**, *Das Herausschleudern von Protonen aus Stickstoff beim Beschießen mit α-Teilchen von kurzer Reichweite.* Unter Benutzung einer Expansionskammer wurde der Zerfall von Stickstoff beim Beschießen mit α-Teilchen untersucht. Auf 850 Photographien wurden 90 Protonenspuren festgestellt. Die Anzahl der Zerfallsrkk. nimmt ab, wenn die Energie der α-Teilchen red. wird, doch treten noch Zerfallsrkk. auf bei Energien $<$ 1,7 MeV. Auffallend ist, daß nur eine sehr kleine Anzahl von Protonen in der Vorwärts- oder Rückwärtsrichtung ausgestoßen werden, das ist zwischen $\vartheta = 0$—30° u. 150—180°. Etwa 80% der ausgeschleuderten Protonen liegen in dem Winkelbereich von $\vartheta = 30$—150°. Weiter ist auffallend die große Anzahl von Punkten für einen Wert von $R_\alpha = 2$ cm, für welche ϑ zwischen 80 u. 100° liegt. (Vgl. auch C. **1949**. II. 1044.) (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **191**. 269—77. 18/11. 1947.) Gottfried. 103

E. T. Clarke, *Kernanregungsfunktionen.* II. Mitt. $^{27}Al(d; p, \alpha)\,^{24}Na$. (I. vgl. Clarke u. Irvine, C. **1946**. I. 1528.) Eine bisher bei leichten Elementen noch nicht beobachtete Rk., die unter Emission eines Protons u. eines α-Teilchens verläuft, wurde bei der Beschießung von Al mit Deutonen von 14 MeV beobachtet. Auf Grund einer Analyse der Anregungsfunktion kann gezeigt werden, daß die Aktivität nicht durch die gut bekannte (n, α)-Rk. erzeugt wird, sondern daß sie das Ergebnis eines mehrfachen Zerfalls des zusammengesetzten Kerns (^{27}Al + d) ist. (Physic. Rev. [2] **71**. 187—91. 1/2. 1947. Cambridge, Mass, Inst. of Technol., Dep. of Phys.) Gottfried. 103

Ernest Pollard und **D. E. Alburger**, *γ-Strahlen vom α-Teilchen-Bombardement von Na, Mg, Al, Si, P u. S.* (Vgl. auch Kovács, C. 1946. I. 841.) Na, Mg, Al, Si, P u. S wurden mit 7,2-MeV-He-Ionen beschossen u. die Emission von γ-Strahlen beobachtet. In allen Fällen wurden Pb-Absorptionskurven gemessen. Die Werte liegen nahe dem Minimum der Pb-Absorptionskurve. Bei Al wurden auch die Absorption in Cu u. die Compton-Rückstoßelektronen mittels einer Koinzidenzmeth. gemessen. Die erhaltene γ-Strahl-Energie von 3,5 ± 0,3 MeV stimmt mit dem bei der Rk. $^{27}Al(\alpha, p)^{30}Si$ beobachteten Übergang von Q_2 nach Q_0 überein. Bei den verbleibenden Rkk. können ähnliche Aussagen nicht gemacht werden, jedoch folgen aus den Pb-Absorptionsmessungen folgende wahrscheinlichen Werte. S: 1,6 ± 0,3; Mg: 3,2 ± 0,6; Na: 2,3 ± 0,3 MeV. Die entsprechenden Werte für Si u. P können erst bestimmt werden, wenn Klarheit darüber herrscht, ob die Absorption über oder unter dem Minimum der Absorptionskurve liegt. Da die γ-Strahl-Energien im allg. größer als die aus anderen Bestimmungen bekannten Energieniveaudifferenzen sind, neigen diese Übergänge wahrscheinlich zur Kaskadenbildung. (Physic. Rev. [2] **72**. 1199—1201. 15/12. 1947. New Haven, Conn. Yale Univ., Sloane Physics Labor.) Steil. 103

W. E. Stephens und **Margaret N. Lewis**, *Die obere Energiegrenze des β-Spektrums von ^{14}C.* Mit einem Permanentmagnetspektrographen wurde das β-Spektr. von ^{14}C untersucht u. sein Ende bei 0,15 ± 0,02 MeV in Übereinstimmung mit den Angaben anderer Autoren gefunden. Weitere Verss. zur Verminderung der Streuung u. zur Steigerung der Intensität in der Oberfläche des Präp. wurden angestellt. (Physic. Rev. [2] **72**. 526. 15/9. 1947. Univ. of Pennsylvania.) E. Reuber. 103

T. H. Pi und **C. Y. Chao**, *Über positiv geladene Teilchen, die die β-Strahlen von ^{32}P begleiten.* Aus etwa 1000 Nebelkammeraufnahmen der β-Strahlspuren von ^{32}P, die bei ihrem Durchgang durch die Materie positive Teilchen erzeugen, wurde ein kleinerer Wert für das Verhältnis der positiven zu den negativen Teilchen gefunden als frühere Beobachter erhielten. Dieser Wert liegt näher bei dem mit einem β-Strahlspektrometer gefundenen. (Physic. Rev. [2] **72**. 639—40. 1/10. 1947. Nanking, Univ.) Steil. 103

Margaret M. Ramsey, L. Lawrence Meem jr. und **Allan C. G. Mitchell**, *Strahlungen von ^{38}K.* Durch Bestrahlung von LiCl mit 23 MeV He-Ionen aus dem Cyclotron wurde das ^{38}K gewonnen. Die Positronenabsorption in Al wurde gemessen u. die Reichweite zu 1,20 g/qcm, entsprechend einem Endpunkt bei 2,53 MeV, gefunden. Die Periode betrug 7,5 Minuten. Die emittierte γ-Strahlung zeigte in Pb eine starke Absorption, entsprechend 0,5 MeV, u. eine durchdringendere Komponente mit 1,5—2,0 MeV. Da in diesem Gebiet der Pb-Absorptionskoeff. sich nur wenig ändert, wurde mittels einer Koinzidenzzählung die Reichweite der Comptonelelektronen bestimmt u. daraus die Energie zu 2,0—2,15 MeV gefunden. Es wird geschlossen, daß der 2,15 MeV-Zustand von ^{38}Ar durch Positronenemission von ^{38}K u. durch Negatronenemission von ^{38}Cl erreicht werden kann. (Physic. Rev. [2] **72**. 639. 1/10. 1947. Bloomington, Univ.) Steil. 103

W. J. Henderson, *Die obere Grenze der Energie des ^{40}K-β-Spektrums.* Vf. berichtet über seine Unterss. aus dem Jahre 1939, die für die Entscheidung zwischen den Gamow-Tellerschen u. den Fermischen Auswahlregeln Bedeutung hatten. Die Ermittlung der oberen Grenze des ^{40}K-β-Spektr. ($1{,}3 \cdot 10^6$ eV) erfolgte mit Hilfe der Absorptionsmeth., wobei die Absorption der β-Strahlung aus ^{40}K in Cu mit der Absorption der β-Strahlung von RaE u. UX_2 unter gleichen experimentellen Bedingungen verglichen wurde. Die wegen der geringen Intensität der β-Strahlung aus ^{40}K erforderlichen experimentellen Besonderheiten werden erläutert. (Physic. Rev. [2] **71**. 323—24. 1/3. 1947. Ottawa, Canada, Nat. Res. Council.) O. Eckert. 103

Kai Siegbahn, *Der Zerfall von ^{42}K.* Die Halbwertszeit von ^{42}K wird mit 12,44 ± 0,1 Stdn. neu bestimmt u. das β-Spektr. sowie die γ-Energie gemessen. Das Zerfallsschema von ^{42}K wird folgendermaßen dargestellt: ^{42}K zu 75% unter β-Emission mit 3,58 MeV in den Grundzustand von ^{42}Ca; ^{42}K zu 25% unter β-Emission mit 2,07 MeV in einen angeregten Zustand von ^{42}Ca u. dann unter γ-Emission von 1,51 MeV in den Grundzustand von ^{42}Ca. Die Bedeutung des Ergebnisses für die Auswahlregeln von Fermi einerseits u. Gamow-Teller andrerseits wird diskutiert. (Ark. Mat., Astronom. Fysik, Ser. B **34**. Nr. 4. 1—7. März 1947.) O. Eckert. 103

E. Gleditsch und **T. Gråf**, *Über die γ-Strahlen von ^{40}K.* Der korrigierte Absorptionskoeff. für die γ-Strahlung des ^{40}K wurde zu 0,58 cm^{-1} gefunden. Die γ-Strahlung von 1 g K erzeugt ebensoviele Stöße im Zähler wie die harte γ-Strahlung von 1,23 ± $0{,}15 \cdot 10^{-10}$ g Ra. Hieraus wird eine Energie von 1,55 ± 0,05 MeV berechnet. 1 g K emittiert je Sek. 3,6 ± 0,8 γ-Quanten. Mit der Annahme, daß die wahrscheinlichste

Periode des β-Zerfalls von ^{40}K $7 \pm 1 \cdot 10^8$ Jahre beträgt, werden $7 \pm 1{,}5$ γ-Quanten auf 100 β-Strahlen von ^{40}K erhalten. Es wird ein Zerfallsschema für das ^{40}K angegeben, wonach dieses in ^{40}Ar oder ^{40}Ca zerfallen kann. (Physic. Rev. [2] **72**. 640—41. 1/10. 1947. Oslo, Univ., Physikal. Chem. Abtlg.) Steil. 103

Charles Peacock und **Roger G. Wilkinson**, *Das Zerfallschema von ^{46}Sc.* Die Strahlungen aus ^{46}Sc werden mit einem β-Spektrometer untersucht, wobei die γ-Strahlung mit Hilfe der Auslösung von Photoelektronen aus Pb bestimmt wird. Es zeigt sich, daß ^{46}Sc zu 94% unter β-Emission von 0,36 MeV in den Anregungszustand von 2,0 MeV des ^{46}Ti, u. zu 6% unter β-Emission von 1,49 MeV in den Anregungszustand von 0,88 MeV des ^{46}Ti übergeht. Der Übergang aus den Anregungszuständen in den Grundzustand von ^{46}Ti erfolgt unter sukzessiver γ-Emission mit den entsprechenden Energien. Die 0,88 MeV-γ-Strahlung erleidet dabei zu 0,01% innere Umwandlung. (Physic. Rev. [2] **72**. 251—52. 1/8. 1947. Bloomington, Ind., Univ.) O. Eckert. 103

Arthur E. Miller und **Martin Deutsch**, *Das Zerfallsschema von ^{46}Sc.* Das aus Sc durch n-Beschuß erhaltene ^{46}Sc sendet eine β-Strahlung mit einer maximalen Energie von 0,36 $\pm$ 0,01 MeV aus. Gleichzeitig mit jedem β-Teilchen werden 2 γ-Quanten der Energie 1,12 u. 0,90 MeV abgestrahlt. Absorptionsmessungen ergaben gleiche Ergebnisse bei He- u. Ar-Zählrohrfüllung, woraus geschlossen wird, daß kein K-Einfang stattfindet. (Physic. Rev. [2] **72**. 527. 15/9. 1947. Massachusetts Inst. of Technol.) E. Reuber. 103

H. L. Bradt und **D. J. Tendam**, *Die relative Ausbeute bei (α, n)- und (α, 2n)-Prozessen mit α-Teilchen von 15—20 MeV.* Die relative Ausbeute bei (α, 2 n)-Prozessen ist bei α-Teilchenenergien unterhalb 15 MeV für eine Reihe von untersuchten Elementen sehr gering. Bei ^{59}Co entsteht bei (α, n) das 9,92^m-^{62}Cu u. bei (α, 2 n) das 3,4 ^{h}-^{61}Cu; das Verhältnis (α, 2 n) zu (α, n) wurde bei 19 MeV zu 2% gemessen. Für ^{109}Ag (u. wahrscheinlich auch für ^{107}Ag) besitzt dieses Verhältnis einen bedeutend größeren Wert. (Physic. Rev. [2] **72**. 527. 15/9. 1947. Purdue Univ.) E. Reuber. 103

K. Lark-Horovitz, **J. R. Risser** und **R. N. Smith**, *(α,2n)-Kernreaktionen.* Eine systemat. Unters. über (α, 2n)-Kernrkk. wurde durchgeführt, um die Voraussagen der statist. Theorie der Kernrkk. von Weisskopf u. Ewing zu prüfen. Folgende Elemente wurden untersucht: V, Co, Cu, Ga, As, Rb, Y, Rh, Ag, In, J. Die folgenden Rkk. wurden gefunden: $^{69}Ga(\alpha,n)\,^{72}As$ (26^h), $^{71}Ga(\alpha,n)\,^{74}As$(16^h), $^{87}Rb(\alpha,n)\,^{90}Y$ (60^h), $^{127}J(\alpha, n)^{130}Cs$ (30 ^{m}). In keinem Fall wurden irgendwelche Anzeichen einer (α, 2n)-Rk. beobachtet. 1942 wurden 18-MeV-Teilchen verfügbar u. Vorunterss. wurden an Co u. Rh ausgeführt. Beschießen von Co liefert sowohl eine ^{62}Cu-Aktivität von 10 Min. als auch eine ^{61}Cu-Aktivität von 3,4 Stdn., was die Existenz sowohl von (α, n)- als auch (α, 2n)-Rkk. anzeigt. Für Rh lautet die Rk.: a) $^{103}Rh(\alpha, n)^{106}Ag$ (8,2 ^{d}); b) $^{103}Rh(\alpha,2n)$ ^{105}Ag (40^d). (Physic. Rev. [2] **72**. 1117. 1/12. 1947. Lafayette, Ind., Purdue Univ.) O. Eckert. 103

Allan C. G. Mitchell, **Ed. T. Jurney** und **Margaret Ramsey**, *Koinzidenzuntersuchungen an ^{72}Ga.* Die 14^h-Aktivität von ^{72}Ga wurde mit Koinzidenzmethoden untersucht. Die γ-Strahlung wurde mit Hilfe der Compton-Rückstoßelektronen zu 2,4 MeV bestimmt; außerdem wurde eine weiche Komponente von 0,82 MeV gefunden. Durch Absorption in Al wurde die Endpunktenergie der β-Strahlung zu 2,3 MeV festgestellt. Aus β–γ-Koinzidenzen wird noch auf eine weichere Komponente mit 0,77 MeV geschlossen. Mit Hilfe der γ–γ- u. β–γ-Koinzidenzen wird ein mögliches Termschema aufgestellt. ^{72}Ga geht durch 2,4 MeV β-Strahlung in einen 1,46 MeV über dem Grundzustand liegenden Term von ^{72}Ge über, während die β-Emission mit 0,77 MeV zu einem 3,3 MeV über dem Grundzustand liegenden Anregungsterm von ^{72}Ge führt. Aus dem Anregungsterm 1,46 MeV geht ^{72}Ge durch sukzessive Emission von 0,64 u. 0,82 MeV γ-Strahlung in den Grundzustand über, während aus dem 3,6 MeV-Anregungsterm von ^{72}Ge der Grundzustand durch sukzessive Emission von 2.4 MeV u. 0,84 MeV γ-Strahlung erreicht wird. Vgl. hierzu die endgültige Mitt. C. **1949**. I. 856. (Physic. Rev. [2] **71**. 324—25. 1/3. 1947. Bloomington, Ind., Univ.) O. Eckert. 103

Kai Siegbahn, *Der Zerfall von ^{76}As.* Die bisher sich widersprechenden Unterss. des Zerfalls von ^{76}As werden zusammengestellt. Vf. untersucht den Zerfall von ^{76}As durch Best. des β-Spektr. u. der γ-Energien u. stellt ein Zerfallsschema für ^{76}As auf. Nach den Ergebnissen des Vf. zerfällt ^{76}As zu 60% unter β-Emission von 3,04 MeV in den Grundzustand von ^{76}Se; ^{76}As zu 25% unter β-Emission von 2,49 MeV in den 1. angeregten Zustand von ^{76}Se, dann unter γ-Emission von 0,55 MeV in den Grundzustand von ^{76}Se; ^{76}As zu 15% unter β-Emission von 1,29 MeV in den 2. angeregten Zustand von ^{76}Se, dann unter γ-Emission von 1,75 MeV in den Grundzustand u. unter suk-

zessiver γ-Emission von 1,2 u. 0,55 MeV in den Grundzustand von ^{76}Se. Die Bedeutung des Ergebnisses für die Auswahlregeln von Fermi einerseits u. Gamow-Teller andrerseits wird diskutiert. (Ark. Mat., Astronom. Fysik, Ser. A **34**. Nr. 7. 1—9. März 1947. Stockholm, Vetetnskapsakademiens Nobel-Inst. för fysik.) O. Eckert. 103

E. E. Motta, G. E. Boyd und **A. R. Brosi,** *Erzeugung und Isotopenzuweisung einer 90d-Aktivität im Element 43.* Die schon früher von Cacciapuoti u. Segrè (C. **1938**. II. 2230) bei Beschießung von Mo mit Deutonen erhaltene *90d*-Aktivität des Tc wurde von Vff. auch erhalten bei Neutronenbeschießung von gereinigtem $Ru(OH)_2$ in der Clinton-Pile. Die Aktivität, die die Bezeichnung ^{97}Tc erhielt, zerfällt mit einer Halbwertszeit von 93 $\pm$ 5 Tagen. Die Strahlungen bestehen aus sehr weichen Elektronen (1,5 mg/cm² Halbwertsdicke in Al), möglicherweise mit einer geringen Menge nichtkonvertierter γ-Strahlung u. wahrscheinlich Röntgenstrahlung. (Physic. Rev. [2] **71**. 210 bis 211. 1/2. 1947. Oak Ridge, Tenn., Clinton Labor., Monsanto Chemical Co., Clinton Engineer Works.) Gottfried. 103

Louis Leprince-Ringuet, Jean Heidmann, Hoang Tchang-Fong, Louis Jauneau und **Jacques Stroumsa,** *Beobachtung einer fast vollständigen Spaltung eines Silberkernes.* Vff. setzten mehrere Wochen lang auf dem Observatorium Vallot (4400 m) eine Ilford-Platte der Type Br mit Bor der kosm. Strahlung aus. Es wurde eine große Anzahl Sterne erhalten. Einer von ihnen zeigte 34 Strahlen. Davon wurden 17 als Protonen, 4 als α-Teilchen u. 1 als Triton identifiziert. Die 12 anderen sind unsicher; wahrscheinlich handelt es sich hauptsächlich um Spuren von α-Teilchen. Der zertrümmerte Kern war, wie eine Betrachtung der Ladungen der Bruchstücke zeigt, ein Ag-Atom Die Energie des einfallenden Teilchens wird zu 850—1600MeV bestimmt; sein Impuls lag innerhalb der Grenzen von 100 u. $270 \cdot 10^{-15}$ cgs-E. Die Energien der Bruchstücke betrugen bis zu 50 MeV. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **225**. 1144—46. 10/12. 1947.) Petters. 103

—, *Riesencyclotron erzeugt 22 Bruchstücke aus einem einzigen Kern.* Das Cyclotron (184 in.) dient zur Beschleunigung von Deuteronen bis zu 200 MeV u. von α-Teilchen bis zu 400 MeV. Bei der Induzierung von Kernrkk. mit solch energiereichen Teilchen wurden bis zu 22 Bruchstücken aus einem einzigen Kern gezählt. Ein vollkommen neues Spektr. von Radioisotopen kann nun erzeugt werden. Bei der Uranspaltung wurde eine Anzahl von Kernen mit Überschußneutronen erzielt, z. B. ^{131}J. Andererseits wurde durch Beschuß von Cu ein Neutronenunterschußisotop von Fe, das ^{52}Fe gewonnen. Die so ausgelösten Kernprozesse sind wesentlich komplexer als die bisher bekannten. Rkk. mit mehrfacher Neutronen- u. geladenen Teilchenemission wurden beobachtet. Durch Beschuß von ^{121}Sb u. ^{123}Sb mit Deuteronen wurden ^{107}Cd u. ^{115}Cd, durch Beschuß von ^{75}As wurden ^{55}Co, ^{54}Co u. ^{61}Co gewonnen. Weiter wird über den Beschuß von U mit 400 MeV α-Teilchen berichtet, der zur Spaltung von U führt, wobei ^{223}Ra, ^{224}Ra u. ^{211}At unter den Bruchstücken aufgefunden wurden. Bei Beschuß von O wurde der Zerfall in 4 α-Teilchen beobachtet. (Chem. Engng. News **25**. 2144. 28/7. 1947.) O. Eckert. 103

F. Hagemann, L. I. Katzin, M. H. Studier, A. Ghiorso und **G. T. Seaborg,** *Die (4 n + 1)-radioaktiven Serien: Die Zerfallsprodukte des ^{233}U.* Die Zerfallsreihe des ^{233}U wird untersucht u. diskutiert. Das ^{233}U ist entstanden aus ^{241}Pu (β^-) ^{241}Am (α; 500 a) ^{237}Np (α; $2{,}25 \cdot 10^6$ a) ^{233}Pa (β^-; 27,4 d) ^{233}U. Die weitere Zerfallsreihe wird angegeben zu: ^{229}Th (α; $7 \cdot 10^3$ a; 4,85 MeV) ^{225}Ra (β; 14,8 d; ~0,2 MeV) ^{225}Ac (α; 10,0 d; 5,80 MeV) ^{221}Fr (α; 4,8 min; 6,30 MeV) ^{217}At (α; 0,018 sec; 7,00 MeV) ^{213}Bi (zu 96%: β^-; 47 min; ~1,2 MeV; zu 4%: α; ?; 6,0 MeV) ^{213}Po (α; sehr kurz; 8,30 MeV) ^{209}Tl (β^-; ?; ? noch nicht beobachtet, jedoch wegen α-Zerfall des ^{213}Bi zu erwarten) ^{209}Pb (β^-; 3,3 h; 0,7 MeV) ^{209}Bi (stabil). Nach dem langlebigsten Vertreter dieser Reihe wird der Name „Neptunium-Reihe" oder -Familie in Vorschlag gebracht. (Physic. Rev. [2] **72**. 252. 1/8. 1947. Chicago, Ill., Argonne National Labor.) Stage. 104

A. C. English, T. E. Cranshaw, P. Demers, J. A. Harvey, E. P. Hincks, J. V. Jelley und **A. N. May,** *Die (4n + 1)-radioaktiven Serien.* (Vgl. vorst. Ref.) Neben den 4 n-, (4 n + 2)-, (4 n + 3)-Serien konnte durch die Entdeckung der künstlichen Isotope eine (4 n + 1)-Serie aufgefunden werden. Die Reihe wird bestimmt zu: ^{233}U (α; $1{,}63 \cdot 10^5$ a; 4,825 $\pm$ 0,003 MeV) ^{229}Th (α; $5 \cdot 10^3$ a bzw. 10^4 a; ~5 MeV) ^{225}Ra (β; 14 d; $<$0,05 MeV) ^{225}Ac (α; 10 d; 5,801 $\pm$ 0,010 MeV) ^{221}Fr (α; 5 min; 6,31 $\pm$ 0,02 MeV) ^{217}At (α; $2{,}1 \cdot 10^{-2}$ sec; 7,023 $\pm$ 0,010 MeV) ^{213}Bi (α [2%], β [98%]; 46 min; 5,86 $\pm$ 0,03 bzw. ~1,3 MeV) ^{213}Po (α; $4{,}4 \cdot 10^{-6}$ sec [vgl. Korrekturbemerkung]; 8,336 $\pm$ 0,005 MeV) ^{209}Pb (β; 3,3 h; 0,70 MeV) ^{209}Bi (stabil). Als Name für diese Reihe wird „Neptunium-Reihe" vorgeschlagen. (Physic. Rev. [2] **72**. 253—54. 1/8. 1947. Chalk River, Ontario, Canada, Div. of Atomic Energy, Nat. Res. Council of Canada.) Stage. 104

F. Hoyle, *Zur Bildung schwerer Elemente in Sternen.* Ausgangspunkte der Theorie sind die astrophysikal. Beobachtung, daß H u. He ganz überwiegend häufiger sind als alle übrigen Elemente, u. die Hypothese, daß H das einzige ursprünglich im Universum vorhandene Element war. Das Problem wird vom physikal. u. astronom. Standpunkt aus betrachtet. Methoden der statist. Mechanik führen zur Aufstellung eines ϱ–T-Diagramms, welches die Bedingungen für die Bldg. schwerer Elemente aufzeigt u. gleichzeitig eine Deutung für die Entstehung von Novae u. Supernovae liefert. Auch die Häufigkeit der schweren Elemente relativ zu H ergibt sich nach der Theorie in der richtigen Größenordnung. Den Abschluß bilden zwei Diskussionsbemerkungen von **Johnson** u. **Peierls.** (Proc. physic. Soc. **59.** 972—78. Nov. 1947. Cambridge.)
Schoeneck. 113

G. Gamow, *Berichtigung zu: Die Ausdehnung des Weltalls und der Ursprung der Elemente.* Die in der Originalarbeit (vgl. C. **1946.** I. 1363) angegebene Formel für die Raumkrümmung gibt den Krümmungsradius nicht in cm sondern in den dort gewählten Einheiten an; es muß $2 \cdot 10^9$ (anstat t0,2) imaginäre Lichtjahre heißen. (Physic. Rev. [2] **71.** 273. 15/2. 1947. Washington, George Washington Univ.)
Stage. 113

U. R. Burman, *Über den Heliumgehalt von Sternen großer Masse.* Der Einfl. des Vorhandenseins einer beträchtlichen Menge He neben H_2 in der Zus. bestimmter Sterne von großer M. auf das Gesetz der Energieerzeugung von Bethe wird ermittelt. Es ergibt sich, daß das Problem der Best. der H_2- u. He-Gehh. in Sternen großer M. aus den beobachteten Werten für M., Radius u. Leuchtkraft zwar mathemat. lösbar ist, aber im allg. zu keiner physikal. sinnvollen Lösung führt. Der Fall, in dem eine solche erwartet werden kann, wird dargetan. (Proc. nat. Inst. Sci. India **13.** 179—86. April-Juni 1947. Calcutta, Univ.)
Ritschl. 113

Winston M. Gottschalk, *Linienstärken im FeI-Spektrum bei gemischter Kopplung mit Anwendung auf die solare Wachstumskurve.* Die Wachstumskurve eines Sternes ist im wesentlichen gegeben durch die Zuordnung der stellaren zur theoret. Intensität. Wachstumskurven für die Sonne sind von verschied. Autoren abgeleitet worden. Ein Einwand bzgl. der Gültigkeit der aus der Wachstumskurve abgeleiteten Werte war die Verwendung von Linienstärken auf Grundlage der Russel-Saunders-Näherung. Wright umging diese Schwierigkeit, indem er gemessene Intensitätswerte des FeI- u. TiI-Spektr. benutzte. Unter Verwendung des von Condon u. Short (Theory of Atomic Spectra) gegebenen Berechnungsschemas wurden die Übergänge im FeI-Spektr. geordnet. Die auf den so berechneten Linienstärken beruhende Wachstumskurve stimmt mit den Kurven anderer Forscher überein. Auf die ausgedehntere Anwendung zur Herst. von Linienstärkentabellen für den Gebrauch des Astrophysikers wird hingewiesen. (Physic. Rev. [2] **71.** 133—34. 15/1. 1947. Harvard Univ.)
Wisseroth. 113

Renée Canavaggia, *Änderung der Energieverteilung im Spektrum ζ Gemini. Balmer-Diskontinuität von α U. Min.* Durch die Auswertung der am Pariser Observatorium gemachten Aufnahmen werden im wesentlichen bereits bekannte Ergebnisse bestätigt. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **224.** 1475—77. 28/5. 1947.) Schoeneck. 113

Marie Bloch, *Das Spektrum der Nova T Coronae Borealis im Februar 1947.* Vf. berichtet von einigen Linien (Fe, Ca, Cr, Ti, He, N, Ne), die im Spektrum enthalten sind, u. diskutiert die Möglichkeit, daß die Nova ein Doppelstern ist. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **224.** 802—03. 17/3. 1947.) Kirschstein. 113

G. A. Schain, *Über die Intensität der Emissionslinien im Koronaspektrum.* Bei der Diskussion der Arbeiten verschied. Autoren kommt Vf. zu dem Schluß, daß die Ansichten von Waldmeier (Physica **12.** [1946.] 733) u. Edlén (C. **1943.** I. 1644) mit den beobachteten Tatsachen am besten übereinstimmen. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] **58.** 767—70. 11/11. 1947. Simeis-Krim, Astrophysikal. Observatorium der Akad. der Wiss. der UdSSR.) Amberger. 113

Robert R. McMath, Arthur Adel, Leo Goldberg und **Orren C. Mohler,** *Neue Atomlinien im ultraroten Sonnenspektrum.* Kurze Mitt. über neue Messungen im ultraroten Sonnenspektr. mit einem photoelektr. Gitterspektrographen hohen Auflösungsvermögens. Neue Wellenlängennormale für das Gebiet von 1—2 μ wurden nach der Meth. der Überlappung der Spektren verschied. Ordnung hergestellt u. dann im Sonnenspektr. die FeI-Linien der Triade $3d^6\,4s\,(a^6D)\,5s\,e^5D - 3d^6\,4s\,(a^6D)\,5\,pu^5F^0\,t^5D^0\,u^5P^0$ identifiziert (19 von 33 möglichen Linien dieser Multipletts). Von anderen Elementen wurden zwischen 1 u. 2 μ identifiziert: 12 Linien von SiI, 10 von CI u. mehrere von TiI u. VI. Intensitätsmessungen an der e^5D-Triade von FeI zeigen, daß die e^5D-Niveaus im Vgl. zum Grundzustand 50 mal stärker besetzt sind, als nach der Boltzmann-

Verteilung bei 4800° K erwartet wurde. (Physic. Rev. [2] **72**. 644—45. 1/10. 1947. Lake Angelus, Pontiac, Mich., Univ., McMath-Hulbert Observ.) A. Reuter. 113

Jean Cabannes, Jean Dufay und **Tcheng Mao-Lin**, *Zusammenhänge zwischen der Sonnenaktivität und der Luminescenz der hohen Erdatmosphäre.* Photometr. Messungen an Linien u. Banden des Nachthimmels außerhalb des eigentlichen Polarlichtes (für N, O u. Na) zur Aufdeckung der Beziehungen zwischen Strahlungsintensität u. Sonnenfleckentätigkeit. Für die Linie 5577 Å scheint der Zusammenhang mit der Periode der Sonnendrehung über die bekannte Abhängigkeit der jährlichen Mittel hinaus gesichert. Für das Fehlen einer täglichen Schwankung wird eine Erklärung versucht. Die Linie 6300 Å u. das Na-Dublett dagegen scheinen von den Ereignissen auf der Sonne nicht beeinflußt zu werden. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **224**. 1393—95. 19/5. 1947.) Schoeneck. 113

Jean Dufay, *Emissionshöhe der Na-D-Linien in der Dämmerung und die Rolle der Ozonabsorption.* Die Höhe, in der die Luminescenz des Na-Dubletts scheinbar verschwindet, u. die obere Grenze der Ozonschicht werden aus Dämmerungsaufnahmen bestimmt u. mit den Messungen anderer Autoren verglichen. Die Durchlässigkeitskoeffizienten für $\lambda = 5893$ Å werden aus der vertikalen Ozonverteilung berechnet, die daraus abgeleitete Höhe von 25 km für die Ozonobergrenze stimmt mit der aus den Aufnahmen gefundenen überein. Es wird auf die Rolle hingewiesen, die die Ozonschicht bei anderen Dämmerungsphänomenen spielen kann. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci **225**. 690—92. 20/10. 1947.) Schoeneck. 113

J. A. Pierce, *Ionisierung durch Meteorschwärme.* Vf. stellte am 9./10. Okt. 1946 ähnliche Beobachtungen an wie 1940 (vgl. C. **1942**. II. 254); die Auswertung richtet sich vor allem auf die Energieverhältnisse beim Eintritt der Meteore in die Atmosphäre u. bei der Bldg. der Ionen. (Physic. Rev. [2] **71**. 88—92. 15/1. 1947. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Craft Labor.) Kirschstein. 113

C. Jayaratnam Eliezer, *Das Wasserstoffatom in einer verallgemeinerten klassischen Elektrodynamik.* Die vom Vf. vor einiger Zeit vorgeschlagenen verallgemeinerten Bewegungsgleichungen werden verwendet, um die Bewegung des Elektrons im H-Atom zu untersuchen. Im Gegensatz zu den Lorentz-Dirac-Gleichungen erlauben sie den Zusammenstoß mit dem Kern. (Physic. Rev. [2] **71**. 49—53. 1/1. 1947. Colombo, Ceylon, Univ. u. Cambridge, Christ's Coll.) Schoeneck. 114

G. Breit und **R. E. Meyerott**, *Wirkung der Kernbewegung auf die Hyperfeinstruktur des Grundterms von Wasserstoff.* Der Korrekturfaktor für die Wrkg. der Kernbewegung auf die Hyperfeinstruktur wird zu $(1 + m/M)^{-3}$ angesetzt, (m,M = Massen von Elektron u. Proton). Für den Kern wird ein endlicher Radius $r_0 = e^2/mc^2$ angesetzt, außerhalb dessen das Coulomb-Potential einer Punktladung gilt. Die ausführlichen Rechnungen für das magnet. Moment des Protons werden aufgeteilt in den Teil, der der Dirac-Gleichung folgt, u. den „Pauli"-Teil. Das Deuton wird kurz behandelt. (Physic. Rev. [2] **72**. 1023—37. 1/12. 1947. New Haven, Conn., Yale Univ.) A. Reuter. 114

W. M. Smith und **F. W. Southam**, *Die Abhängigkeit der Abregungsfähigkeit von der Temperatur.* In Fortsetzung einer Arbeit von Norrish haben Vff. die Abregung von angeregtem Na durch Methan untersucht. Norrish u. Smith (C. **1941**. II. 855) fanden, daß der Wirkungsquerschnitt für die Abregung von Na-Atomen in dem 3^2P-Zustand durch Methan annähernd $0{,}11 \cdot 10^{-16}$ cm² bei 130° beträgt. Vff. haben nach den durch Terenin u. Winans entwickelten Methoden Messungen bei 585° u. 615° durchgeführt. Die ermittelten Wirkungsquerschnitte betrugen $0{,}19 \cdot 10^{-16}$ cm² bei 585° u. $0{,}16 \cdot 10^{-16}$ cm² für 615°. Diese Werte besagen in Verb. mit denen von Norrish u. Smith, daß der Temperaturkoeff. für die Abregung durch Methan sehr klein ist. Vff. ziehen noch einige Folgerungen aus den Werten u. beschreiben zum Abschluß die Bereitung des benutzten Methans. (J. chem. Physics **15**. 845. Nov. 1947.) Liermann. 114

A. Basin, *Zur Frage der sekundären L-Fluorescenz.* In speziellen Ionisationskammern wird die Änderung der Ausbeute der L-Fluorescenz von *Ag* u. *Cd* beim Übergang der prim. Strahlung über die K-Bandkante untersucht. Von dieser Kante an wird die Ausbeute der L-Fluorescenz bei Verringerung der Wellenlänge größer, ein Sprung an der K-Absorptionskante wurde nicht beobachtet. Komplizierte Prozesse werden die gleichzeitige Aussendung der K- u. L-Fluorescenz ermöglichen, wenn auch ihre Wahrscheinlichkeit nicht groß ist. Die Wahrscheinlichkeit gleichzeitiger Quantenaussendung der K- u. L-Fluorescenz durch ein angeregtes Atom kann nicht in Form von besonderen, zeitlich nacheinander liegenden Sprüngen, sondern nur als solche komplizierter Prozesse gesehen werden. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] **17**. 68—74. 1947. Leningrad, Staatl. Univ., Physikal. Inst.) Helms. 116

Kai Siegbahn und **Hilding Slätis**, *Untersuchung der schwachen Röntgenstrahlung von ^{32}P und RaE.* Die Elektronen von β-Strahlern werden in der Nähe des emittierenden Kerns, ferner in den umgebenden Atomen abgebremst u. geben so Anlaß zur Entstehung von *innerer* u. *äußerer* „Bremsstrahlung". Sie ist von geringer Intensität u. daher nur bei wenigen radioakt. Isotopen beobachtbar, die bei der β-Emission nicht gleichzeitig γ-Quanten emittieren, z. B. ^{32}P, RaE u. UX. Außerdem können die β-Teilchen Paarbldg. hervorrufen, wenn ihre Energie größer als 1 MeV ist, doch ist die Wahrscheinlichkeit für diesen Prozeß ca. 100 mal kleiner als die für die Paarbldg. durch γ-Quanten. Die Ergebnisse der bisherigen Beobachtungen bzgl. der Paarbldg. durch β-Teilchen stimmen jedoch nicht überein. Vff. untersuchten daher das Problem erneut, indem sie den β-Strahler mit einem dicken Absorber umgaben, so daß etwa entstehende Positronen völlig vernichtet werden. Der spektral zerlegten Bremsstrahlung müßte dann eine der Vernichtungsstrahlung entsprechende Komponente von 511 keV überlagert sein. Es wird eine β-spektroskop. Meth. angewandt, indem die Probe in Blei von solcher Dicke eingeschlossen wird, daß die β-Strahlung gerade ganz absorbiert wird. Die Energieverteilung der von der entstehenden Bremsstrahlung ausgelösten Photo- u. Compton-Elektronen wird in einem lichtstarken β-Spektrographen untersucht. Es ergibt sich ein kontinuierliches Energiespektr., dem sowohl bei ^{32}P als auch bei RaE eine deutlich erkennbare Linie entsprechend einer Elektronenenergie von 57,5 keV überlagert ist. Es handelt sich dabei um L- u. M-Elektronen, die photoelektr. durch die PbK-Strahlung ausgelöst werden, die ihrerseits durch die β-Strahlung des akt. Präp. erzeugt wird. Eine Photolinie, die der Vernichtungsstrahlung von Positronen entspricht, wurde nicht gefunden, woraus sich ergibt, daß die Paarbldg. durch die Elektronen von ^{32}P höchstens im Verhältnis $5 \cdot 10^{-5}$ pro Zerfall auftritt. (Ark. Mat., Astronom. Fysik, Ser. A **34.** Nr. 6. 1/12. März 1947. Stockholm, Nobel-Inst. für Physik.) Faessler. 116

A_2. Elektrizität. Magnetismus. Elektrochemie.

R. L. Longini, *Die Bewegung des Kathodenflecks einer Bogenentladung in magnetischen Feldern.* Gekürzte Wiedergabe der C. **1948.** I. 1176 referierten Arbeit. (Physic. Rev. [2] **71.** 642—43. 1/5. 1947. Pittsburgh, Pa., Westinghouse Res. Laborr.) Schoeneck. 133

W. N. English, *Korona aus scharfen positiven Spitzen.* Die Entladung an Stahlnadelspitzen mit Krümmungsradien bis 0,002 mm herunter wird photograph. u. oscilloskop. untersucht. Der Einfl. einer Bestäubung mit MgO wird geprüft, aber nicht völlig geklärt. (Physic. Rev. [2] **71.** 638—39. 1/5. 1947. Berkeley, Calif., Univ. of California, Dep. of Physics.) Schoeneck. 133

Donald H. Hale und **W. S. Huxford**, *Über die Ermittlung des Mindestfunkenpotentials auf Grund der Kathodenaustrittsarbeit.* Vff. weisen darauf hin, daß die Meth. von Jacobs u. La Rocque zur Best. des Mindestfunkenpotentials an Kathodenröhren zu unrichtigen Ergebnissen führt. (J. appl. Physics **18.** 586. Juni 1947. Evanston, Ill.) Hentschel. 133

Arthur A. Varela, *Wirkung von Gleichspannung auf die Zündung einer Hochfrequenzentladung.* Verss. mit Gleichspannung zur Verbesserung der Zündeigenschaften u. Verkürzung der Rekombinationszeit einer Hochfrequenzgasentladung ergaben gerade das Gegenteil des Erwarteten. Es werden Bemerkungen zur Deutung dieses Befundes gemacht, dessen genauere Unters. evtl. einiges zum Verständnis der Entladungsmechanismen beitragen kann. (Physic. Rev. [2] **71.** 124—25. 15/1. 1947. Washington, D. C., Naval Res. Labor.) E. Reuber. 133

B. Jaworski, *Die Ionisation des Quecksilbers durch Elektronenstoß.* Es wird der Wirkungsquerschnitt für die Ionisation von Hg-Dampf bei Elektronenstoß wellenmechan. berechnet. Die Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen von Nottingham (C. **1939.** I. 3857) ist wesentlich besser als die mit denen von Smith (Physic. Rev. [2] **37.** [1931.] 808). (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] **55.** 311—13. 1/2. 1947. Allunions elektrotechn. Inst.) Amberger. 133

Charles Eyraud, *Über die chemischen Effekte der elektrischen Entladung.* Untersucht wurde die Ausbeute an NO bei der kontinuierlichen Entladung sowie bei Hochfrequenzentladung mit Frequenzen von 2,25 u. 13 Mc/sec. Die Versuchsergebnisse sind graph. wiedergegeben, ihre Deutung wird einer späteren Veröffentlichung vorbehalten. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **225.** 679—81. 20/10. 1947.) Gottfried. 133

P. R. Wallace, *Die Bändertheorie von Graphit.* Während der handelsübliche, polykrystalline Graphit einen relativ hohen elektr. Widerstand mit einem bis etwa 1400°

positiven u. erst danach negativen Temp.-Koeff. besitzt, weisen Graphiteinzelkrystalle den wesentlich niedrigeren, etwa im Gebiet schlecht leitender Metalle liegenden u. nur wenig streuenden Widerstandsbereich von $4 \ldots 6 \cdot 10^{-3}$ $\Omega \cdot$cm mit durchweg negativem Temp.-Koeff. auf. Das elektr. Verh. u. einige weitere physikal. Eigg. (Wärmeleitfähigkeit, diamagnet. Susceptibilität u. opt. Absorptionsvermögen) werden auf Grund der allg. Bändertheorie für Festkörper durch den Aufbau der verschied. Elektronenenergiebänder bei Graphiteinzelkrystallen erklärt unter der Voraussetzung, daß etwa drei von seinen vier Valenzelektronen mit den Nachbaratomen der gleichen Gitterebene fest verbunden sind. Es wird gefunden, daß Graphit beim Nullpunkt noch keine freien Elektronen hat; diese entstehen vielmehr erst bei steigenden Tempp. durch Anregung der anschließenden Bänder bis zu den höchsten, die noch normalerweise besetzt sind. Dabei ergibt sich, daß die elektr. Leitfähigkeit in der Schichtrichtung rund 100mal größer als in der Querrichtung ist. Für die Leitfähigkeitselektronen ist eine große, anisotrope diamagnet. Susceptibilität zu erwarten, die für Felder quer zur Schichtung am größten ist. (Physic. Rev. [2] **71**. 476. 1/4. 622—34. 1/5. 1947. Chalk River, Ontario, National Res. Counc. of Canada, Chalk River Labor.)

Watler Schulze. 135

S. Benzer, *N-Typ-P-Typ Germaniumkontakte.* Von Sosnowski (Physic.Rev.[2]**72**. [1947]. 641) waren Gleichrichter- u. photovoltaische Effekte in dünnen PbS-Filmen beobachtet worden, die einer inneren Potentialschwelle an dem Kontakt zwischen Gebieten vom N-Typ u. P-Typ des Films zugeschrieben worden waren. Solche Effekte waren auch bei Ge u. Si zu erwarten. Vom Vf. wurden nun an Ge-Punktkontaktgleichrichtern photoelektr. Effekte gefunden, die solchen inneren Übergängen zwischen N- u. P-Typ-Gebieten zugeschrieben werden müssen. Die Charakteristik der Stromspannungskurve bei niedriger Spannung ist typ. für einen Kontakt zwischen Metall u. N-Typ Ge; eine ausgesprochene Sättigung ist in der Vorwärtsrichtung bei höherer Spannung zu beobachten. Es treten zwei Gleichrichterschwellen auf, eine von kleiner Oberfläche zwischen Metall u. N-Typ Ge u. eine größere zwischen N- u. P-Typ Ge. Ist die Schicht von N-Typ Ge dünn, dann erreicht das Licht die N-P-Grenzfläche u. verursacht ausgesprochene Photoeffekte. Der Photostrom setzt augenblicklich ein u. verändert sich linear mit der Lichtintensität, wenig mit Spannung u. Temperatur; es handelt sich demnach um einen primären Photoeffekt. Empfindlichkeiten von einigen m Amp pro Lumen weißes Licht wurden beobachtet. Maximale Empfindlichkeit tritt bei etwa 1,3 μ mit einer Schwelle bei 1,5 μ auf, wobei die letztere einer Aktivierungsenergie von 0,8 eV entspricht. Ohne angelegte Spannung tritt ein photovoltaischer Effekt auf, wobei der Strom durch Vergrößerung des Metallkontaktes zunimmt, um seinen Serienwiderstand zu reduzieren. Der Sättigungsstrom im Dunkeln ist äußerst empfindlich gegenüber der Temp.; er ändert sich um einen Faktor 2 innerhalb eines Temp.-Gebietes von 10°. (Physic. Rev. [2]**72**. 1267—68. 15/12. 1947. Lafayette, Ind., Purdue Univ., Dep. of Phys.)

Gottfried. 135

B. Goodman, A. W. Lawson und **L. I. Schiff,** *Thermische Ionisation von Verunreinigungsniveaus in Halbleitern.* Mit Hilfe eines einfachen Debye-Modells wurde die Wahrscheinlichkeit der Ionisation eines Verunreinigungsniveaus durch therm. Bewegung in einem Halbleiter abgeschätzt. Es wurde gefunden, daß die Ionisationswahrscheinlichkeit durch ein Phonon exponentiell abnimmt mit der Tiefe des Verunreinigungsniveaus unterhalb des Leitungsbandes u. sich dem Wert Null nähert, wenn die Energietrennung gleich $K\vartheta_D$ wird. Die Ionisationswahrscheinlichkeit durch mehr als ein Quant wurde mit Hilfe eines Einstein-Modells abgeschätzt. Die so berechneten Wahrscheinlichkeitenscheinen bei der Best. der Frequenzabhängigkeit der Gleichrichterwirksamkeit in Krystallgleichrichtern eine wichtige Rolle zu spielen. (Physic. Rev. [2] **71**. 191—94. 1/2. 1947. Philadelphia, Pa., Univ., Randal Morgan Labor. of Phys.) Gottfried. 135

Ju. A. Dunajew und **Ju. P. Masslakowetz,** *Physikalische Eigenschaften von Bleisulfid. PbS* besitzt im Temp.-Bereich 2,15° bis 800—900° K eine konstante Anzahl von Trägern im Leitfähigkeitsband. In diesem Intervall zeigt PbS typ. metall. Verh., u. die Widerstandsänderung als Funktion der Temp. ist völlig durch eine Veränderung der Beweglichkeit der Träger bestimmt. Mit Erhöhung der Temp. über 800° K steigt die Konz. der Träger exponentiell, u. PbS verhält sich wie ein Halbleiter. Der Übergang der Träger in das oberste Band erfolgt nicht aus der unteren Nachlieferungszone, weil der Vgl. der Ergebnisse beim Hall-Effekt mit der Messung der Leitfähigkeit nicht auf die Erscheinung der gemischten Leitfähigkeit hinweist. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] **17**. 901—10. Okt. 1947. Leningrad, Physikal-techn. Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

Amberger. 135

Ju. A. Dunajew, *Bestimmung des elektrischen Widerstandes von PbS in der Nähe des absoluten Nullpunktes.* Die Messungen wurden im Bereich 280—2,2° K nach üblicher Art mittels Hochohmkompensators ausgeführt, wobei die *PbS*-Muster direkt in das „fl. Gas" eingetaucht wurden; bei allen Tempp. zeigten die Messungen Stabilität. Die Messung des Hall-Effektes bei hohen Tempp. zeigte eine Zunahme der Konz. der Träger in der Nähe des Widerstandsmaximums. — Vf. stellt fest, daß PbS kein Halbleiter im klass. Sinne ist, u. daß keines der Muster eine Supraleitfähigkeit zeigte (die tiefste erreichte Temp. betrug 2,15° K). (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] **55.** 21—23. 1/1. 1947.) v. Wilpert. 135.

G. H. Livens, *Eine Notiz über magnetische Energie.* Vf. setzt sich mit der Kritik Guggenheims (C. **1945. II.** 1714) an seiner früheren Arbeit (London, Edinburgh Dublin philos. Mag. J. Sci. **36.** [1945.] 1) auseinander. (Physic. Rev. [2.] **71.** 58—63. 1/1. 1947. Cathays Park, Cardiff, Wales, Univ. Coll. of South Wales and Mammonthshire, Dep. of Mathematics.) Fahlenbrach. 137

Charles Kittel, *Deutung der anomalen Larmorfrequenzen in ferromagnetischen Resonanzversuchen.* Griffiths fand bei Verss. über die ferromagnet. Resonanz bei Mikrowellenfrequenzen (C. **1947.** 1164), daß die von ihm beobachteten Resonanzfrequenzen größer waren als die berechneten Larmor-Frequenzen für Elektronenspin, und zwar um Faktoren von etwa zwei bis sechs. Es gelang ihm nicht, die Anomalie theoret. zu erklären. Vf. bringt eine Theorie des Resonanzeffektes, die zu Werten der Resonanzfrequenz führt, welche mit den experimentellen Ergebnissen gut übereinstimmen. Es wird gezeigt, daß man die dynam. Kupplung betrachten muß, die durch das Demagnetisierungsfeld senkrecht zu der Oberfläche der Probe verursacht wird. Das Ergebnis ist, daß die entsprechende Larmor-Frequenz berechnet werden sollte für eine Feldstärke von $(BH)^{1/2}$ anstatt für H. (Physic. Rev. [2] **71.** 270—71. 15/2. 1947. Cambridge, Mass., Inst. of Technol., Res. Labor. of Electronics.) Gottfried. 137

M. H. Johnson, G. T. Rado und **M. Maloof,** *Ferromagnetismus bei sehr hohen Frequenzen.* I. Mitt. *Magnetisches Eisen bei 200 MHz.* Es wird die komplexe Permeabilität eines Magnetmaterials aus der Phasengeschwindigkeit u. der Dämpfung einer Spule mit dem Magnetmaterial als koaxialem Leiter bei 200 MHz bestimmt. Die Unterss. an Eisen wurden bei überlagerten Gleichfeldern in Richtung des hochfrequenten Wechselfeldes vorgenommen. Beträgt die Gleichfeldstärke mehr als 15 Oe., entsprechend dem Knie der Magnetisierungskurve, so entspricht der Realteil der komplexen Permeabilität der Gleichstrompermeabilität. Da hier nur Drehprozesse vor sich gehen, ist aus diesem Ergebnis zu schließen, daß die Relaxationszeit dieser Prozesse kleiner als 10^{-10} Sek. ist. Bei einer Gleichfeldstärke unter 15 Oe. ist die Gleichstrompermeabilität größer als der Realteil der komplexen Permeabilität. Aus diesem Ergebnis kann geschlossen werden, daß die hier ablaufenden Wandverschiebungen der Elementarbereiche zu träge sind u. zur Hochfrequenzpermeabilität nichts beitragen. (Physic. Rev. [2.] **71.** 322—23. 1/3. 1947. Washington, D. C., Naval Res. Labor.)
Fahlenbrach. 137

D. A. Schturkin, *Magnetostriktion von Einkrystallen des Siliciumeisens.* Es wurde die Längsmagnetostriktion in Si–Fe-Einkrystallen (3,5% Si) in Abhängigkeit von Temp., Magnetisierungsgrad u. krystallograph. Orientierung untersucht. Die Einkrystalle hatten die Form von 0,4 mm dicken Scheiben (Durchmesser 18—20 mm); gemessen wurde mit opt. Hebel, der Magnetisierungsgrad mittels astat. Magnetometer durch Kompensation, die Messungen wurden im Vakuum bei 20—600°, die krystallograph. Orientierung röntgenograph. nach Laue durchgeführt. — Meßergebnisse: bei Zimmertemp. $23 \cdot 10^{-6} < \lambda_{100} < 25 \cdot 10^{-6}$; $-3 \cdot 10^{-6} < \lambda_{111} \leq -1{,}5 \cdot 10^{-6}$. Die Konstante der Magnetostriktion $\lambda_{100}(T)$ steigt mit der Temp. bis zu einem Maximum bei 480°, sie fällt bei weiterer Temp.-Steigerung; $\lambda_{111}(T)$ fällt dauernd im Absolutwert mit steigender Temp.; die Magnetostriktion der Sättigung bleibt in der Richtung (110) bei allen Magnetisierungswerten im untersuchten Temp.-Intervall positiv. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. 581—82. 1/11. 1947. Inst. für Physik der Metalle der Zweigstelle Ural der Akad. der Wiss. der UdSSR.)
v. Wilpert. 137

Ja. Ss. Schur, W. I. Droshshina und **M. G. Lushinskaja,** *Der Einfluß der Erholungs- und Rekrystallisationsprozesse auf die magnetischen Eigenschaften von Ferrosilicium.* Es wurde die Koerzitivkraft von *Transformatorstahl,* der bei 1100° ausgeglüht wurde, nach der Deformation, u. bei zusätzlichem Ausglühen bei 820° u. 950° während einer Stunde bestimmt. Anschließend werden diese Ergebnisse im Zusammenhang mit techn. u. theoret. Fragen diskutiert. (Известия Академии Наук СССР. Серия Физи-

ческая [Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. physique] **11**. 676—78. Nov./Dez. 1947. Inst. für die Physik der Metalle der Zweigstelle Ural der Akad. der Wiss. der UdSSR.)
Helms. 137

D. A. Schturkin, *Die Magnetostriktion des Ferrosiliciums.* Die auf Grund des Experiments berechneten Magnetostriktionskonstanten des 3,5% Si enthaltenden Ferrosiliciums haben für die Krystallebenen (100) bzw. (111) die Werte $+ 23 \cdot 10^{-6} < \lambda_{[100]} < + 25 \cdot 10^{-6}$ bzw. $- 3 \cdot 10^{-6} < \lambda_{111} \leq - 1{,}5 \cdot 10^{-6}$. $\lambda_{[100]}$ wächst bei zunehmender Temp., bei $\approx 480^0$ hat sie ein Maximum, $\lambda_{[111]}$ nimmt mit steigender Temp. absolut genommen ab. Die Sättigungsmagnetostriktion in der Richtung [110] bleibt für alle Magnetisierungswerte positiv für Tempp. zwischen 20 u. 600°. Die Versuchsdaten der Abhängigkeit der Magnetostriktion von Einkrystallen des Ferrosiliciums stimmen in einem weiten Temp.-Bereich (von 20°—540°) gut mit dem Akulows hen Anisotropiegesetz überein. Die auf Grund der quantenmechan. Theorie der Magnetostriktion von Wonssowski für Ferromagnete vorgenommene Analyse der experimentellen Werte der Temp.-Abhängigkeit der Sättigungsmagnetostriktion zeigt die bedeutende Rolle, die außer der Dipolwrkg. des Elektronenspins die gegenseitige Beeinflussung von Spin u. Elektronenbahn spielt. (Известия Академии Наук СССР. Серия Физическая [Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. physique] **11**. 661—66. Nov./Dez. 1947. Inst. für die Physik der Metalle der Zweigstelle Ural der Akad. der Wiss. der UdSSR.)
Helms. 137

L. A. Schubina, *Abhängigkeit der magnetischen Anisotropie von der Temperatur bei Fe–Si-Mischeinkrystallen.* Gekürzte Wiedergabe der C. **1949**. I. 272 referierten Arbeit. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] **57**. 455—58. 11/8. 1947.)
Ulmann. 137

G. P. Djakow, *Über die Temperaturabhängigkeit der Magnetostriktion des Nickels.* Vf. gibt die Magnetostriktion des *Ni* in Abhängigkeit von der Feldstärke u. Tempp. von 50°, 100°, 140°, 200°, 250°, 300° an. Bei 3600 Oe ist die Sättigungsmagnetostriktion erreicht. Bei niederen Tempp. (0°, —30°, —80° —135°, —183°, —196°) wird festgestellt, daß bei schwachen magnet. Feldern die Magnetostriktion geringer wird bei gleicher Feldstärke u. fallender Temp., während bei starken Feldern die Magnetostriktion anwächst. Die experimentellen Werte für die Sättigungsmagnetostriktion in Abhängigkeit von der Temp. stimmen mit den aus der Theorie von Akulow zu erwartenden überein. (Известия Академии Наук СССР. Серия Физическая [Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. physique] **11**. 667—75. Nov./Dez. 1947. Moskau, Staatl. Univ., Wiss. Forschungsinst. für Physik.)
Helms. 137

K. P. Below und **O. N. Agassjan,** *Über die Temperaturabhängigkeit der Magnetostriktion von Legierungen des Invar-Typs.* Vff. untersuchen die magnet. Eigg. der folgenden Legierungen: *Invar* (36% Ni, 64% Fe), *Superinvar* (31% Ni, 5% Co, 64% Fe), *Platinit* (42% Ni, 58% Fe), *Kovar* (29% Ni, 17% Co, 54% Fe), *Elinvar* (24% Ni, 12% Cr, 64% Fe) u. einiger *Fe–Ni-Legierungen*, die den Invar-Legierungen ähnlich sind. Die Magnetostriktion–Feldstärken-Abhängigkeit wurde bei Tempp. von 21°—310° für Invar u. die Legierungen 33% Ni, 67% Fe; 42% Ni, 58% Fe u. Feldstärken zwischen 0 u. 1200 Oe angegeben. Die Temp.–Magnetostriktion-Abhängigkeit zeigt für diese 3 Legierungen Maxima bei t = 130°, 220°, 280°. (Известия Академии Наук СССР. Серия Физическая [Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. physique] **11**. 654—60. Nov./Dez. 1947. Moskau. Staatl. Univ., Wiss. Forschungsinst. für Physik.)
Helms. 137

K. P. Below, *Über die ferromagnetische Natur der Eigenschaften von Legierungen des Invar- und Elinvar-Typs.* Zusammenfassende Besprechung der magnet. Eigg. von *Invar* u. *Elinvar*. (Известия Академии Наук СССР. Серия Физическая [Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. physique] **11**. 649—53. Nov./Dez. 1947. Moskau, Staatl. Univ., Wiss. Forschungsinst. für Physik.)
Helms. 137

Ebbe Kronqvist, *Der Einfluß der Kaltbearbeitung auf die magnetischen Atommomente von Gold–Chrom- und Kupfer–Mangan-Legierungen.* Durch Unters. der Temp.-Abhängigkeit der Susceptibilität je dreier Au- bezw. Cu.-Legierungen mit 7,4—14,7 Atom-% Cr bzw. mit 8,6—13,0 Atom-% Mn bis zu Tempp. merklicher Erweichung im Kaltwalzzustand u. in Zuständen schrittweiser Weichglühung wird gezeigt, daß die Susceptibilitätsänderungen infolge Kaltbearbeitung durch Änderungen der Atommomente der paramagnet. Komponenten u. damit durch Änderungen der äußeren Elektronenschalen dieser Atome verursacht werden. Speziell kann dabei die Änderung durch eine Zunahme der 3d-Elektronen der Cr- u. Mn-Atome gedeutet werden. (Ark. Mat., Astronom. Fysik, Ser. B **34**. Nr. 7. 1—8. März 1947. Stockholm, Tekniska Högskolan.)
Fahlenbrach. 137

A_3. Thermodynamik. Thermochemie.

J. M. Burgers, *Bewegungszustände in einem Gas mit nicht kollidierenden Molekülen.* Untersucht wird das Problem der Mol.-Verteilung in einem Gas, wenn die freie Weglänge im Vgl. zum Wandabstand sehr groß ist. Die Wände werden als parallel u. nicht in Ruhe befindlich angenommen. Betrachtet werden die Geschwindigkeitsverteilung in einem beliebigen Vol.-Element zwischen den Wänden, die Zustände auf den Wänden sowie der Fall der Wandbewegung nach einem parabol. Gesetz. (Proc., Kon. nederl. Akad. Wetensch. **50.** 573—83. 1947. Delft, Techn. Hogeschool.) Schütza. 146

M. G. Gonikberg, *Die Zähigkeit von Gasen unter hohen Drucken.* Für Gase unter hohem Druck (ca. 1000 at) wird eine nur mehr beschränkte Anwendbarkeit der Formel von Enskog (Kungl. svenska Vetenskapsakad. Handl. **63.** [1922.] Nr. 4), die die Abhängigkeit der Zähigkeit eines nicht idealen Gases vom Druck angibt, festgestellt u. gezeigt, daß bei geringen red. Tempp. die Zähigkeit der Gase bei hohen Drucken durch die Formel von Pantschenkow (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] **20.** [1946.] 1011 u. C. **1946. I.** 19 ausgedrückt werden kann, die die Abhängigkeit der Zähigkeit von Fll. unter Druck angibt. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] **21.** 811—17. Juli 1947. Inst. für organ. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR, Labor. für Höchstdrucke.) Amberger. 146

E. A. Coulson und **E. F. G. Herington,** *Zusammensetzung, Druck- und Temperaturbeziehungen von binären azeotropen Systemen.* Früher für die Abhängigkeit der Zus. binärer azeotroper Gemische von Druck u. Temp. gegebene, auf thermodynam. Grundlage beruhende Beziehungen werden weiter entwickelt. Die exakten thermodynam. Beziehungen sind allein von geringem prakt. Wert, zweckmäßig ist daher die Einbeziehung einer Zustandsgleichung. Aus statist. Betrachtungen ergibt sich, daß Azeotrope, die den streng regelmäßigen Lsgg. nach Guggenheim u. Fowler gehorchen, den empir. Regeln azeotropen Verh. entsprechen, u. es wird angenommen, daß viele reale Azeotrope dem theoret. Verh. sehr nahekommen. Die experimentelle Unters. für einige Fälle zeigt gute Übereinstimmung zwischen berechneten u. gemessenen Werten. Andere halbempir. Verff. zeigen nicht die gute Übereinstimmung zwischen Theorie u. Experiment wie die vorliegende Meth., die auch in gewissem Umfange noch Gültigkeit für Azeotrope besitzt, deren Komponenten abnormes Verh., wie Assoziation oder Solvatation, zeigen. (J. chem. Soc. [London] **1947.** 597—607. Mai. Teddington, Mddx., Chem. Res. Labor.) Schütza. 146

Stuart R. Brinkley jr., *Wärmeübergang zwischen einer Flüssigkeit und einem Wärme entwickelnden porösen festen Körper.* Die Theorie von Anzelius wird auf eine Fl. ausgedehnt, die mit konstanter Geschwindigkeit durch einen Wärme entwickelnden porösen Körper fließt. Die Tempp. von Fl. u. festem Körper werden in Abhängigkeit von Ort u. Zeit durch Gleichungen dargestellt, wobei die Wärmeentw. als lineare Funktion der Temp. sowie unabhängig von Ort u. Zeit angenommen wird. Die Anwendung der Theorie zur Darst. der Temp.-Funktion bei katalyt. Prozessen, wie z. B. der KW-stoff-Synth. aus CO u. H_2 wird angedeutet. (J. appl. Physics **18.** 582—85. Juni 1947. Pittsburgh, Pa., US. Bur. of Mines.) Schütza. 147

Raymond Lautié, *Über die Molekulargewichte von Dämpfen.* Bei Dampfgemischen wird die Abhängigkeit der D. vom Druck untersucht u. zwischen 300 u. 2500 mm nahezu Linearität gefunden. Bis zu 8000 mm herauf kann die D. durch den Ausdruck $d = A + BP + CP^2$ dargestellt werden, die Größe des krit. Druckes kann jedoch auf den Gültigkeitsbereich Einfl. haben. Das Glied CP^2 kann normalerweise bei Drucken bis zu 2500 mm vernachlässigt werden, A ist sehr klein. Die beiden isobaren DD. d_A u. d_B stehen in der Beziehung $d_B = K\,d_A/(1 + N\,d_A)$, wobei K vom Dampfgemisch abhängt u. N im allg. klein ist u. vom Charakter der Verbb. abhängt. Mit Hilfe dieser Beziehung kann das eventuell anomale Verh. der beiden Dämpfe im Gemisch festgestellt werden, wie z. B. Assoziation oder Dissoziation. Das Gemisch Ae.–A. wird näher untersucht u. das Mol.-Gew. der einen Komponente bestimmt, wenn das der anderen bekannt ist. Die Meth. ist von Nutzen bei der Best. von Mol.-Geww. einzelner Komponenten in Treibstoffgemischen sowie Gemischen von Äthern, Estern u. Alkoholen. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] **14.** 230—33. März/April 1947.) Schütza. 148

E. M. Corson und **I. Kaplan,** *Der Oscillatorbegriff in der Theorie der festen Körper.* Es wird angeregt, die Debyesche Theorie der spezif. Wärmen zu verbessern, indem man den idealen oder Planckschen Oscillator durch ein physikal. sinnvolleres Modell ersetzt. Durch Modifizierung des Oscillatorbildes scheint es möglich zu sein, eine Theorie der spezif. Wärmen zu erhalten, in welche die Gitterkonstanten in fundamentaler Weise eingehen. Vielleicht ist es aber auch nötig, die Schwierigkeiten der Theorie dadurch zu verringern, daß man die elast. Schwingungen als ideales „Phononen"-Gas behandelt.

Durch beide Methoden scheint man die unbefriedigende Deutung der Anomalien als Anharmonizität umgehen zu können. (Physic. Rev. [2] **71**. 130—31. 15/1. 1947. Princeton, N. J., Inst. for Advanced Study; New York, N. Y., Carbide and Carbon Chem. Co.) Schoneck. 149

A_4. Grenzschichtforschung. Kolloidchemie.

D. D. Eley, *Kolloide, Krystallite und Micellen. Allgemeine Einführung.* Besprochen werden: Verschied. Bedeutung des Begriffes der Micelle, Maxima u. Minima in den Kurven log Konz.-Oberflächenspannung; Löslichmachen von KW-Stoffen durch Seifen; Unterss. der elast. Eigg. von Kautschuk- u. Nitrocellulosegelen; die Logarithmen für die Zerreißdauer von plast. Celluloseacetat gegen die reziproken absol. Tempp. aufgetragen ergeben geradlinige Kurven, aus denen sich eine Aktivierungswärme von 15—16000 cal/Mol entnehmen läßt. (Trans. Faraday Soc. **43**. 811—30. Nov./Dez. 1947.) Hentschel. 160

H. G. Bungenberg de Jong, *Verteilung der im Überschuß vorhandenen Komponente zwischen Komplexcoazervat und Gleichgewichtsflüssigkeit.* Änderungen des Mischungsverhältnisses der das Komplexcoazervat bildenden Sole von Gelatine u. Gummi arabicum bei konstantem p_H-Wert einerseits u. des p_H-Wertes bei einem konstanten Mischungsverhältnis der beiden Sole (1:1) andererseits wurden auf Grund der analyt. Zus. von Komplexcoazervat u. Gleichgewichtsfl. verfolgt. In beiden Fällen erfolgt die Verteilung derart, daß sich ein Komplexcoazervat von äquivalenter Koll.-Zus., wie es dem herrschenden p_H-Wert entspricht, abzuscheiden trachtet. (Proc., Kon. nederl. Akad. Wetensch. **50**. 707—11. 1947.) Hentschel. 160

Suzanne Veil, *Das Wechselspiel der Liesegang-Reaktion. Möglichkeit des Auftretens anomal angeordneter Ringe.* (Vgl. C. **1947**. 712.) Bei der üblichen Ausführung des Liesegang-Schichten-Vers. erhält man hinter der vordringenden Diffusionsfront des $K_2Cr_2O_7$ eine klare, sich bis zu einem Maximalwert ausdehnende u. an $AgNO_3$ angereicherte Zone. Benutzt man dagegen eine wss. Lsg. von CrO_3, so erhält man ein Syst., bei dem die aufeinanderfolgenden Ringe keine zunehmend größeren Abstände zeigen. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **225**. 804—05. 3/11. 1947.) Hentschel. 171

Edward P. Ney und **Fontaine C. Armistead,** *Der Selbstdiffusionskoeffizient von Uranhexafluorid.* Es wird eine Meth. zur Messung des Selbstdiffusionskoeff. eines Dampfes beschrieben, wobei die Diffusion angereicherten Materials in solches mit n. Isotopenverteilung mit dem Massenspektrometer beobachtet wird. Ein Wert von ϱD (wobei ϱ die D. u. D die Diffusionskonstante ist) wurde für UF_6 bei 30° erhalten. Aus den angegebenen Konstanten u. der Viscosität kann das mol. Kraftgesetz berechnet werden. (Physic. Rev. [2] **71**. 14—19. 1/1. 1947. Charlottesville, Va., Univ. of Virginia, Rouss Physical Labor.) Schoeneck. 171

Edward P. Ney und **Fontaine C. Armistead,** *Messung des Selbstdiffusionskoeffizienten von Uranhexafluorid* (vgl. vorst. Ref.) Kurze Beschreibung der Meth., nach der Vff. durch Verwendung von zweierlei UF_6 (die Isotopenzus. des U war verschieden) die Selbstdiffusion bestimmt haben. (Physic. Rev. [2] **71**. 138. 15/1. 1947.) Kirschstein. 171

Gibert, *Verfahren zur Messung des Diffusionskoeffizienten der Überführung in Lösung.* Da das Verf. Messungen in sehr verd. Lsgg. zuläßt, wird die Unabhängigkeit des Diffusionskoeff. von der Konz. angenommen. Aus dem Gesetz über die Verteilung eines gelösten Stoffes in einer Diffusionsküvette wird das Gesetz der Verschiebung der Anzeige als Funktion der Küvettenhöhe abgeleitet, welches den Gangunterschied zwischen den beiden die Küvette durchdringenden Strahlen zu berechnen gestattet, woraus sich die Lage der Interferenzstreifen als Funktion des Diffusionskoeff. u. der Zeit ergibt. Die Berichtigungen der Lage der Interferenzstreifen, die infolge der Ablenkung der Lichtstrahlen in der Küvette auf Grund des Anzeigegradienten erforderlich sind, werden berechnet. Die Ausführung der Messung wird im einzelnen beschrieben. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. **44**. 37—46. 1947.) Wesly. 171

M. Je. Blanter, *Diffusion des Kohlenstoffs im Austenit.* Die Erhöhung des C im *Austenit* vergrößert in der Beziehung für den Diffusionskoeff. des C in nicht legiertem Stahl $D = A.e^{-Q/RT}$ den Wert des Parameters A, der 0,04 + 0,08% C cm^2/sec beträgt. Sie hat keinen Einfl. auf Q, dessen Betrag 31 350 cal ist. (Журнал Технической Физики [J. techn. Physics] **17**. 1331—40. Nov. 1947.) Förster. 171

Hugh S. Taylor und Shou-Chu Liang, *Die Heterogenität der katalytischen Oberflächen bei der Chemisorption.* I. Mitt. *Zinkoxyde.* Es wird eine Meth. beschrieben, bei der an ZnO-Präpp., dargestellt durch therm. Zers. von Oxalat, unter konstantem Druck (0,25; 0,5 oder 1,0 at) im fortlaufenden Vers. bei steigender oder fallender Temp. die Chemi-

sorption von H_2 gemessen wurde, um Absorptionsisobaren oder -isothermen zu bekommen. Die Oberflächen der Präpp. wurden nach der Meth. von Brunauer, Emmett u. Teller (C. 1940. I. 1477) bestimmt. Es zeigte sich, daß beim Übergang von einer Temp. zu einer höheren unter Konstanthalten des Drucks zuerst eine Desorption auftritt, der dann je nach Höhe der Temp. früher oder später eine erneute Chemiadsorption folgt. Aus den Ergebnissen folgt, daß die Oberfläche ausgesprochen heterogen gegenüber der Chemisorption von H_2 sein muß. Die Wichtigkeit dieser Ergebnisse für die Bestimmung der Aktivierungsenergien u. die Oberflächenkatalyse wird besprochen. (J. Amer. chem. Soc. 69. 1306—12. Juni 1947. Princeton, N. J., Princeton Univ., Frick-Chemical Labor.) Albrecht. 176

Hugh S. Taylor und **Shou-Chu Liang**, *Die Heterogenität katalytischer Oberflächen.* II. Mitt. *Zinkoxyd–Chromoxyd, Manganoxyd–Chromoxyd, Chromoxydgel.* (I. vgl. vorst. Ref.). Darst. der Katalysatoren: *Manganchromit* (I): Zu 180 cm³ 45 g Ammoniumdichromat enthaltender, lackmusneutraler, wss. Lsg. werden langsam unter gleichmäßigem Rühren 82 cm³ 50%ig. Mn-Nitrat-Lsg. gegeben. Nach Auffüllen auf 600 cm³ mit W. wird durch Dekantieren mit 1%ig. $(NH_4)NO_3$-Lsg. gewaschen, dann filtriert, über Nacht bei 100—110° getrocknet u. nach allmählichem weiteren Erhitzen 2 Stdn. bei 400° gehalten. *Zinkchromit* (II): 2 Teile 0,1 mol. Zn-Nitrat-Lsg. werden mit 1 Teil 0,1 mol. NH_4-Dichromat-Lsg. gemischt. Nach Neutralisation gegen Lackmus mit Ammoniak wird filtriert, über Nacht bei 100—110° getrocknet u. dann 5 Stdn. nach allmählichem Erhitzen bei 400° gehalten. *Chromoxydgel* (III) wurde nach einem Verf. „Gel aus Gallerte" von Turkevich, Fehrer u. Taylor (J. Amer. Chem. Soc. 63. [1941.] 1129) hergestellt. — Während I die schon vorher auseinandergesetzte Erscheinung zeigt, in einem gewissen Bereich (hier 273—491° K) bei ansteigender Temp. weder Desorption noch Readsorption zu zeigen (Versuchsdrucke: 0,25; 0,5 u. 1 at), verhalten sich II u. III wie das vorher beschriebene Zinkoxyd. Das Verh. von I äußert sich in einem waagerechten Verlauf der Isobaren in dem betreffenden Bereich bei sinkender Temperatur. Allerdings zeigt die Oberfläche auch hier eine unvollständige Heterogenität. Zu II u. III ist zu sagen, daß das Verf. des „Abpumpens" bei bestimmter Temp. zur Unterscheidung der Chemisorption von der van der Waalsschen Adsorption hier offenbar unbrauchbar ist, da die physikal. Adsorption des H_2 über 273° K — beim Vgl. mit Verss. mit N_2 — vernachlässigbar sein müßte, u. sich trotzdem ein Teil des adsorbierten Gases durch „Abpumpen" wiedergewinnen läßt. Außerdem deutet das gleiche Verh. von II u. III darauf hin, daß II hier anscheinend aus einem Gemisch von Zinkoxyd mit Chromoxyd besteht. (J. Amer. chem. Soc. 69. 2989—91. Dez. 1947. Princeton, Univ., Dep. of Chem.) Schwarzhans. 176

M. Je. Posin, *Die Theorie der Chemosorption.* III. Mitt. *Über die Kinetik des Skrubberprozesses bei großen Reaktionsgeschwindigkeiten.* (I. u. II. vgl. Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 19. [1946.] 1201 u. 1319) Theoret. Ableitungen des Falles der Chemosorption, wenn die Geschwindigkeit der chem. Rk. größer ist als die Diffusionsgeschwindigkeiten in einer Fl., während der Koeff. der Diffusionsgeschwindigkeiten für den akt. Chemosorbenten größer ist als der Koeff. der Diffusionsgeschwindigkeiten für die absorbierte Komponente der Flüssigkeit. Der Einfl. der physikal., hydrodynam. u. geometr. Faktoren auf die Absorptionsgeschwindigkeit wird klargelegt. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 20. 205—18. 1947. Leningrad, Technolog. Inst.) Helms. 176

A. P. Belopolski, *Physikalisch-chemische Untersuchungen auf dem Gebiet des Ammoniaksodaprozesses.* VI. Mitt. *Die Abhängigkeit der Carbonisation der Ammoniaksalzlösungen vom CO_2-Partialdruck im carbonisierenden Gas.* (V. vgl. C. 1948. II. 1386.) Eine empir. Abhängigkeit des Carbonisationsgrades (η%) vom CO_2-Partialdruck (Gleichgewichtstension P_{Al} in mm Hg) ist gegeben durch die Gleichung $\lg P_{Al} = 9{,}95\,(\lg \eta - 2{,}02)$. Für die CO_2-Absorptionsgeschwindigkeit im Anfangsstadium der Carbonisation gilt $N_A = K_L \cdot P_{Ag}$ (K_L = Koeff. des Flüssigkeitsfilms, $P_{Ag} = CO_2$-Partialdruck im carbonisierenden Gas). Der Verlauf der N_A-Kurven in Abhängigkeit von η läßt darauf schließen, daß N_A dem wahren Absorptionspotential, das heißt der Differenz zwischen P_{Ag} u. P_{Al}, proportional ist. Die durch Extrapolation auf $N_A = 0$ gefundenen „metastabilen" CO_2-Tensionen sind im Endstadium der Carbonisation größer als die „Gleichgewichts"-Tensionen, während sie im Anfangsstadium nur kleine Werte erreichen. Als Gleichung für alle Stadien gilt somit (mit P'_{Al} = „metastabile" Tension): $N_A = K_L\,(P_{Ag} - P'_{Al})$. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 20. 1133—44. Nov. 1947.) R. K. Müller. 176

A. P. Belopolski, *Physikalisch-chemische Untersuchungen auf dem Gebiet des Ammoniaksodaprozesses.* VII. Mitt. *Anwendung der Theorie der durch chemische Reaktion in*

flüssiger Phase komplizierten Absorption auf die Carbonisation von Ammoniaksalzlösungen. (VI. vgl. vorst. Ref.) Unter Berücksichtigung der reversiblen chem. Rk. erster Ordnung in fl. Phase wird die im vorst. Ref. angegebene Gleichung erweitert nach $N_A = \beta H K_l (P_{Ag} - P'_{Al})$, wobei durch den Index l die CO_2-Konz. in der Hauptmasse der Fl. bezeichnet wird, β einen dimensionslosen „chem." Parameter (abhängig von der Geschwindigkeitskonstanten K_c der Hinreaktion) der „effektiven" Dicke der Diffusionsschicht x_1 u. des Diffusionskoeff. D_1, H die Henrysche Konstante darstellt. Die Gleichung stimmt mit den Versuchsdaten überein. Der schroffe Abfall der Absorptionsgeschwindigkeit mit wachsendem Carbonisationsgrad bei konstantem Absorptionspotential ist durch die Verminderung von β zu erklären, das von der Konz. des „freien" NH_3 abhängt. Der Wert von β für verschied. Carbonisationsgrade ist aus Versuchsdaten über die CO_2-Absorption durch $(NH_4)_2SO_4$-Lsgg. annähernd zu ermitteln. Auch im Anfangsstadium führt die Abnahme von β zu einer Herabsetzung der Absorptionsgeschwindigkeit. Mit zunehmendem Carbonisationsgrad erhöht sich der Einfl. der Änderung des Absorptionspotentials infolge rascher Zunahme der „metastabilen" CO_2-Tension über der zu carbonisierenden Lösung. Auch abnehmender CO_2-Partialdruck verstärkt den Einfl. des Absorptionspotentials. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] **20**. 1145—54. Nov. 1947. Allunions wiss. Forschungsinst. für Düngemittel u. Insektofungicide, Labor. für physikal.-chem. Analyse.) R. K. Müller. 176

M. M. Dubinin, Je. D. Sawerina und **L. W. Raduschkewitsch**, *Sorption und Struktur der aktiven Kohlen.* I. Mitt. *Untersuchung der Adsorption organischer Dämpfe.* Es werden die Sorptions- u. Desorptionsisothermen nach dem Verf. der Sorptionswaage in der Ausführung Tschmutows (Dubinin u. Sawerina, C. **1936**. II. 2871) mit Dämpfen von *Bzl.* u. *Methylalkohol* in Ggw. von akt. Kohle aufgenommen. Die akt. Kohle war aus aschefreiem Zuckerkoks mit CO_2 in 2 Serien bei 850 u. 1000° progressiv aktiviert worden u. zwar Serie A (1000°, 4—14 Stdn. 37—95% Abbrand), Serie B (850°, 4 bis 48 Stdn., 4—62% Abbrand). Zum Vgl. wurde noch grobporöse Kohle aus CO nach Hofmann (Z. angew. Chem. **44**. [1931] 841), durch therm. Zers. erhalten, verwendet. Die Porengröße der verschied. Kohlepräpp. konnte durch Messung der Adsorption gelöster Stoffe festgestellt werden speziell durch Methylenblau, Kongorot u. Bzl. u. CH_3OH. Es konnte gezeigt werden, daß bei der Adsorption organ. Dämpfe die Potentialtheorie der Adsorption anwendbar ist, es muß nur die charakterist. Gleichung statist. aufgefaßt werden, die die Verteilung des Adsorptionsraumes nach Adsorptionspotentialen ausdrückt. Hierbei kann die Gausssche Verteilung angewandt werden, die zur Gleichung der Adsorptionsisotherme führt, die die Abhängigkeit der Adsorption von der Konz. bei stark wechselnden Konzentrationsgleichgewichten beschreibt. Die Adsorption der Bzl.- u. CH_3OH-Dämpfe auf CO-Kohle hingegen befolgt die Polymol.-Theorie von Brunauer, Emmett u. Teller (C. **1940**. I. 1477); daß diese Theorie für die gewöhnlichen akt. Kohlesorten (vgl. oben Serie A u. B) nicht anwendbar ist, liegt nur an der energet. Inhomogenität von deren Oberfläche, bedingt durch das Entstehen kleiner Poren. Alle Messungen wurden bei 20 ± 0,05° durchgeführt. Die Adsorptionsisothermen für die verschied. C-Präpp. u. ihre Gleichungen sind angegeben. Bei steigender Porengröße ist die Gausssche Verteilung $W = W_0 e^{-k\varepsilon^2}$ nicht mehr anwendbar. Die spezif. Oberfläche der „CO"-Kohle wird bestimmt u. 164 m^2/g gefunden (Timofejew fand sie gleich 165, 164, 161 mit CCl_4, Hexan, $CHCl_3$). (Vgl. auch **1948**. II. 1387.) (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] **21**. 1351—62. Nov. 1947. Moskau., Akad. der Wiss. der UdSSR, Inst. für physikal. Chem.) v. Wilpert. 176

M. M. Dubinin und **Je. D. Sawerina**, *Sorption und Struktur der aktiven Kohlen.* II. Mitt. *Untersuchung der Sorption von Wasserdämpfen.* (I. vgl. vorst. Ref.) Es wurden sorgfältige Messungen der Sorptions- u. Desorptionsisothermen für Wasserdämpfe durchgeführt, u. zwar nach dem Verf. der Sorptionsgewichte, wobei die Kohleproben evakuiert wurden. Es wurden 2 Serien Kohle aus Zucker verwendet, wobei die Porosität der aus aschefreiem Zuckerkoks mit CO_2 bei 850 u. 1000° aktivierten Kohle sich gesetzmäßig änderte. — Nur die feinstporigen C-Präpp. zeigten keine Hysteresis: Adsorption u. Desorption hatten denselben Kurvenverlauf, das Sorptionsgleichgewicht war voll umkehrbar. Volle Umkehrbarkeit wiesen Kohlen aus CO mit ihrer am stärksten „offenen" Oberfläche auf. — Die hydrophoben Eigg. der Kohle steigen mit steigender Aktivierung (größerem Abbrand, höherer Aktivierungstemp.) u. nehmen bei Oxydation der Kohle ab. — Die Versuchsergebnisse werden theoret. betrachtet u. zu einer Arbeitshypotnese verarbeitet. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] **21**. 1373—86. Dez. 1947. Moskau, Militär-Akad. der chem. Verteidigung u. Inst. für physikal. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) v. Wilpert. 176

A_5. Strukturforschung.

Joseph S. Lukesh, *Eine semipolare Form der Fourierreihen und ihre Benutzung bei der Krystallstrukturanalyse.* Beschrieben werden eine neue Form von Fourier-Reihen unter Verwendung eines semipolaren Koordinatensyst. u. eine graph. Meth. der Summierung. Obwohl das Verf. etwas umständlicher ist als die bisher üblichen Methoden der Summierung von Fourier-Reihen, ist es bes. dann von Vorteil, wenn Phasen in zentrosymm. Projektionen experimentell bestimmt werden müssen. Korrekturen der Vorzeichen der Fourier-Koeffizienten erfordern hier statt der sonst vollständigen Neuberechnung der Fourier-Analyse nur eine neue Addition von Zahlen. Ein weiterer Vorteil ist die Einfachheit der zu verwendenden Hilfsmittel, die ohne große Kosten hergestellt werden können. (J. appl. Physics **18**. 321—26. März 1947. Cambridge, Mass., Inst. of Technol., Dep. of Geol., Crystallographic Labor.) Gottfried. 181

C. L. Christ, *Vorrichtungen zur Summation der Fourierreihen bei Strukturanalysen.* Es werden 2 neue Methoden (vgl. Huggins, J. chem. Physics **12**. [1944.] 520 u. Mc Lachlan jr. u. Champaygne, C. **1947**. 438), zur Durchführung einer Fourier-Analyse zur Strukturbestimmung, die mit elektron. Rechenmaschinen arbeiten, betrachtet u. mit der bisher üblichen Meth. verglichen. Ihre Anwendbarkeit bei Projektionen ohne Symmetriezentrum wird diskutiert. (J. appl. Physics **18**. 1133. Dez. 1947. Stamford, Conn., American Cyanamid Co., Stamford Res. Labor.) E. Reuber. 181

Zigmond W. Wilchinsky, *Quantitative Analyse von Pulvergemischen durch Röntgeninterferenzmessungen.* Mit dem Röntgenbeugungsgerät mit Geiger-Zählrohr kann man viele Präpp. hintereinander untersuchen, ohne daß sich die Intensitätsskala verändert. Dadurch ist die quantitative Analyse eines Pulvergemisches erleichtert. Es werden die Intensitätsverhältnisse des ebenen Plättchenpräp. berechnet u. daraus eine einfache Formel für den Gewichtsanteil der i-ten Komponente abgeleitet, in die die für einen beliebigen Beugungsring bei der reinen Komponente u. beim Gemisch gemessenen Intensitäten u. die Massenabsorptionskoeff. eingehen. Die Strukturdiagramme der übrigen Komponenten, die sogar amorph vorliegen können, brauchen nicht bekannt zu sein. (J. appl. Physics **18**. 929. Okt. 1947. Baton Rouge, La., Standard Oil Co. of New Jersey, Esso Labor.) E. Reuber. 181

C. G. Shull und **L. C. Roess,** *Röntgenstrahlenkleinwinkelstreuung von feinverteilten festen Körpern.* I. Mitt. *Allgemeine angenäherte Theorie und Anwendungen.* Es wird zunächst auf theoret. Wege eine Formel hergeleitet für die Intensität der Kleinwinkelstreuung von regellos angeordneten Teilchen unter der Annahme, daß die Streuung von Teilchen zu Teilchen zu vernachlässigen ist. Es wurden Kurven für die Streuintensität für Maxwellsche, Gauss'sche u. rechtwinklige Teilchengrößenverteilungen berechnet; ferner wird auseinandergesetzt, wie man aus den experimentellen Streudaten Teilchengrößenverteilungen ermitteln kann. Nach kurzer Beschreibung der experimentellen Technik wird über Unterss. an *Silicagelen*, *Al-*, *Ni-* u. *Fe-Oxyden* berichtet. Die erhaltenen Daten stimmten gut überein mit Messungen über die Krystallitgröße aus Linienverbreiterungen u. aus Messungen der spezif. Oberfläche. (J. appl. Physics **18**. 295—307. März 1947. Beacon, N. Y., Texas Co., Res. Labor.) Gottfried. 181

L. C. Roess und **C. G. Shull,** *Röntgenstrahlenkleinwinkelstreuung von feinverteilten festen Körpern.* II. Mitt. *Genaue Theorie für regellose Verteilungen von sphäroiden Teilchen.* (I. vgl. vorst. Ref.) Es wird eine Theorie der Kleinwinkelstreuung entwickelt für eine kontinuierliche Verteilung in der Größe von regellos angeordneten u. orientierten Teilchen, welche eine willkürliche, aber bestimmte Form besitzen. Streukurven wurden berechnet für kugelförmige Teilchen sowie für Sphäroide in der Form von flachen Blättchen bis zu langen Stäbchen, u. zwar wurden Maxwellsche wie rechtwinklige Typen von Teilchengrößenverteilung benutzt. Es ist wohl möglich, aus den experimentellen u. berechneten Kurven unter günstigen Umständen die Teilchengrößenverteilung in der untersuchten Probe zu bestimmen, eine eindeutige Interpretierung der experimentellen Streukurve auf der Basis der entwickelten Theorie ist jedoch nur möglich bei zusätzlichen Unterss. über die Teilchenform u. die spezif. Oberfläche des Untersuchungsmaterials. (J. appl. Physics **18**. 308—13. März 1947. Beacon, N. Y., Texas Co., Res. Labor.) Gottfried. 181

M. J. Buerger, *Abgeleitete Krystallstrukturen.* Verschied. Strukturen lassen sich von einer „Grundstruktur" (basic structure) ableiten, indem man sich gewisse Symmetrieelemente der Grundstruktur unterdrückt denkt. Diese Abnahme der Symmetrie kann zustande kommen 1. durch Substitution gewisser Gitterbausteine durch andere (Substitutionsstrukturen) oder 2. durch Verzerrung der Punktlagen (Ver-

zerrungsstrukturen). Die Überstrukturen sind in den abgeleiteten Strukturen mit eingeschlossen. Die Raumgruppe der abgeleiteten Struktur ist eine Untergruppe der Grundstruktur, wobei sich die Elementarzelle vergrößern kann. — Es werden die verschied. Möglichkeiten der Unterdrückung von Symmetrieelementen diskutiert u. Beispiele für abgeleitete Strukturen aus der Mineralogie gebracht. (J. chem. Physics **15**. 1—16. Jan. 1947. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol.) Herglotz. 182

C. A. Coulson und **H. C. Longuet-Higgins**, *Die Elektronenstruktur von konjugierten Systemen.* Betrachtungen an π-Bindungen, wie sie bei der C=C-Bindung auftreten, auf Grundlage der Schrödinger-Gleichung bei Annahme einer Störung. Die für diesen Fall in Betracht kommende Säculardeterminante ist Ausgangspunkt für die Definition u. formelmäßige Berechnung verschied. Größen wie Elektronendichten, Polarisierbarkeiten usw. Die physikal. u. chem. Folgerungen dieser Betrachtungen werden diskutiert. (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **191**. 39—60. 26/9. 1947.) Herglotz. 182

D. M. Simpson, *Über die Struktur des Ozons.* Aus ihren Unterss. über die Rotationsfeinstruktur der Infrarotbanden des O_3 hatten Adel u. Dennison (C. **1946**. I. 151) auf ein spitzwinkliges Modell des O_3-Mol. geschlossen. Diese Annahme fand eine Stütze durch die Berechnungen der Bindungsenergie von Glockler u. Matlack (C. **1948**. I. 974). Eberhardt (C. **1946**. I. 297) hat nun gezeigt, daß die Bindungsenergien ebenso gut auf der Grundlage eines stumpfwinkligen Modells gedeutet werden können. Vf. führt in der vorliegenden Arbeit aus, daß die Deutung der Infrarotspektren von Adel u. Dennison nicht eindeutig ist u. daß ihre experimentellen Daten auch verträglich sind mit einem stumpfwinkligen Strukturmodell. (J. chem. Physics **15**. 846—47. Nov. 1947. Cambridge, Labor. of Phys. Chem.) Gottfried. 182

Rose C. L. Mooney, *Krystallstruktur des Elements 43.* Technetium kryst. in hexagonaldichtester Anordnung; es ist somit isomorph mit Re, Ru u. Cs. Die zwei Atome enthaltende Zelle hat die Dimensionen: $a = 2{,}735 \pm 0{,}001$ Å, $c = 4{,}391 \pm 0{,}001$ Å, $c/a = 1{,}604$. Berechnete D. ist 11,487 g/cm³. Jedes Tc-Atom hat 12 nächste Nachbarn, sechs in einem Abstand von 2,735 Å u. weitere sechs in einem Abstand von 2,704 Å. (Physic. Rev. [2] **72**. 1269. 15/12. 1947. Chicago, Ill., Argonne National Labor.) Gottfried. 195

S. H. Bauer, *Eine Elektronenbeugungsuntersuchung über die Struktur des Difluordiazins.* Die Beugung von Elektronen am Dampf des Difluordiazins N_2F_2, das nach Haller nach den Gleichungen $4\,NH_3 + 2\,F_2 \rightarrow NH_4F + N_2 + 3\,N_3F$ u. $2\,N_3F \rightarrow 2\,N_2 + N_2F_2$ entsteht, führte auf der Grundlage der F–N = N–F (cis- u. trans-) Konfiguration zu folgenden Strukturdaten für diese Verb.: Entfernung NF 1,44 ± 0,04 Å, N = N 1,25 ± 0,04 Å, Winkel NNF 115° ± 5°. Ein Vers., die Struktur des *Fluorazids* zu bestimmen, mißlang, da die Zers. des N_3F zu rasch erfolgt u. wahrscheinlich noch durch die Gefäßwände katalysiert wird. — Die Diskrepanz zwischen den beobachteten u. berechneten interatomaren Abständen einiger Fluorverbb. wird erörtert u. vor einem uneingeschränkten Gebrauch dieser Abstände als Ausdruck für die Bindungsart u. -festigkeit gewarnt. (J. Amer. chem. Soc. **69**. 3104—08. Dez. 1947. Cornell Univ., Dep. of Chem.) Gabriele Günther. 190

J. M. Cowley und **T. R. Scott**, *Die Beschaffenheit gefällter Natriumfluoraluminate.* Nach Angaben von Jatlow (C. **1938**. II. 837) u. Nikolejew (C. **1938**. II. 2322) werden *Natriumaluminiumfluorid*-Ndd. verschied. Zus. auf nassem Wege gewonnen u. deren Röntgendiagramme aufgenommen. Bis zu einem Molverhältnis Na: Al = 2,24 liegt ausschließlich oder vorwiegend *Kryolith* vor, darunter ausschließlich *Chiolith* (I), $Na_5Al_3F_{14}$, bis schließlich beim Verhältnis 0,49 *Aluminiumfluoridtrihydrat* (II) im Diagramm auftritt. Daß II auch schon bei höherem Verhältnis in kleinen Mengen vorliegt, zeigen der Anstieg im Wassergeh. der Präpp., sowie Auswasch- bzw. Auskochverss., wodurch sich das Verhältnis dem Wert 1,5 für I nähert. Die von Yatlow beschriebene Verb. $NaAlF_4 \cdot H_2O$ stellt ein Gemisch von 1 Mol I u. 2 Mol II dar. Im Gegensatz zu den bekannten NH_4-, K- u. Th-Tetra- u. -Pentafluoraluminaten tritt mit Na als einziger Verbindungstyp I auf, der wiederum bei den anderen Alkalien unmöglich ist, da sie wegen der viel größeren Atomradien nicht die Stelle eines Aluminiumfluoridoktaeders einzunehmen vermögen. (J. Amer. chem. Soc. **69**. 2596—98. Nov. 1947. Melbourne, Div. of Ind. Chem. Council for Scient. Ind. Res.) Wiechert. 195

M. A. Porai-Koschitz, *Über die Krystallstruktur des Kaliumtetranitropalladits.* Die Struktur des $K_2Pd(NO_2)_4$ wird nach dem S haukelverf. u. mit dem Röntgengoniometer von Weissenberg röntgenanalyt. ermittelt. Die goniometr. Best. ergab die Zugehörigkeit der ausgezogenen pseudohexagonalen Prismen zur monoklin-prismat. Symmetrie C_{2h}, a : b : c = 0,6119 : 1 : 0,7258, die Röntgenanalyse a : b : c = 0,610 : 1 :

0,736 (Elementarzelle a = 7,82 ± 0,02 Å, b = 12,82 ± 0,02 Å, c = 9,44 ± 0,02 Å, $\beta = 96°34'$; Raumgruppe C^5_{2h}—$P\,2_1/a$; Z = 4). Die Krystalle sind mit K-Tetranitroplatinit isomorph, welches von Lambot (C. 1944. I. 1363) untersucht wurde, dessen Berechnungen jedoch fehlerhaft sind. Zum Schluß werden Strukturmodelle, Atomkoordinaten u. Entfernungen in Å zwischen den K- u. O-Atomen tabellar. gegeben. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. 603—05. 1/11. 1947. Kurnakow-Inst. für allg. u. anorgan. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR. Labor. für Krystallographie.) v. Wilpert. 195

B. Anorganische Chemie.

Denise Kantzer, *Über die Dimetaphosphorsäure.* Das Na-Dimetaphosphat wird hergestellt durch Erhitzen gleicher Teile Dinatriumphosphat u. NH_4NO_3 auf eine Temp. von 236°. Nach dem Lösen in kaltem W. wird mit A. gefällt, wobei man ein viscoses Öl von Dimetaphosphorsäure erhält. Durch Erhitzen auf 500° wird das Salz unlöslich. Das Trimetaphosphat ist lösl. u. entsteht aus $Na_4P_2O_7$ nach: $3\,(NaPO_3)_2 + 6\,NaNO_3 \rightarrow 3\,Na_4P_2O_7 + 3\,N_2O_5 \rightarrow 2\,(NaPO_3)_3 + 6\,NaNO_3$. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 225. 1317—19. 22/12. 1947.) Ensslin. 265

Simonne Caillère und **Stéphane Hénin,** *Über eine Synthese des Antigorits bei tiefer Temperatur.* Antigorit wurde dargestellt durch Elektrolyse einer Lsg., die 6 cm³ konz. K-Silicat-Lsg. auf 500 cm³ W. enthielt. Die eine Elektrode bestand aus Pt, die andere aus Mg. Elektrolysiert wurde 1½ Stdn. bei einer Potentialdifferenz von 90 V. Unter diesen Bedingungen wurde das Mg stark angegriffen unter Bldg. eines flockigen, schwach gräulichen Niederschlags. Die Identifizierung geschah durch röntgenograph. u. therm. Analyse sowie durch eine chem. Analyse. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 224. 1439—40. 19/5. 1947.) Gottfried. 272

M. Vendel, *Einiges über das Eintauschvermögen des Hydroniumions in silicatischen Tonmineralien und über die Hydratation desselben.* Die bereits früher vom Vf. vertretene Ansicht, daß das H_3O^+-Ion sich zwanglos in die lyotrope Reihe der Alkaliionen einfügen läßt u. dabei nächst dem K^+-Ion zu stehen kommt, also Alkaliioneneigg. hat, wird durch Ionengrößenbetrachtungen ergänzt. Die Raumgitter der rhomb. Alkaliperchlorate u. des Hydroniumperchlorats sind von demselben Typus, wobei die Identitätsgrößen der Hydronium- u. der Kaliumverb. fast gleich groß sind. Daraus wird geschlossen, daß der Radius des H_3O^+-Ions fast gleich dem des K^+-Ions ist, u. daß ferner die Hydratationsenergie des H_3O^+-Ions prakt. gleich der des K^+-Ions ist, deren wahrscheinlichster Wert nach Fajans 77 kcal beträgt. Demnach sollte das H_3O^+-Ion außer dem zu seinem Wesen gehörenden H_2O noch etwa 4 Moll. Hydratwasser besitzen, wenn man für das K^+-Ion, wie allg. üblich, die Hydratationszahl 4 annimmt. (Ung. Palatin-Joseph-Univ. techn. u. Wirtschaftswiss., Fak. Berg-, Hütten- u. Forstwes. Sopron, Mitt. berg- u. hüttenmänn. Abt. 16. 320—23. 1944—1947.) Niemitz. 272

Robert H. Bogue, *Einige neuere Fortschritte in unserem Verständnis von der Chemie des Portlandzementes.* Zusammenfassender Überblick über die Fortschritte in der Chemie des Portlandzementes, speziell während der Jahre 1942–1946. Folgende Punkte aus der umfangreichen, mit vielen Zitaten versehenen Arbeit sind bes. hervorzuheben. Die stabile K-Verb. — oder feste Lsg. —, die in einer Mischung aus K_2O, CaO, MgO, Al_2O_3, Fe_2O_3 u. SiO_2 auftritt, hat die Zus. $K_2O \cdot 23\,CaO \cdot 12\,SiO_2$. Ist SO_3 zugegen, so bildet sich bevorzugt K_2SO_4. — Na_2O des Zements in einer aus Na_2O, CaO, Al_2O_3 u. SiO_2 bestehenden Mischung krystallisiert in Form von $Na_2O \cdot 8\,CaO \cdot 3\,Al_2O_3$ aus oder aber in Form einer festen Lsg. in $3\,CaO \cdot Al_2O_3$ oder einer festen Lsg. einer Na_2O-haltigen Phase in α-$2\,CaO \cdot SiO_2$ oder endlich in Form von Einschlüssen einer Na_2O-haltigen Phase in β-$2\,CaO \cdot SiO_2$. — Die Fe-haltige Phase in Portlandzement ist eine feste Lsg. von $2\,CaO \cdot Fe_2O_3$ in einer hypothet. Verb. $2\,CaO \cdot Al_2O_3$, die sich über die Zus. $4\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ hinaus erstreckt u. die Endzus. $6\,CaO_3 \cdot 2Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ erreicht. Die prismat. dunkle Zwischenphase des Klinkers ist eine metastabile Form des Tricalciumaluminates, die vielleicht eine kleine Menge Alkali in fester Lsg. enthält. — Die α–β-Umwandlungstemp. von Dicalciumsilicat ist wahrscheinlich 1456°. Die β–γ-Umwandlung des Dicalciumsilicates kann durch einen 1-Mol-%ig. Zusatz von P_2O_5, As_2O_3, V_2O_5, Cr_2O_3, B_2O_3 oder Mn_2O_3 verhindert werden. — Hexagonales $3\,CaO \cdot Al_2O_3$-Hydrat existiert nicht; es ist aufzufassen als ein Gemisch von $2\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot aq$ u. $4\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot aq$. Bei Tempp. oberhalb 200° im Dampf wandelt sich das kub. $3\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6\,H_2O$ in doppelbrechende Phasen von zwei Formen um. — Jeder Zement benötigt den Zusatz von etwas Gips für optimale Verzögerung, die charakterist. für den Zement ist. — Calciumsulfoaluminat bildet eine Reihe von festen Lsgg. mit hohem u. niedrigem Sulfatgeh., wobei das Sulfat progressiv

durch Hydroxyl oder Silicat ersetzt werden kann. (J. Res. nat. Bur. Standards 39. 177—90. Aug. 1947.) Gottfried. 272

—, Centenaire de l'A. I. Lg. Congrès 1947. Sektion Chimie. Sous-section Chimie minérale. A. I. Lg., 12, Quai Paul van Hoegarden. Liège. 1 vol. (234 S.) fr. 500,—.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

W. May, *Berechnung der stereographischen Polfiguren des kubischen Gitters für ein gegebene Richtung (HKL). Erklärung der folgenden Tabellen.* Vf. bringt die Ableitung zweier Gleichungen, mit denen es möglich ist, die Koordinaten x, y der stereograph. Projektion jeder Ebene (hkl) im kub. Gitter für jede gegebene Richtung (HKL) zu berechnen. Die Best. der Orientierung eines einzelnen Krystalls mit Hilfe einer Laue-Aufnahme u. deren Indicierung wird erleichtert. Nach Angabe des Vf. wird durch diese Meth. für die Berechnung der Polfiguren (Standardprojektionen) eine Genauigkeit erzielt, die nur begrenzt ist durch das zeichner. Auftragen der errechneten Entfernungen u. wenige Zehntelgrade nicht überschreitet. Im zweiten Teil wird eine umfangreiche Tabelle mitgeteilt, die die x, y-Werte (in mm) für die Projektionsrichtungen [110], [001], [112], [130] u. [111] im kub. „flächenzentrierten Gitter" enthält für alle Ebenen $\Sigma h^2 \leqq 56$ (Grundkreis R = 10 cm). Eine stereograph. Projektion der drei Hauptzonen sowie die durch Einsatz der obigen (HKL) vereinfachten Gleichungen für x u. y sind den Tabellen vorangestellt. (Proc., Kon. nederl. Akad. Wetensch. 50. 548—53. 626—39. 1947.) Neels. 372

N. W. Below, *Der vierte Index im hexagonalen System.* Diskussion u. Angabe von Beispielen der Verwendung des vierten Indexes im hexagonalen System. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. 465—67. 21/10. 1947. Inst. für Krystallographie der Akad. der Wiss. der UdSSR.) Helms. 372

Je. W. Zinserling, *Verzwillingung von Quarz durch Vielfach α- und β-Umwandlungen.* Vf. untersucht das Auftreten von Verzwillingungen, die durch sehr häufige und kurzfristig verlaufende Modifikationswechsel vom α- nach β-*Quarz* verursacht sind. Nach mehrfacher Wiederholung des Umwandlungsvorganges trat eine weitgehende Homogenisierung des Quarzes ein, es wurden bis zu 1300 α- $\rightleftharpoons$ β-Umwandlungen an einer Probe durchgeführt. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 57. 387—89. 1./8. 1947. Inst. für Kristallographie der Akad. der Wiss. der UdSSR.) Leutwein. 372

G. G. Lemmlein, *Die Ätzbarkeit farbloser und gefärbter Quarzkrystalle. Quarz*krystalle verschied. Herkunft u. verschied. Färbung werden bzgl. ihres Ätzverh. untersucht. Die Ätzung im Zusammenhang mit Färbung u. Fehlordnungseffekten im Gitter. wird diskutiert u. auf Parallelen zum metamikten Zustand hingewiesen. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 56. 849. 1947. Inst. für Krystallographie der Akad. der Wiss. der UdSSR.) Leutwein. 372

G. G. Lemmlein, *Die Häufigkeit gleichsinniger und verschiedenartiger Verwachsungen porphyrischer Quarze.* Vf. untersucht die Häufigkeit der Verwachsungen von *Rechts-* u. *Links-Quarz* nach 2 resp. 3 Verwachsungsgesetzen. Am häufigsten sind Verwachsungen bei gleichartigen Quarzen (L.- bzw. R.-Quarz) nach dem Parallel- u. Wereschpatak-Gesetz. Bei ungleichsinnigen Verwachsungen (l. u. r.) überwiegt dagegen das Esterel-Gesetz (Verwachsungen nach $10\bar{1}1$ zweier um 180° gedrehter, ungleichsinniger Quarze.) (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 57. 383—86. 1/8. 1947. Inst. für Kristallographie der Akad. der Wiss. der UdSSR.) Leutwein. 372

Ss. Ss. Smirnow, W. I. Michejew und **I. I. Schafranowski,** *Über Krystalle von doppelpyramidem Quarz von der Tetjuchiner Blei-Zink-Lagerstätte.* An den Drusenwänden in dem Erzkörper der Tetjuchiner Lagerstätte finden sich eigenartige, durchsichtige Quarzkrystalle von regelmäßiger, hexagonaler Doppelpyramidenform, welche ihrerseits trübe, gut ausgebildete Quarzkrystalle in Form von Säulenpyramiden einschließen. Die Unters. ergab, daß es sich bei dem äußeren umschließenden Krystall um bei niedriger Temp. gebildeten dipyramidalen Quarz vom Cumberlandtyp handelt. (Записки Всероссийского Минералогического Общества [Mém. Soc. russe Minéral.] [2] 76. 267—68. 1947.) Leutwein. 380

P. F. Iwankin, *Über die Deformation von Gangquarz aus den goldführenden Gängen von Beresowsk.* Vf. beschreibt die am Gangquarz aus den goldführenden Gängen von Beresowsk beobachteten makroskop. u. mkr. Deformationsmerkmale, erläutert deren Zu-

sammenhang mit innerkrystallinen Gleitungen sowie die Abhängigkeit der Durchsichtigkeit des Quarzes vom Grad der Störung der opt. Gleichförmigkeit der Quarzkörner an Krystallen. (Записки Всероссийского Минералогического Общества [Mém. Soc. russe Minéral.] [2] **76**. 249—58. 1947.) Leutwein. 380

John W. Harrington, *Ursprung und Bedeutung des Raleigh-Graphits.* In den präkambr. Schiefern u. Gneisen des Wake-Distrikts, Nordcarolina, kommen mehrere parallel geneigte Lagen von erdigem, schiefrigem Graphit vor. Zwei dieser Lagen sind von wirtschaftlichem Interesse. Aus ihrer Struktur u. ihrer Mineralisation geht hervor, daß dieser Graphit ein Teil einer Serie von metamorphen, carbonat. Sedimenten ist. (J. Geology **55**. 516—21. Nov. 1947. Chapel Hill, N. C., Univ. of North Carolina.) Rösing. 380

E. M. Bonstedt-Kupletskaja, *Über die Tonerdehydrate aus den Nephelinpegmatiten der Wischnewye Gory (mittlerer Ural).* Vf. gibt einen Überblick über die Paragenese u. den Charakter der untersuchten Ausscheidung, eine krystallograph. u. opt. Charakteristik u. untersucht die chem. Zus. u. die therm. Eigg. des *Hydrargyllits* u. *Böhmits* des Vorkommens. (Записки Всероссийского Минералогического Общества [Mém. Soc. russe Minéral.] [2] **76**. 239—48. 1947. Inst. für geolog. Wiss. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) R. K. Müller. 380

Je. P. Lewando, *Über Montmorillonitton aus dem Tschitinsker Gebiet.* Bei der Unters. eines Tones aus dem Tschitinsker Gebiet auf seine industrielle Verwertbarkeit hat Vf. festgestellt, daß es sich um *Montmorillonitton* mittlerer Adsorptionskraft handelt. Vf. gibt die chem. Analyse an u. bespricht die Erhitzungskurve des Tones. (Записки Всероссийского Минералогического Общества [Mém. Soc. russe Minéral.] [2] **76**. (273—74. 1947. Allunions-Geolog. Inst., Labor. für Geochemie der Erze.) Leutwein. 380

Edward L. Holt, *Aufrechte Stämme von Neocalamites in der oberen Trias von Westcolorado.* Vf. beschreibt ein bisher unbekanntes Vork. von Neocalamites aus der oberen Trias von Westcolorado. (J. Geology **55**. 511—13. Nov. 1947. North Carolina State Coll.) Rösing. 382

Gilbert Gaucher, *Roterden und Krustenböden von Bas-Chélif und von der Tiefebene von Oran.* Vf. behandelt die Entstehung von bestimmten, übereinanderliegenden topograph. Niveaus an der Nordküste von Marokko. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **225**. 133—35. 16/7. 1947.) Walcker. 382

Clayton H. Johnson, *Magmatische Metamorphose im Orofinogebiet, Idaho.* Vf. beschreibt eine zusammenhängende Serie von Gesteinen aus der kontaktmetamorphen Zone westlich zum u. angrenzend an den Idaho-Batholithen u. dem darunter liegenden Columbia River-Basalt. Vf. nimmt an, daß die Gesteine ursprünglich kieselsäurehaltige Sedimente waren, deren Zus. durch hydrothermale Verdrängung aus Lsgg. vom Idaho-Batholithen zu ähnlichen Typen wie Quarzdiorite u. Granodiorit verändert worden sind. Lokal wurde auch grobkörniger Hornblendit gebildet. Die äußere Erscheinungsform dieser Gesteine sind Gneise, obwohl geringere massive u. schiefrige Fazies vorkommen. Minerale, von denen angenommen wird, daß sie den ursprünglichen, kieselsäurehaltigen Sedimentgesteinen durch hydrothermale Verdrängung beigefügt worden sind, sind Biotit, Andesin, Diopsid, Uralit, Hornblende, Skapolith, Epidot, Zoisit, Klinozoisit, Allanit, Quarz, Apatit, Sphen, Zirkon, Granat, Magnetit u. Serizit. Ultrabas. Gesteine in kleineren Intrusionen, die ein wenig später als die allg. Metamorphose datiert werden, wurden durch autometamorphe oder andere Prozesse verändert. (J. Geology **55**. 490—507. Nov. 1947. Columbia, Mo., Univ. of Missouri.) Rösing. 382

W. T. Andrianow, *Gediegenes Gold vom Fundort Gerfed.* Vf. berichtet über den Fund eines 7658 g schweren Klumpens gediegenen Au im Goldfeld des Oberlaufs des Großen Muroshna, beschreibt die dortigen geolog. Verhältnisse u. stellt fest, daß infolge unzulänglicher Erforschung der Lagerstätte keine Beurteilung ihrer Zukunftsaussichten gegeben werden kann. (Известия Академии Наук СССР. Серия Геологическая [Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. géol.] **1947**. Nr. 5. 145—47. Sept./Okt.) Leutwein. 383

W. I. Gerassimowski, *Über den Aufbau des Lujaurit-Gesteinskomplexes im Lowoseromassiv.* Das Lowoseromassiv auf der Halbinsel Kola ist ein recht kompliziert aufgebauter Intrusivkörper, der aus Nephelinsyeniten besteht. Besondere Beachtung fanden die Gesteine des Lujauritkomplexes, unter denen neben n. Lujauriten Ägirinlujaurite, Amphibollujaurite, Foyaite, Urtite u. Malignite festgestellt wurden. — Von den zahlreichen Profilen, die im Bereich des Lowoseromassivs aufgenommen wurden, ist ein bes. typ. vom Westhang wiedergegeben. Es zeigt, daß der Gesteinswechsel sich häufig in gleicher Reihenfolge vollzieht: Lujaurit–Foyait–Urtit. Bisweilen fällt Urtit aus. Die Intrusion dieser Gesteine erfolgte wohl in einer Phase, jedoch nicht gleichzeitig.

Zuerst wurden Lujaurite gebildet, später Foyaite mit Urtiten. Eine besondere Eigenart des Lujauritkomplexes im Lowoseromassiv ist die Gleichartigkeit der Profile innerhalb eines großen Bereichs. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] **56**. 953—56. 21/6. 1947.) Pinkow. 384

I. D. Zarowski, *Über die Restkrystallisationsvorgänge im alkalischen Oktjabrski (Mariupol)-Massiv.* Nach Ansicht des Vf. ist die Bldg. des alkal. Komplexes im alkal. Oktjabrski-Massiv so verlaufen, daß neben einem Absinken des Gesamt-SiO_2-Geh. ein ununterbrochenes Anwachsen des Alkaligeh., bes. von Na, stattgefunden hat. Graph. dargestellt ergibt das Verhältnis Na:K eine aufsteigende Kurve u. kennzeichnet die Reihenfolge bei der Entstehung der Gesteine: alkal. Granite→alkal. Syenite→Foyaite→Mariupolite. Die Tendenz des Anwachsens des Na-Geh. ist auch für die Entw. der Restdifferentiation charakterist., wobei dieser Prozeß in zwei Etappen verlief. In der ersten Periode der Intrusivtätigkeit, bei der alkal. Granite u. Syenite entstanden, bildeten sich a) mikrokline Quarz-Pegmatite u. Quarzausscheidungen in der Übergangszone von den Graniten zu den alkal. Syeniten u. b) eine große Zahl formloser Syenit-Aplite, die in grobkrystallinen Mikroklin-Perthit u. Albit übergehen. In der zweiten Periode intrus. Tätigkeit entstanden Foyaite mit Einlagerungen gangartigen Mikroklin-Nephelins aus den Abkühlungsspalten, daneben unregelmäßig geformte Pegmatite (syenit. mit Foyait u. Pegmatit-Apophysen.) (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N.S.] **57**. 489—91. 11/8. 1947. Inst. für geol. Wiss. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) Leutwein. 385

D. Organische Chemie.

D_1. Allgemeine und theoretische organische Chemie.

Hans Kuhn, *Beschränkte Bindungsrotation und Form von Molekülen unverzweigter gesättigter Kettenkohlenwasserstoffe.* Das Potential für die Rotation um die Bindungslinie zwischen dem k-ten u. (k+1)-ten C-Atom in einem Kettenmol. kann annähernd wiedergegeben werden durch den Ausdruck: $E = -a \cos^3\psi_K - b \cos\varphi_K$, worin a u. b Konstante u. ψ_K den Rotationswinkel bedeuten. Nach Pitzer (C. **1941**. I. 2788) ist a = 1700 cal/Mol u. b = 500 cal/Mol. Mit Hilfe der Formel für E berechnet Vf. für den durchschnittlichen Abstand h der Kettenenden eines Mol., das aus r C-Atomen besteht, den Wert $h^2 = 13 \cdot 10^{-16}$ r cm², wenn $r \gg 1$ ist u. Zimmertemp. vorausgesetzt wird. Berücksichtigt man noch das zufällige Zusammentreffen von Kettengliedern (vgl. Kolloid-Z. **68**. [1934.] 2) wird $h^2 = 17 \cdot 10^{-16}$ r cm². Viscositätsmessungen bei 25° von Baker, Fuller u. Heiss (C. **1942**. I. 1358; **1943**. I. 262) haben ergeben: $h^2 = 16 \cdot 10^{-16}$ r cm². Diese über Erwarten gute Übereinstimmung ist wahrscheinlich zufällig, da die Konstanten a u. b nach den bisherigen Annahmen vom Lösungsm. abhängen. (J.chem. Physics **15**. 843—44. Nov. 1947. Basel, Schweiz, Univ., Physikal.-Chem. Abtlg.) Liermann. 400

Arnold G. Meister und **Forrest F. Cleveland,** *Die nicht entarteten Schwingungen von Dimethylacetylen, Diacetylen und Dimethyldiacetylen.* (Vgl. C. **1948**. I. 1276.) Unter Benutzung der Kraftkonstanten, die man aus den nicht entarteten Schwingungsfrequenzen von $CH_3C{=}CCH_3$ u. $HC{\equiv}C{-}C{\equiv}CH$ erhält, wurden die nicht entarteten Frequenzen von $CH_3C{\equiv}C{-}C{\equiv}CH_3$ berechnet. Durch Modifizieren einiger dieser Kraftkonstanten konnte Übereinstimmung mit den beobachteten Frequenzen innerhalb 2% erreicht werden. Zur Kontrolle der modifizierten Konstanten wurden die nicht entarteten Frequenzen von $HC_2 \cdot C_2H$ neu berechnet. Die zentrale C–C-Kraftkonstante beträgt $3{,}2342 \cdot 10^5$ dyn/cm, also wesentlich weniger als der n. Wert für eine C–C-Bindung ($5 \cdot 10^5$ dyn/cm). Auf Grund der Rechnungsergebnisse wurde die frühere provisor. Zuordnung der beobachteten Raman-Frequenzen von $CH_3C_2 \cdot C_2CH_3$ revidiert. (J. chem. Physics **15**. 349—57. Juni 1947. Chicago, Ill., Inst. of Technol.) Ritschl. 400

V. Vand und **J. H. de Boer,** *Intermolekulare Kräfte bei Seifenkrystallen.* Seifenmoll. bestehen aus langen KW-stoff-Ketten, die mit der negativ geladenen Carboxylgruppe endigen; diese wird durch die positive Ladung der Metallionen neutralisiert. Man erhält ein zweidimensionales Metall–Carboxyl-Ionengitter. Es kann auch eine doppelte Ionenschicht gebildet werden; aber die in einem Winkel zu dieser Ebene herausragenden KW-stoff-Ketten machen die Bldg. eines dreidimensionalen Ionengitters unmöglich. Es wirken also ionogene u. van der Waalssche Kräfte. Fehlt die Ionenschicht, wie dies bei den Paraffinen der Fall ist, so erhält man nur durch van der Waalssche Kräfte zusammengehaltene Schichten. Vff. zeigen theoret. u. experimentell, daß bei derartigen Strukturen mit der Kettenlänge der KW-stoffe auch die Querschnitte der KW-stoffe

sich ändern, so daß der seitliche Abstand u. die kürzere Kante der Einheitszelle nicht konstant bleiben. Dies Verh. ist das Resultat Van der Waalsscher u. ionogener Kräfte. Bei den Paraffinen nehmen die Querschnitte mit zunehmender Kettenlänge ab, bei den Na- u. Ag-Seifen jedoch, bei denen durch die ionogenen Kräfte ein kleinerer Querschnitt bewirkt wird, nimmt dieser mit zunehmender Kettenlänge der KW-stoffe zu. (Proc., Kon. nederl. Akad. Wetensch. 50. 991—1002. Nov. 1947.) W. Faber. 400

C. A. Coulson und **W. E. Moffitt**, *Spannung in nicht tetraedrischen Kohlenstoffatomen.* In Moll. mit Spannungen muß die maximale Ladungsdichte nicht notwendigerweise mit der Verbindungslinie der Atome zusammenfallen. Es wurden Cyclopropan, Cyclobutan u. Cyclobutadien hinsichtlich ihrer Stabilität, Spannungsenergie u. Orientierung der H-Atome im Raum untersucht. Im Falle des Cyclopropans wird der Bindungswinkel in der Ringebene 106° u. der äußere Bindungswinkel etwa 113°, was mit Elektronenbeugungsstudien an Dichlorcyclopropan übereinstimmt. Für dieses Cyclopropanmodell werden 5 eV je CH_2-Gruppe gegenüber einem Modell mit einem Winkel von 90° gewonnen. Der Fehler durch Vernachlässigung der Resonanz in der Ebene beträgt etwa 1 eV je CH_2-gruppe. (J. chem. Physics **15**. 151. März 1947. Oxford, England, Labor. of Phys.-Chem.) Steil. 400

Maria Brandstätter, *Zur Frage der isomorphen Vertretbarkeit nichtpolar gebundener Atomgruppen vom Typus* $-X \sim X'-$. An den Zweistoffsystemen der Stoffe *Dibenzyl, Stilben, Tolan, Azobenzol, Benzalanilin, Benzylanilin* u. *Hydrazobenzol* wird die isomorphe Vertretbarkeit der Gruppen $-CH_2-CH_2-$, $-CH=CH-$, $-C\equiv C-$, $-N=N-$, $-N=CH-$, $-NH-CH_2-$ u. $-NH-NH-$ mikrothermoanalyt. geprüft. Dabei werden einige Unrichtigkeiten u. Unvollständigkeiten gegenüber den Angaben im Schrifttum festgestellt. Die Unterss. ergeben, daß Benzylanilin u. Hydrazobenzol mit den übrigen genannten Stoffen keine Mischkrystalle, sondern einfache Eutektika bilden. Dagegen wird im Schrifttum behauptet, daß alle diese Zweistoffsysteme eine lückenlose oder beschränkte isomorphe Mischbarkeit aufweisen. In bezug auf die isomorphe Mischbarkeit der stabilen Formen lassen sich die genannten Atomgruppen in 3 Klassen einteilen: 1. Die Gruppen $-CH=CH-$, $-C\equiv C-$ u. $-N=N-$ zeigen isomorphe Mischbarkeit der stabilen Formen. 2. Die Gruppen $-CH_2-CH_2-$ u. $-N=CH-$ sind in bezug auf Gruppe 1 isodimorph, die instabilen Formen II sind mit den stabilen der Gruppe 1 lückenlos isomorph mischbar; sie sind untereinander in ihren instabilen Formen lückenlos mischbar. 3. Die Gruppen $-NH-CH_2-$ u. $NH-NH-$ weisen keine Mischbarkeit mit den Gruppen 1 u. 2, jedoch Mischkrystallbldg. (Typus IV) der beiden Stoffe untereinander auf. (Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **33**. 137—44. 19/7. 1947. Innsbruck, Pharmakognost. Inst. der Univ.) Wesly. 400

A. Kofler, *Zur isomorphen Vertretbarkeit von Cl–Br bei Pikrylchlorid–Pikrylbromid.* Aus mikro-thermoanalyt. Unterss. folgt, daß zwischen dem Stoffpaar Pikrylchlorid–Pikrylbromid gekreuzte Isodimorphie mit resultierendem Typus V (Roozeboom) vorliegt. Das Eutektikum liegt bei 76° u. 20% Pikrylbromidgehalt. Außer den bereits bekannten 5 Formen des Pikrylchlorids mit den FF. I 83°, II 61°, III ~60°, IV 60°, V 58° gibt es noch eine unbeständige VI. Form, deren F. wahrscheinlich bei 56° liegt. Die trikline Form I u. die hexagonale Form II des Pikrylbromids bilden mit IV u. V des Pikrylchlorids parallel verlaufende, lückenlose Mischkrystallreihen nach Typ I. Die erwähnte, weitere Mischkrystallreihe des Pikrylchlorids VI läßt sich bis etwa 80%, die Mischphase des Pikrylchlorids I bis etwa 30% Br-Geh. gewinnen. (Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **33**. 244—47. 19/7. 1947.) Wesly. 400

Millicent Taylor, *Die Löslichkeit von Rohrzucker in Wasser bei höheren Temperaturen.* Die Löslichkeit des Rohrzuckers in W. wurde im Temperaturbereich von 64—82° mit Hilfe eines mikroskop. Verf. bestimmt. Man bringt in die nahezu gesättigte Lsg. einen Rohrzuckerkrystall u. beobachtet seine Veränderung bei langsam fallender u. steigender Temperatur. Die Mittelwerte aus den Temperaturablesungen, bei denen der Krystall zu wachsen, u. den Ablesungen, bei denen er Erosionserscheinungen zu zeigen beginnt, werden als Sättigungstempp. angenommen. Skizze u. Beschreibung der Versuchsanordnung vgl. Original. Die vom Vf. gefundenen Werte liegen zwischen denen von Herzfeld (Z. Zuckerind. **1892**. 181. 232) u. von Grut (C. **1937**. II. 2441). Die niedrigeren Werte von Herzfeld sind anscheinend durch eine geringe Inversion des Rohrzuckers, die bei höherer Temp. bes. in Ggw. von O_2 bei langer Versuchsdauer eintritt, zurückzuführen, während die höheren Werte von Grut offenbar auf unzureichender Verhinderung des Eindampfens der Lsg. beruhen. Die vom Vf. gefundenen Löslichkeiten in g/100 g Lsg. sind: bei 64° 75,026; 65° 75,251; 66° 75,478; 67° 75,706; 68° 75,936; 69° 76,168; 70° 76,400; 71° 76,634; 72° 76,869; 73° 77,106; 74° 77,345; 75° 77,584; 76° 77,825; 77° 78,068; 78° 78,312; 79° 78,558; 80° 78,805;

81° 79,053; 82° 79,305. (J. chem. Soc. [London] **1947**. 1678—83. Dez. Bristol, Univ.) Ohle. 400

Je. F. Shurawlew und **M. N. Bytschkowa**, *Über Systeme mit oberem ternären kritischen Punkt.* I. Mitt. *Schichttrennung in den Systemen Phenol–m-Phenylendiamin–Wasser und Phenol–m-Phenylendiamin–Benzol.* Die Unters. mit dem W. enthaltenden Syst. wird mit folgenden Gemischen an Phenol u. Phenylendiamin durchgeführt: 1. C_6H_5OH (I) 85(%), $C_6H_4(NH_2)_2$ (II) 15; 2. I 70, II 30; 3. I 60, II 40; 4. I 50, II 50; 5. I 30, II 70. Es ergab sich die Existenz eines Tripelpunkts bei 85,5°; oberhalb dieser Temp. sind die Lsgg. bei beliebiger Temp. homogen. Das Verf. bestand in graph. Interpolation (Aufzeichnung der Polythermen). Nach demselben Verf. konnte im benzolenthaltenden Syst. kein Tripelpunkt gefunden werden; die Zus. der beiden Komponenten war hierbei: I 30—50—70, II 70—50—30%. Im angrenzenden Bereich konnte nach dem Verf. der Schmelzbarkeit die Verb. 3 I·2 II nachgewiesen werden, welche in der fl. Phase mit 3 I·1 II im Gleichgewicht ist, das bei höheren Tempp. stabiler ist. Die Löslichkeitsdiagramme sind reversibel in Abhängigkeit von der Natur der Komponente des „nicht vorwiegenden" Grenzsystems. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] **17**. (**79**. 1577—82. Sept. 1947. Molotow, Staatl. Gorki-Univ., Labor. für anorgan. Chemie.) v. Wilpert. 400

W. I. Goldanski und **W. W. Karassew**, *Über die Anwendung der polarisationsmikroskopischen Methode für die Untersuchung der Katalyse in polymolekularen Adsorptionsschichten.* An der Veresterung von Essigsäure mit A. wurde gezeigt, daß in allen Druckintervallen bis zur Sättigung die polymolekularen Adsorptionsschichten gleich u. stabil sind (bis zu 10^{-7} cm Dicke). Die Dicke der Adsorptionsschichten hängt vom Druckverhältnis mit genügender Genauigkeit exponentiell ab, ebenso wie die Oberflächenleitfähigkeit u. die Reaktionsgeschwindigkeit. Die Beziehung zwischen der Reaktionskinetik u. der Änderung der Dicke hängt vom Zustandsdiagramm des Gemisches, vom Druck des gesättigten Dampfes u. von der Art der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Druckverhältnis ab. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] **57**. 793—95. 11/9. 1947. Inst. für chem. Physik u. Inst. für physikal. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) Helms. 400

Harold Ring, Howard Edwards, Myer Kessler und **Walter Gordy**, *Mikrowellenspektren: Methylcyanid und Methylisocyanid.* Unterss. der 0 → 1 u. 1 → 2-Rotationslinien von CH_3CN u. CH_3NC u. ihrer Hyperfeinstruktur. Die Quadrupolwechselwirkungskonstante ergibt sich bei CH_3CN zu $e \cdot Q \cdot \partial^2 V/\partial z^2 = 4{,}67 \pm 0{,}1$ MHz, bei CH_3NC ist die Hyperfeinstruktur nicht auflösbar, die Konstante muß < 1 MHz sein. Die Struktur der 1 → 2-Linie des CH_3CN zeigt, daß dieses Mol. ein symm. Kreisel ist. Sein Trägheitsmoment für Rotation senkrecht zur Figurenachse ist $I_B = 90{,}9 \cdot 10^{-40}$ g·cm². CH_3NC dagegen scheint ein leicht asymm. Kreisel zu sein (CNC nicht linear). Näherungsweise als symm. Kreisel behandelt, hat es $I_B = 83{,}2 \cdot 10^{-40}$ g·cm². (Physic. Rev. [2] **72**. 1262—63. 15/12. 1947. Durham, N. C., Duke Univ., Dep. of Physics.) W. Maier. 400

G. J. Szasz, J. S. McCartney und **D. H. Rank**, *Ramanspektrum und Normalschwingungen des Butadien-1.2.* Von einer sehr reinen Probe von *Butadien-1.2* wurde das Raman-Spektr. neuerdings aufgenommen u. die Depolarisationsgrade der starken Linien vermessen. Auf Grund der vorgenommenen Zuordnung der Linien zu den einzelnen Mol.-Schwingungen werden die Entropien für verschied. Tempp. berechnet, die mit den experimentellen Werten gut übereinstimmen. (J. Amer. chem. Soc. **69**. 3150—51. Dez. 1947. State College, Pa., School of Chem. and. Physics, Dep. of Physics.) Goubeau. 400

P. P. Schorygin, *Die Intensität von Ramanlinien und der Bau organischer Verbindungen.* Es werden die Anomalien in den Intensitäten von *Ramanspektren* auf der Grundlage einer von Kramers u. Heisenberg aufgestellten Formel halbklass. behandelt u. an eigenen Messungen von *Nitroverbb., Cyaniden* u. *Äthylenderivv.* geprüft. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] **21**. 1125—34. Okt. 1947. Moskau, Physikal.-chem. Karpow-Inst.) Amberger. 400

Norman D. Coggeshall und **Eleanor L. Saier**, *Druckverbreiterung im Ultrarot und optischer Stoßquerschnitt.* Die Verbreiterung der ultraroten Absorptionsbanden von CH_4 bei 7,65 μ u. CO_2 bei 4,3 u. 14,8 μ unter dem Einfl. zugesetzter nichtabsorbierender Fremdgase wird experimentell untersucht. Die Abweichungen vom Beerschen Absorptionsgesetz bei der Isobutylenbande 11,23 μ hängen nicht mit dieser Druckverbreiterung zusammen. Die Ergebnisse bei CH_4 u. CO_2 bestätigen die Lorentz-Theorie der Druckverbreiterung u. werden benutzt, um den opt. Stoßquerschnitt für verschied.

Gase zu berechnen. Opt. Zusammenstöße sind solche, bei denen der Prozeß der Strahlungsabsorption unterbrochen wird. Der opt. Stoßquerschnitt eines Fremdgases u. eines absorbierenden Gases erweist sich als spezif. Funktion der zwei Gase u. der Wellenlänge. Es kann nicht vom Verh. eines Gases zu einem anderen auf das Verh. zu allen anderen Gasen geschlossen werden. (J. chem. Physics **15**. 65—71. Jan. 1947. Pittsburgh, Pa., Gulf Res. and Development Co.) A. Reuter. 400

Norman D. Coggeshall und **Eleanor L. Saier**, *Die Ultrarotabsorption von Methan unter dem Einfluß von Fremdgasen.* Kurze Mitt. zu der vorst. referierten Arbeit. (Physic. Rev. [2] **69**. 257—58. 1/15. 3. 1946. Pitsburgh, Pa., Gulf Res. and Development Co.) A. Reuter. 400

G. B. B. M. Sutherland und **D. M. Simpson**, *Theoretische Ausdeutung der Schwingungsfrequenzen von Paraffin-Kohlenwasserstoffen.* Für KW-stoffe mit den Gruppierungen $R\text{-}C(CH_3)_3$ (I) u. $R\text{-}CH(CH_3)_2$ (II) werden theoret. u. experimentell aus den Ultrarotspektren einige charakterist. Schwingungen abgeleitet. Für I 1200 u. 1250 cm^{-1}, für II 1140 u. 1170 cm^{-1}, von denen jeweils die niedrigere mit steigender Kettenlänge von R Frequenzerniedrigung aufweist. (J. chem. Physics **15**. 153—54. März 1947. Cambridge, England, Newnham and Pembroke Colleges.) Goubeau. 400

W. R. Harp jr. und **R. S. Rasmussen**, *Das ultrarote Absorptionsspektrum und die Zuordnung der Schwingungen von Keten.* Das Ultrarotspektr. von gasförmigem *Keten* von 2—15 μ wird mit einem Steinsalzprismenspektrographen aufgenommen. Abb. des Spektrums u. Frequenztabelle. Eine vollständige Schwingungsanalyse u. Zuordnung aller Ultrarot- u. Raman-Frequenzen wird versucht, die Kraftkonstanten der C=C- u. C=O-Bindungen berechnet. Die C=C-Bindung ist schwächer als in Allen, die C=O-Bindung stärker als in Formaldehyd u. CO_2. Im Vgl. zu einer gleichzeitig erschienenen analogen Arbeit von Halverson u. Williams (C. **1948**. I. 438) werden verschied. Auffassungen über die Zuordnung der Banden 731, 925 u. 1967 cm^{-1} diskutiert. (J. chem. Physics **15**. 778—85. Nov. 1947. Emeryville, Calif., Shell Development Co.) A. Reuter. 400

Gene B. Carpenter und **Ralph S. Halford**, *Bewegungen der Moleküle in kondensierten Systemen.* III. Mitt. *Die Infrarotspektren für Cyclohexan fest II, fest I, flüssig und dampfförmig im Gebiet von 3—15 μ.* (II. vgl. Halford u. Schaeffer, C. **1946**. I. 171.) Aufgenommen wurden die Infrarotspektren von dampfförmigem Cyclohexan (I) bei 20°, von fl. I bei 10°, der festen Form I bei 3° u. —75° u. der festen Form II bei —100°. Die von den einzelnen kondensierten Phasen erhaltenen Spektren sind sehr ähnlich u. unterscheiden sich nur sehr wenig von dem Spektr. der dampfförmigen Phase. Diese Beobachtungen stehen im Gegensatz zu den mit Bzl. gemachten Beobachtungen u. zeigen an, daß in fl. Cyclohexan ein größerer Ordnungszustand besteht als in fl. Benzol. Ebenso kann aus dem Spektr. entnommen werden, daß in der festen Form I die Moll. frei rotieren. (J. chem. Physics **15**. 99—106. Febr. 1947. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Mallinckrodt Chem. Labor.) Gottfried. 400

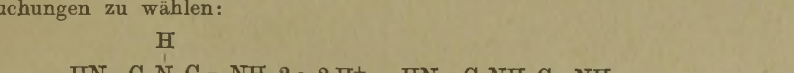
M. Kasha und **R. E. Powell**, *Über den Zusammenhang spektroskopischer und thermischer Energiedifferenzen zwischen den Fluorescenz- und Phosphorescenzniveaus von Farbmolekülen.* An Stelle des von Jablonski (C. **1935**. II. 16) zur Deutung der Fluorescenz u. Phosphorescenz mehratomiger Moll. aufgestellten Energiediagramms führen Vff. ein Schema ein, bei dem ein strahlungsloser Übergang zwischen den beiden Systemen der Potentialkurven für die beiden niedrigsten Elektronenniveaus eingeht. Liegt der Kreuzungspunkt nicht am tiefsten Punkt der oberen Potentialkurve, dann können die spektroskop. Energiedifferenz zwischen den Nullpunktenergieniveaus des instabilen, fluorescierenden u. des metastabilen, phosphorescierenden Zustandes u. die Aktivierungswärme zur Hebung eines Elektrons vom phosphorescierenden zum fluorescierenden Zustand experimentell beträchtlich verschieden ausfallen. Die Bedingungen zur experimentellen Prüfung der Frage sind bei Porphyrin, Phthalocyanin u. Chlorophyl am besten erfüllt. — Gegenüber dem von Williams u. Eyring (C. **1948**. II. 799) vorgeschlagenen Energiediagramm bestehen gewisse Unterschiede. (J. Amer. chem. Soc. **69**. 2909—10. Nov. 1947. Berkeley, Calif., Univ.) Ritschl. 400

A. Bernanose, Th. Bremer und **P. Goldfinger**, *Der Mechanismus der Chemilumineszenz von Lösungen durch freie Radikale.* Phthalhydrazid u. 3-Aminophthalhydrazid (Luminol) scheinen auf die Zers. von H_2O_2 hemmend zu wirken. Sie wandeln sich wahrscheinlich durch Oxydation in ein relativ stabiles Halbchinonradikal um. Die Veränderung dieser Halbchinone (vgl. Weiss, C. **1939**. I. 2931), oder die direkte Oxydation der Radikale ist der Ursprung der aktivierten, luminescierenden Teilchen. Es wird angenommen, daß das aktivierte Mol. ein Biradikal ist u. daß die ausgesandten Lumineszenzquanten der Rückbildungsenergie in Phthalazon

entsprechen. Bei der Aktivierung durch Red. nimmt die Luminescenz, nach einem kurzen Anstieg, merklich ab. Bei Anwendung von Sulfit, Hyposulfit oder Eisen (II)-salzen scheint sowohl Aktivierung als auch Hemmung vor sich zu gehen. Bei Hydrochinon wurde nur hemmende Wrkg. beobachtet. Kupfer-Zink-Pulver reagiert zuerst langsam, ruft aber, wenn die Rk. dann schneller verläuft, eine starke Luminescenz von mehr als 10 Min. Dauer hervor. In NaOH gelöstes Luminol zeigt Luminescenz von wochenlanger Dauer ohne Zusatz anderer Reagenzien. Diese Art von Luminescenz scheint durch O_2 hervorgerufen zu sein (vgl. Druckrey u. Richter, C. 1941. II. 2976). Es wird angenommen, daß sich prim. ein Additionsprod. bildet, welches sich dann in eine peroxydartige Verb. umlagert. In alkoh. K_2CO_3- Lsg. fand Bernanose Luminescenzdauer von mehr als einem Jahr. Beim Erhitzen nimmt die Erscheinung an Intensität zu, klingt jedoch schneller ab. Hier wird die Möglichkeit in Betracht gezogen, daß eine langsame Hydrolyse des Luminols eintritt, die die Verstärkung verursacht. In konz. Alkalien erlischt die Luminescenz, tritt jedoch bei Zusatz von Essig- oder Salzsäure schwach wieder auf, nicht aber beim Verdünnen mit H_2O. Bei 4 std. Erhitzen einer alkal. Luminollsg. auf 95° geht die Luminescenz fast vollständig verloren. Vff. nehmen an, daß dies vielleicht eine Folge der Zers. des Luminols bei dieser Temp. ist. Reduktionsmittel zur alkal. Lsg. zugesetzt, verursachen eine Löschung der Luminescenz, die jedoch durch heftiges Schütteln wieder hervorgerufen werden kann u. sich erst durch erneuten Zusatz des Reduktionsmittels wieder zerstören läßt. Auch beim Verbinden einer alkal. Luminollsg. mit einer Pt-Anode tritt Luminescenz auf. Die anod. Zers. von H_2O_2 wird durch Zugabe von Luminol gehemmt. Vff. nehmen an, daß Luminol die Kettenrk. des Zerfalls von H_2O_2 unterbricht, indem es sofort mit den gebildeten Radikalen OH* u. O_2H* reagiert u. so ein Halbchinonradikal bildet, das dann entweder mit sich selbst oder mit OH* zum Biradikal weiterreagiert, welches schließlich unter Abgabe von Luminescenz in das Endprod. Phthalazon übergeht. Nicht substituiertes Phthalhydrazid reagiert mit den Radikalen OH* u. O_2H* viel langsamer als Luminol, womit sich die schwächere Luminescenz erklären läßt. (Bull. Soc. chim. belges **56**. 269—81. 1947. Nancy, Univ., Labor. für physikal. u. anorgan. Chem.; Brüssel, Univ., Chem. Inst. II.) E. Jahn. 400

Max T. Rogers, *Die elektrischen Momente und die ultravioletten Absorptionsspektren einiger Derivate des Cyclopropans und des Äthylenoxyds.* Die elektr. Momente u. die ultravioletten Absorptionsspektren einiger einfacher Cyclopropanderivv. werden mit den Momenten u. den Spektren der entsprechenden Moll. verglichen, in denen der Cyclopropanring durch eine C=C-Bindung oder durch eine aliphat. Gruppe ersetzt ist. Im einzelnen werden untersucht: Benzol, Cyclomethylketon, 3,4-Epoxybuten-1, Propylenoxyd, Acrylonitril, Vinylmethylketon, 2-Methylcyclopropancarbonitril, Phenylcyclopropan. Aus den bis $\lambda = 2080$ Å bestimmten opt. Dichten werden die mol. Extinktionskoeff. berechnet. Es werden die DE. u. die D. verd. Benzollsgg. bei 25° bestimmt u. daraus die Molarpolarisation bei jeder Konz. berechnet, die Werte werden auf unendliche Verdünnung extrapoliert. Mol.-Refr. u. Dipolmoment werden angegeben. — Diskussion der Ergebnisse. (J. Amer. chem. Soc. **69**. 2544—48. 31/10. 1947. East Lansing, Mich.) Ritschl. 400

Paul W. Preisler und **Margaret M. Bateman,** *Oxydations–Reduktions-Potentiale von Thiol–Disulfid-Systemen.* II. Mitt. *Dithiobiuret-3.5-Diimino-1.2.4-dithiazolin.* (Vgl. C. **1949**. I. 1232.) Die Vorstellungen über die Aktivitätsabhängigkeit der Enzyme vom Redoxpotential ihrer SH- bzw. SS-Gruppen veranlaßten die Vff. das *Dithiobiuret* (I)-*3.5-Diimino-1.2.4-dithiazolidin* (II)-System als einfaches Modell für ihre Redoxuntersuchungen zu wählen:



Dabei kann II 1 oder 2 Wasserstoffionen anlagern. Die entsprechenden K-Werte betragen $K = 4 \cdot 10^{-8}$ bzw. $K = 10^{+1}$. I ionisiert nicht wesentlich im untersuchten p_H-Bereich von 0,05—5,19. In diesem Bereich sind die Redoxpotentiale stabil u. gehorchen der Nernstschen Gleichung; bei p_H-Werten über 5,2 verhindert die Zersetzung von II verläßliche Messungen. Mit steigendem p_H fallen die E_0'-Werte ($E_0' = E_H$ eines äquimol. Gemisches von I u. II bei bestimmtem p_H) linear ab: $E_0' = + 0{,}2510$ bei p_H 0 (berechnet) u. $+ 0{,}0958$ bei p_H 5,19. Die Übereinstimmung der experimentellen Potentialkurve mit der für $n = 2$ berechneten scheidet Semichinonbldg. aus. Gesamtkonzentrationsänderungen mit gleichbleibendem Verhältnis I: II beeinflussen das

Potential nicht. Bei niederem p_H gehört I zu den stärksten, gewöhnlichen, organ. Reduktionsmitteln. Formamidindisulfid, sowie Cer- u. Thalliumsulfat oxydieren I vollständig, wobei die theoret. erwarteten Potentiale rasch u. genau erhalten werden. — Die Messungen der Redoxpotentiale wurden wie üblich gegen eine Kalomelelektrode in Stickstoffatmosphäre bei 30° ausgeführt. Dithiobiuret wurde aus heißer 0,01nHCl umkrystallisiert. Seine Oxydation zu II erfolgte in nHCl mit Wasserstoffperoxyd, unter Eiskühlung. (J. Amer. chem. Soc. **69**. 2632—35. Nov. 1947. St. Louis, Mo. Dep. of Biol. Chem., Washington Univ. School of Med.) Schöberl. 400

M. Ch. Karapetjanz, *Über die Temperaturabhängigkeit der Verdampfungswärme der wichtigsten homologen Reihen von Kohlenwasserstoffen.* Tabellar. Übersicht der Verdampfungswärme einiger *n-Paraffine, Methylparaffine, α-Olefine* u. *n-Naphthene* Graph. Darst. der Temp.-Abhängigkeit der Verdampfungswärme der gleichen KW-stoff-Reihen. (Нефтяное Хозяйство [Petrol.-Wirtsch.] **25**. Nr. 10. 50—56. Okt. 1947.) Trofimow. 400

Harry Wiener, *Formeln für Isomerisationswärmen und Differenzen der Verdampfungswärmen bei isomeren Paraffinkohlenwasserstoffen.* Vf. stellt analog wie für den Kp. von fl., verzweigten *Paraffin-KW-stoffen* (C. **1948**. II. 579) jetzt empir. Gleichungen für die Isomerisationswärmen H_I **(I)** u. die Differenzen der Verdampfungswärmen ΔH_V **(II)** zu den Werten bei n-Paraffinen bei diesen Verbb. auf. Die I u. II hängen danach von der Zahl der C-Atome u. von 2 strukturellen Faktoren ab, zwischen ihnen u. den entsprechenden Kpp. können Beziehungen hergeleitet werden. Mit Hilfe seiner Formel berechnet Vf. die I u. II von 35 Nonanen. (J. Amer. chem. Soc. **69**. 2636—38. Nov. 1947. Brooklyn, N. Y., Brooklyn Coll.) Kresse. 400

A. F. Kapusstinski und **Ss. I. Drakin,** *Über chemische Verbindungen von Benzol mit Halogensubstitutionsprodukten von Methan.* Es werden die Schmelzdiagramme von Mischungen von *Bzl.* u. CCl_5, CBr_4, $CHCl_3$ u. CH_2 u. die Verdampfungsgeschwindigkeit von Bzl. aus Mischungen mit CJ_4 untersucht. Aus dem Schmelzdiagramm des Syst. Bzl.–CCl_4 folgt die Existenz der Verbb. $C_6H_6 \cdot CCl_4$ (F. −25,0°), $C_6H_6 \cdot 2\,CCl_4$ (F. −35,0°) u. $C_6H_6 \cdot 3\,CCl_4$ (F. −40,4°); entgegenstehende Angaben von Baud (Ann. Chim. et de Phys. [8] **29**. [1913.] 136), Linard (Bull. Soc. chim. Belgique **34**. [1925.] 363) u. Wyatt (Trans. Faraday Soc. **25**. [1929.] 48) werden von den Vff. durch die Überlegenheit ihrer Untersuchungsmeth., die sich auf die Erwärmungskurve im Gegensatz zu der früher angewendeten Abkühlungskurve gründet, erklärt; die Mischungen zeigen nämlich in starkem Maße Unterkühlungserscheinungen. — Das Schmelzdiagramm Bzl.–CBr_4 deckt die Existenz der Verb. $C_6H_6 \cdot CBr_4$ (große, im geschlossenen Gefäß haltbare Prismen, F. 30,5°) auf. — In voller Übereinstimmung mit Wroczynski u. Guye (J. Chim. physique **8**. [1910.] 189) bildet sich beim Syst. Bzl.–$CHCl_3$ keine VIrb. zwischen den Komponenten. — Im Syst, Bzl. –CH_2Cl. existieren die Verbb. $C_6H_6 \cdot CH_2Cl_2$ (F. −50,3°), $C_6H_6 2\,2\,CH_2Cl_2$ (F. −65,8°) u. $C_6H_6 \cdot 3\,CH_2Cl$. (F. −77,4°). — Das Diagramm der Verdampfungsgeschwinbigkeit von Bzl. aus Mischungen mit CJ_4 ließe wohl auf die Existenz einer unbeständigen Verb. $C_6H_6 \cdot CJ_4$ schließen, doch geben die Vff. selbst an, daß die Zuverlässigkeit der Untersuchungsmeth. nicht genügend gesichert ist. — Die Beständigkeit dieser von Vff. Krystallbenzolate genannten Verbb. fällt mit ansteigendem Atomradius des Halogens. Es werden Strukturformeln auf Grund von geometr. Modellen besprochen. (Известия Академии Наук СССР. Отделение Химических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. chim.] **1947**. 435—42. Sept./Okt. Moskau, Chem.-technolog. Mendelejew-Inst.) R. Knobloch. 400

Elmer J. Badin, David R. Walters und **Robert N. Pease,** *Die Entflammung von n-Butan durch die spontane Oxydation von Zinkdimethyl.* Vff. haben die Rk. zwischen *Zinkdimethyl* (I) u. O_2 erneut untersucht. Explosionsgrenzen der Mischung in Abhängigkeit vom Gesamtdruck u. I-Partialdruck sind angegeben. Als erstes Prod. bildet sich bei der Rk. eine weiße feste M., die I u. O_2 im Verhältnis 2 : 1 enthält u. von Vff. als Copolymer aufgefaßt wird, das vielleicht Peroxydbindungen besitzt. Durch Zusatz von N_2 u. He wird die Rk. verlangsamt; die Oxydation von *n-Butan* wird durch die Entflammung von I eingeleitet. Der Mechanismus dieser Rk. ist noch zweifelhaft, Vff. vermuten das Vorliegen einer Kettenrk., bei der freie Radikale aus dem festen Primärprod. der I-Oxydation eine Rolle spielen. (J. Amer. chem. Soc. **69**. 2586—88. Nov. 1947. Princeton, N. J., Univ.) Kresse. 400

Je. P. Tschernewa, K. A. Golbert und **A. A. Shuchowitzki,** *Oberflächenspannung wäßriger Lösungen von Säuren und Alkoholen.* Dampfdrucke u. Oberflächenspannungen der wss. Lsgg. von *Essig-, Propion-* u. *Buttersäure* wurden gemessen, daraus die Abhängigkeit der Aktivität von der Konz. berechnet, die den Gesetzen der idealen Lsgg.

entspricht. Abweichungen von der Theorie ergaben sich dagegen bei den höheren Alkoholen (*Amyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octylalkohol*), weil bei diesen die Wechselwrkg. zwischen den unpolaren „Schwänzen" der Moll. stärker ist, als in der Theorie berücksichtigt wird. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] **21.** 1403—11. Dez. 1947. Moskau, Phys.-chem. Karpow-Inst.) Kirschstein. 400

W. W. Udowenko und **R. P. Airapetowa**, *Untersuchung von Systemen mit Ameisensäure.* I. Mitt. Für die Systeme *Ameisensäure* (I) – *Pyridin*, I – *Nitrobenzol* und I – *Essigsäure* werden die Werte der *Viscosität*, der *D.* u. der *elektr. Leitfähigkeit* bei 0; 25 u. 50° ermittelt u. tabellar. u. graph. mitgeteilt. In allen diesen Systemen läßt sich aus den erhaltenen Werten das Vorliegen einer chem. Rk. der Komponenten erkennen, bei dem Syst. mit Essigsäure nur aus den Viscositätsisothermen. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] **17.** (79.) 425—29. 1947. Mittelasiat. Staatl. Univ., Labor. für physikal. Chem.) R. K. Müller. 400

W. W. Udowenko und **R. P. Airapetowa**, *Untersuchung von Systemen mit Ameisensäure.* II. Mitt. (I. vgl. vorst. Ref.) Aus der Unters. der Viscosität u. der elektr. Leitfähigkeit in den Systemen *Ameisensäure–Ameisensäureäthylester* bei 0; 25 u. 50° u. Ameisensäure–*Ae.* bei 0 u. 25° ergibt sich im ersten Falle das wenig ausgeprägte Vorliegen einer Umsetzung im Konzentrationsbereich 84—64% Ameisensäure, während im zweiten Falle keine Umsetzung erkennbar ist. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] **17.** (79.) 665—68. April 1947. Mittelasiat. Staatl. Univ., Labor. für physikal. Chem.) R. K. Müller. 400

B. P. Bering und **W. W. Sserpinski**, *Die Adsorption von Methylalkoholdämpfen an Bariumsulfat.* An $BaSO_4$ mit einer spezif. Oberfläche von ca. 10 qm/g werden Isothermen der Adsorption von *Methylalkoholdampf* in den Druckgebieten $h = p/p_s \cdot 10^n$ ($n = 0$ bis 4) aufgenommen. Bis $h = 0{,}3$ liegt monomol. Adsorption vor, dann bilden sich weitere Adsorptionsschichten aus, die zweite Mol.-Lage ist bei $h = 0{,}98$ erreicht, die dritte bei $h = 0{,}99$. Für die monomol. Adsorption gilt die (empir.) Gleichung $\pi = kT\Gamma + c\Gamma^3$ (Γ = Oberflächenkonz.), als Gleichung der Adsorptionsisotherme $\log(a/h) = A'a^2 + B = (A/s^2)a^2 + B$; ob dies aber als universelle Gleichung für eine Temp. oberhalb der doppelten krit. Temp. anzusehen ist, erscheint fraglich. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] **58.** 1061—64. 21/11. 1947. Moskau, Lomonossow-Univ. u. Inst. für physikal. Chem. der Akad. der Wiss.) R. K. Müller. 400

D_2. Präparative organische Chemie. Naturstoffe.

Marcel Tuot und **Marcelle Guyard**, *Der Mechanismus der Hydrierung aliphatischer methylierter Dienine mit konjugierten Bindungen.* Die katalyt. Hydrierung der Verbb. *4.7-Dipropyldecadien-(3.7)-in-(5)* (I), $C_{16}H_{26}$, *2.7-Dimethyl-3.6-diisopropyloctadien-(2.6)-in-(4)* (II), $C_{16}H_{26}$, *5.8-Dibutyldodecadien-(4.8)-in-(6)* (III), $C_{20}H_{34}$, *2.9-Dimethyl-4.7-diisobutyldecadien-(3.7)-in-(5)* (IV), $C_{20}H_{34}$, mit Platinschwarz oder Raney-Ni bei gewöhnlichem Druck ergibt bei I u. III Alkane, bei II u. IV Alkylene, die nicht unsymm. sein können. Es wird der folgende Hydrierungsmechanismus angenommen: 1. Teilhydrierung der Dreifachbindung u. Ausbldg. eines konjugierten Triens; 2. Anlagerung von H in 1.6-Stellung mit Ausbldg. eines konjugierten Diens-(1.3); 3. weitere Hydrierung des Diens-(1.3) zu einem symm. Alkylen u. 4. dessen Hydrierung zum Alkan. Im Falle des aus II entstehenden Alkylens wird ein Zustand der Elektronen vorausgesetzt, der dem einer Äthylenbindung zwischen zwei Kernen ähnelt, die unter n. Bedingungen nicht hydriert wird. (Weitere Mitteilungen vgl. Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] **14.** [1947.].) (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **225.** 809—11. 3/11. 1947.) Siegfried Schmidt. 450

Charles D. Hurd und **Leon L. Gershbein**, *Reaktionen von Mercaptanen mit Acryl- und Methacrylderivaten.* In Fortsetzung der Arbeit von Gershbein u. Hurd (C. **1948.** I. 445) über die Anlagerung von Schwefelwasserstoff an Acrylsäure-methylester, -nitril u. Crotonaldehyd in Ggw. eines bas. Katalysators wurden Mercaptane u. Thiophenole der gleichen Rk. unterworfen: $RSH + CH_2 = CH \cdot COOCH_3 \rightarrow R \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOCH_3$, wobei R Methyl, Isopropyl, Carbäthoxymethyl, Benzyl, Phenyl, tert.-Butyl u. 2-Oxyäthyl usw. bedeuten soll. Auch hier ist die Ggw. eines bas. Katalysators nötig. Beim 2-Mercaptoäthanol reagiert ausschließlich die Mercaptogruppe unter Bldg. von β-(2-Oxyäthylmercapto)-propionsäuremethylester mit einer Ausbeute von 97% in Ggw. von Benzyltrimethylammoniumhydroxyd als Katalysator. Eine wss. Lsg. des acrylsauren Na ist alkal. genug, um Benzylmercaptan in ausgezeichneter Ausbeute auch ohne bas. Katalysator unter Bldg. von 3-Benzylmercaptopropionsäure anzulagern. Acrolein u. Crotonaldehyd lagern ebenfalls Mercaptane, z. B. Methyl- u. Benzylmercaptan

unter Bldg. von 3-Methylmercaptopropanal bzw. 3-Benzylmercaptobutanal an. In fast quantitativer Ausbeute werden Alkylmercaptane oder Thiophenole an Acrylsäurenitril in Ggw. eines bas. Katalysators gemäß der Gleichung $RSH + CH_2 = CH \cdot CN \rightarrow R \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$ angelagert, wobei R Methyl, Äthyl, Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, Isopropyl, Carbäthoxymethyl, Benzyl, 2-Oxyäthyl, Phenyl, o-, m- u. p-Tolyl, 2-Benzoxazolyl, 2-Benzothiazolyl bedeuten kann. Benzylmercaptan, 2-Mercaptoäthanol u. Thiophenol bedürfen eines bas. Katalysators nicht. Bei der Anlagerung von Thiophenol an Acrylsäurenitril (I) wurde festgestellt, daß Anwesenheit von Benzoylperoxyd die Ausbeute von 93% auf 62—65% herabdrückt. Die Anwesenheit von Spuren HCl vermindert die Ausbeute um 70%, Mercuriacetat verhindert jede Rk., was bemerkenswert ist, weil Mercurisalze Thiolanlagerungen an Acrolein u. Acrylsäure beschleunigen. Eine Carboxylgruppe, wie in der Mercaptoessigsäure, verhindert die Anlagerung an I. Tert. Butanol reagiert nicht mit I u. Acrylsäuremethylester, dagegen gibt das Schwefelanaloge, 2-Methyl-2-propanthiol, in Ggw. eines bas. Katalysators in hoher Ausbeute β-tert.-Butylmercaptopropionitril u. β-tert.-Butylmercaptopropionsäuremethylester. Mit I kondensiert sich 2-Mercaptoäthanol (II) in 95%ig. Ausbeute bereits ohne Katalysator unter Bldg. von $HOCH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$; in Ggw. von Trimethylbenzylammoniumhydroxyd reagiert auch die Hydroxylgruppe, wobei $NC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$ in fast quantitativer Ausbeute entsteht, II dagegen reagiert bei 25° nicht mit einem 2. Mol. Acrylsäuremethylester. Erst beim Sieden entsteht zu 29% das Diprodukt. Größere Reaktionsfähigkeit als der Acrylester zeigt I auch gegenüber 2-Oxyäthylsulfid, $(HOCH_2 \cdot CH_2)_2S$. In Ggw. von Triton B (Trimethylbenzylammoniumhydroxyd) reagiert es im Sieden unter Bldg. des Mono- u. Diprodukts, während der Ester bei gleicher Bedingung keine Anlagerung zeigt. Mit Thioharnstoff bei 100° in Dioxan oder W. tritt keine Rk. ein. Die durch Anlagerung von Mercaptanen an I entstehenden Thioverbb. wurden mit H_2O_2 zu den entsprechenden Sulfonen oxydiert. Hydrolyse mit konz. H_2SO_4 bei 25° führt zu den Amiden, Kochen mit 70%ig. H_2SO_4 zu den entsprechenden Propionsäuren. — *β-substituierte Propionitrile* $RS \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$, aus Thiolverbb. RSH u. I im Überschuß in Ggw. eines bas. Katalysators (Na-Methylat oder Triton B). Temperaturerhöhung im allg. bis +45°. — $R = CH_3$, Kp.$_{15}$ 97° Ausbeute 91%. Zur Anwendung kam eine benzol. Methylmercaptanlösung. — $R = C_2H_5$, C_5H_9NS, Kp.$_{21}$ 108—109°, Ausbeute 83%. — $R = n\text{-}C_4H_9$, $C_7H_{13}NS$, Kp.$_{14}$ 126—127°, Ausbeute 96%. — $R = iso\text{-}C_4H_9$,, $C_7H_{13}NS$, Kp.$_{30}$ 132,5—133°, Ausbeute 85%, ohne Katalysator 1%. — $R = iso\text{-}C_3H_7$, $C_6H_{11}NS$, Kp.$_{12}$ 102,5°—103°, Ausbeute 95%, ohne Katalysator 1%. — $R = tert.\text{-}C_4H_9$, $C_7H_{13}NS$, Kp.$_{17}$ 113,5—114°, Ausbeute 95%. — $R = C_2H_5OOC \cdot CH_2$, $C_7H_{11}O_2NS$, Kp.$_{16}$ 169°, Ausbeute 89%, ohne Katalysator 1,8%. — $R = C_2H_5 \cdot CO \cdot CH_2$, Ausbeute 85%. — $R = C_6H_5 \cdot CH_2$, $C_{10}H_{11}NS$, Kp.$_2$ 152—153°. Mit u. ohne Katalysator Ausbeute 92%. — $R = C_6H_5$, C_9H_9NS, Kp.$_8$ 154°. Mit u. ohne Katalysator 97% bzw. 93%. — $R = o\text{-}CH_3 \cdot C_6H_4$, $C_{10}H_{11}NS$, Kp.$_{16}$ 177,5°, Ausbeute 81%. — $R = m\text{-}CH_3 \cdot C_6H_4$, $C_{10}H_{11}NS$, Kp.$_{18}$ 177,5°, Ausbeute 97%. — $R = p\text{-}CH_3 \cdot C_6H_4$, $C_{10}H_{11}NS$, Kp.$_{17}$ 178,5°, Ausbeute 95%. — $R = C_6H_4\text{-}N{=}C$ (O), $C_{10}H_8ON_2S$, Krystalle aus Bzl., F. 173—173,5°, Ausbeute 88%. — $R = C_6H_4\text{-}N{=}C$ (S), $C_{10}H_8N_2S_2$, F. 167°, Ausbeute 87%. — *β-(2-Oxyäthylmercapto)-propionitril*, C_5H_9ONS, aus 2-Mercaptoäthanol u. I im Überschuß u. Na-Methylat bei gewöhnlicher Temp. über 12 Stdn. oder $2^1/_2$ Stdn. bei 90°, Kp.$_8$ 163,5 bis 164,5°; mischbar mit Aceton oder A., wenig mischbar mit Äther. Ohne Katalysator Ausbeute 91%. — *4-Oxa-7-thiadecandinitril*, $C_8H_{12}ON_2S$, aus II u. I in Ggw. von Triton B als Katalysator bei 25° über 12 Stdn., Kp.$_3$ 208°. Wenig mischbar mit W., Ae. oder A., mischbar mit Aceton oder Bzl., Ausbeute 93,6%. Bei Ggw. von alkoh. Natronlauge Ausbeute 98,3%. — *3-Methylmercaptopropanal*, aus β-Methylmercaptopropionitril durch Rk. mit Stannochlorid u. HCl in Ae. nach Williams (Org. Syntheses 23. [1943.] 63), Kp.$_{40}$ 90—105°, Ausbeute 5%; *2.4-Dinitrophenylhydrazon*, $C_{10}H_{12}O_4N_4S$, aus A., F. 118,5—119,5°, oder aus Methylmercaptan u. Acrolein in Bzl. in Ggw. von Na-Methylat 9 Stdn. bei 25°, 90 Min. bei 55—60°, Ausbeute 31%, Kp.$_{24}$ 75—83°. — *Aromat. β-Sulfonpropionitrile, -carbonamide u. -carbonsäuren,* $Ar \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$, $-CONH_2$ *u.* $-COOH$. *Nitril,* $Ar = p\text{-}CH_3 \cdot C_6H_4$, durch Oxydation des entsprechenden Sulfids in Eisessig mit 30%ig. H_2O_2 5 Stdn. bei 90° nach abklingender Reaktion. Aus wss. A., F. 93—94°, Ausbeute 85%. In sehr geringer Menge das Amid, aus sd. W., F. 165—168°. *Amid,* aus dem Nitril in konz. H_2SO_4 bei gewöhnlicher Temp. über 19 Stdn., Nadeln aus sd. W., F. 177—177,5°, Ausbeute 97%. *Carbonsäure,* aus dem Nitril in sd. 70%ig. H_2SO_4 über 35 Min., aus W. Krystalle, F. 112,5 bis

113,5°. In gleicher Weise: *Ar* = C_6H_5: *Nitril*, F. 95,5—96°; *Amid*, F. 126,5°; *Carbonsäure*, F. 125,5—126°. — *Ar* = $C_6H_5 \cdot CH_2$: *Nitril*, F. 117—117,5°; *Amid*, F. 190—191°; *Carbonsäure*, F. 174,5—176°. — *Ar* = *o*-$CH_3 \cdot C_6H_4$: *Nitril*, F. 72°; *Amid*, F. 162—162,5°. — *Ar* = *m*-$CH_3 \cdot C_6H_4$: *Nitril*, F. 50,5—51°; *Amid*, F. 134,5°; *Carbonsäure*, F. 95—95,5°. — *β-substituierte Propionsäureester*, $R \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOCH_3$, *aus Thiolverbb. RSH u. Acrylsäuremethylester im Überschuß* in Ggw. eines bas. Katalysators. *R* = CH_3, $Kp._{15}$ 80,5°, Ausbeute 86%. Zur Anwendung kam eine benzol. Methylmercaptanlösung. *R* = *iso*-C_3H_7, $C_7H_{14}O_2S$, $Kp._{13}$ 94°, Ausbeute 97%, ohne Katalysator 5%. — *R* = *tert.-Butyl*, $C_8H_{16}O_2S$, $Kp._{17}$ 102°, Ausbeute 96%. — *R* = $HO \cdot CH_2 \cdot CH_2$, $C_6H_{12}O_3S$, $Kp._9$ 138,5°, Ausbeute 60% mit Methylat als Katalysator; Ausbeute 89% mit Triton B; *Benzoat*, $C_{13}H_{16}O_4S$, mit Benzoylchlorid u. Pyridin bei 100°, $Kp._{4,5}$ 200,5°. — *R* = $C_2H_5OOC \cdot CH_2$, $C_6H_{14}O_4S$, $Kp._8$ 142°, Ausbeute 96%. — *R* = *Benzyl*, $C_{11}H_{14}O_2S$, $Kp._{14}$ 173°, Ausbeute 91%. — *R* = *Phenyl*, $C_{10}H_{12}O_2S$, $Kp._{12}$ 153,5°, Ausbeute 96%. — *1-Carbomethoxy-3-thia-6-oxa-8-cyanoctan*, $C_9H_{15}O_3NS$, aus β-Oxyäthylmercaptopropionsäuremethylester u. I in Ggw. von Triton B bei 90° über 24 Stdn., $Kp._2$ 178,5 bis 180°, Ausbeute 29%. — *β-substituierte Isobuttersäureester*, $R \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)COOCH_3$, *aus Thiolverbb. RSH u. Methacrylsäuremethylester im Überschuß* in Ggw. eines bas. Katalysators über 16 Stdn.; *R* = CH_3, $C_6H_{12}O_2S$, $Kp._{12}$ 79°, Ausbeute 62% mit Methylmercaptan in Benzol. — *R* = *iso*-C_3H_7, $C_8H_{16}O_2S$, $Kp._{10}$ 91°, Ausbeute 98%, ohne Katalysator 0,7%. — *R* = $C_2H_5OOC \cdot CH_2$, $C_6H_{16}O_4S$, $Kp._7$ 139°, Ausbeute 96%. — *R* = $C_6H_5 \cdot CH_2$, $C_{12}H_{16}O_2S$, $Kp._{13}$ 169,5°, Ausbeute 96%. — *R* = C_6H_5, $Kp._{13}$ 154°, Ausbeute 97%. *Sulfonpropion- u. isobuttersäureester* durch Oxydation der Mercaptoverbb. mit H_2O_2 in Eisessig bei 25° über 4 Tage, Ausbeuten zwischen 88 u. 95%. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOCH_3$, $C_{11}H_{14}O_4S$, F. 104° aus wss. Alkohol. — $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOCH_3$, $C_{10}H_{12}O_4S$, F. 71,5—72,5°, Nadeln. — $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot COOCH_3$, $C_{12}H_{16}O_4S$, F. 50—50,5°. — $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot COOCH_3$, $C_{11}H_{14}O_4S$, F. 57°, Nadeln. — *β-Methylmercaptopropionylchlorid*, C_4H_7OCIS, aus β-Methylmercaptopropionsäure ($Kp._{14}$ 129,5—130°, durch Verseifen des Esters mit 20%ig. Natronlauge bei 100°) u. Thionylchlorid, $Kp._{34}$ 98—101°, Ausbeute 85%. — *β-Benzylmercaptopropionsäure*, aus Benzylmercaptan u. acrylsaurem Na in W. bei 90°, F. 81 bis 81,5°. — *3-Benzylmercaptobutanal*, $C_{11}H_{14}OS$, aus Crotonaldehyd u. Benzylmercaptan in Ggw. von Na-Methylat bei 25° über 16 Stdn., $Kp._{20}$ 171—172°, Ausbeute 26%; 69% Benzylmercaptan wiedergewonnen; *Semicarbazon*, $C_{12}H_{17}ON_3S$, aus wss. A., F. 109,5—110,5°. — $HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$, $C_7H_{13}O_2NS$, aus I u. 2-Oxyäthylsulfid in Ggw. von Triton B nach heftiger Rk., $Kp._{6,5}$ 198°. Reagiert mit Acetylchlorid. Mischbar mit A., Aceton, Bzl., W., wenig mischbar mit Äther. In gleicher Weise ($NC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2 \cdot S$, $C_{10}H_{16}O_2N_2S$, $Kp._6$ 245—246°. Unlösl. in W., mischbar mit Aceton, Bzl. u. A., wenig mischbar mit Äther. (J. Amer. chem. Soc. **69**. 2328—35. Okt. 1947. Evanston, Ill., Nordwest-Univ.) Pöhls. 850

Joseph C. Shivers, Marcus L. Dillon und **Charles R. Hauser**, *Acylierungen von Estern mit Estern zu β-Ketosäureestern unter Verwendung von Natriumamid*. 37. Mitt. *über Kondensationen*. (36. vgl. Swamer u. Hauser, J. Amer. chem. Soc. **68**. [1946.] 2647.) Für die Darst. von β-Ketosäureestern durch Esterkondensation, die im allg. mit Alkoholat beschrieben ist, wird für eine Reihe von Beispielen $NaNH_2$ verwendet (vgl. auch Levine, Conroy, Adams u. Hauser, C. **1947**. 328). Die Anwendung von $NaNH_2$ ist auf die Fälle beschränkt, in denen der Ester nicht in das Amid übergeführt wird. Auf Grund der kürzlich mitgeteilten Unterss. über den Einfl. der Struktur der Ester auf das Verhältnis von Esteranion zu Amid (vgl. Hauser, Levine u. Kibler, C. **1946**. I. 1701) war es möglich, den Umfang der Esterkondensationsmöglichkeiten erheblich zu erweitern. — 0,3 Mol $NaNH_2$ in fl. NH_3 mit 0,33 Mol des Esters in Ae. umgesetzt, NH_3 durch Ae. ersetzt u. Mischung 90 Min. rückfließend gekocht; nach Zers. mit Eis + Essigsäure aus der äther. Lsg. 23% *Acetessigester* bei Verwendung von Essigester, $Kp._{80}$ 109°. Unter Verwendung der entsprechenden Ester wurden in gleicher Weise erhalten: 61% *Acetessigsäure-n-propylester*, $Kp._{11}$ 79—80°; 57% *Acetessigsäure-isopropylester*, $Kp._{15}$ 74—77°; 40% *Acetessigsäure-n-butylester*, $Kp._{11}$ 90—93°, neben 25% Ausgangsprod.; 40% *Acetessigsäureamylester*, $Kp._{15}$ 107—108°; 49% *Acetessigsäure-2-äthylbutylester*, $C_{10}H_{18}O_3$, $Kp._{40}$ 142—143°; 52% *Acetessigsäurebenzylester*, $C_{11}H_{12}O_3$, $Kp._{16}$ 162—164°, *Cu-Salz*, F. 158—159°; 58% *Acetessigsäurephenyläthylester*, $Kp._{10}$ 149—152°; 82% *α.γ-Diphenylacetessigsäureäthylester*, aus Phenylessigsäureäthylester, F. 77—78°; 31% *α-Propionylpropionsäureäthylester*, $Kp._{12}$ 88—90°, neben *Propionamid* (I); 5% *α-Propionylpropionsäure-n-butylester*, $Kp._{15}$ 111—112°, neben I; 31% *α-Butyrylbuttersäureäthylester*, $Kp._{12}$ 102—105°, neben 23% Ausgangsprodukt. Isovaleriansäureäthylester lieferte analog Isovaleriansäureamid neben 15% Ausgangs-

produkt. Die Kondensationen können nach $2\,CH_3COOR + 2\,NaNH_2 \rightarrow 2\,NH_3 + RONa + (CH_3CO{\cdot}CH{\cdot}COOR)Na$ formuliert werden. — Zur Mischkondensation werden 0,4 Mol des zu acylierenden Esters in Ae. mit 0,42 Mol $NaNH_2$ in 500 ccm fl. NH_3 vereinigt, 0,2 Mol des Acylierungsesters u. Ae. nachgegeben, das NH_3 durch Ae. ersetzt u. 2 Stdn. rückfließend gekocht. Im Falle der Acylierung von *Phenylessigsäureäthylester* (II) wurde das NH_3 vor der Zugabe des Acylierungsesters durch Ae. ersetzt. Die Reaktionsmischung lieferte nach der Zers. mit Eis u. Essigsäure 51% *α-Phenylacetessigsäureäthylester*, $C_{12}H_{14}O_3$, Kp.$_{12}$ 140—144°, aus II mit Phenolacetat, $FeCl_3$-Rk. tiefviolett; hieraus durch Ketonspaltung in Eisessig mit verd. H_2SO_4 56% *Methylbenzylketon*, Kp.$_{13}$ 97—100°, über die Bisulfitverb. gereinigt Kp.$_{12}$ 94—95°. In analoger Weise: 55% *α-Phenylpropionylessigsäureäthylester*., $C_{13}H_{16}O_3$, aus II mit Propionsäurephenylester, Kp.$_{18}$ 158—162°, $FeCl_3$-Rk. tiefviolett; hieraus 69% *Äthylbenzylketon*, Kp.$_{16}$ 112—115°. 61% *α-Phenylbenzoylessigsäureäthylester*, $C_{17}H_{16}O_3$, aus II u. Benzoesäurephenylester (III), F. 87—88°, zeigt keine $FeCl_3$-Rk.; hieraus 87% *Benzylphenylketon*, aus 95%ig. A., F. 57—59°. 60% *Benzoylessigsäureisopropylester*, $C_{12}H_{14}O_3$, aus Essigsäureisopropylester (IV) u. III, Kp.$_{15}$ 158—158,5°, $FeCl_3$-Rk. rot; hieraus 85% *Methylphenylketon* (V), Kp.$_{20}$ 95—96°. 32% *α-Benzoylessigsäure-n-butylester*, $C_{13}H_{16}O_3$, aus n-Butylacetat u. III, Kp.$_{11}$ 169—170°, $FeCl_3$-Rk. tiefrot; hieraus 71% V. 32% *α-Benzoylpropionsäureisopropylester*, $C_{13}H_{16}O_3$, aus Propionsäureisopropylester (VI) u. III, Kp.$_{10}$ 151—155°, $FeCl_3$-Rk. bernsteinfarben; hieraus 82% *Äthylphenylketon* (VII), Kp.$_{21}$ 107—108°. *α-Benzoylpropionsäure-tert.-butylester*, $C_{14}H_{18}O_3$, aus Propionsäure-tert.-butylester (VIII) u. III, Kp.$_{10}$ 151—155°, $FeCl_3$-Rk. violett; hieraus 72% VII. 64% *Pyridin-3-carbonylessigsäureisopropylester*, $C_{11}H_{13}O_3N$, aus IV u. Nicotinsäureäthylester (IX), Kp.$_1$ 130—133°, $FeCl_3$-Rk. tiefrot; hieraus 75% *Pyridylmethylketon*, Kp.$_5$ 85 bis 88°, *Phenylhydrazon*, F. 138°. 36% *Pyridin-3-carbonylpropionsäureisopropylester*, $C_{12}H_{15}O_3N$, aus VI u. IX, Kp.$_3$ 134—136°, $FeCl_3$-Rk. rot; hieraus 34% *3-Pyridyläthylketon* (X), Kp.$_5$ 96°, *Phenylhydrazon*, F. 144°. 54% *α-Pyridin-3-carbonylpropionsäure-tert.-butylester*, $C_{13}H_{17}O_3N$, aus VIII u. IX, Kp.$_{1\cdot5}$ 120—124°, Kp.$_2$ 128°, $FeCl_3$-Rk. violett; hieraus 60% X. 58% *α-Pyridin-3-carbonyl-n-buttersäure-tert.-butylester*, $C_{14}H_{19}O_3N$, aus n-Buttersäure-tert.-butylester u. IX, Kp.$_{1,5}$ 132°, $FeCl_3$-Rk. hellviolett; hieraus 48% *3-Pyridyl-n-propylketon*, Kp.$_6$ 107—111°, *Phenylhydrazon*, F. 180°. 33% *α-Pyridin-3-carbonylbernsteinsäureäthylester*, $C_{14}H_{17}O_5N$, aus Bernsteinsäureäthylester u. IX, Kp.$_3$ 186—189°, Kp.$_1$ 168°, $FeCl_3$-Rk. hellrot, neben 15% *Cyclohexandion-1.4-dicarbonsäureäthylester-2.5*, F. 124°. 8% *α-Pyridin-3-carbonylglutarsäureäthylester*, $C_{15}H_{19}O_5N$, aus Glutarsäureäthylester u. IX, Kp.$_5$ 202—204°, $FeCl_3$-Rk. bernsteinfarben. *2-Phenylchinolin-4-carbonylessigsäureisopropylester*, aus IV u. 2-Phenylcinchoninsäureäthylester, hieraus 57% *2-Phenyl-4-acetylchinolin*, F. 76—77°. (J. Amer. chem. Soc. **69**. 119—123. Jan. 1947. Durham, N. C., Duke Univ., Dep. of Chem.)

Gold. 870

René Tiollais, *Über einige neue Aldimine.* Durch Rkk. zwischen prim. Aminen u. Aldehyden konnte bei Ausschluß von W. eine Serie noch nicht beschriebener Aldimine dargestellt werden. Aus gesätt. Aldehyden u. gesätt. acycl. Aminen wurden gewonnen: $CH_3{\cdot}CH:N{\cdot}CH(CH_3)_2$, Kp.$_{754}$ 58—59°; $D.^0_4 = 0{,}7375$; $n_D = 1{,}3963$. — $CH_3{\cdot}CH:N{\cdot}(CH_2)_3{\cdot}CH_3$, Kp.$_{747}$ 102°; $D.^0_4 = 0{,}7712$; $n_D = 1{,}4162$. — $C_2H_5{\cdot}CH:N{\cdot}CH(CH_3){\cdot}C_2H_5$, Kp.$_{770}$ 111°; $D.^0_4 = 0{,}7622$; $n_D = 1{,}4098$. — $C_3H_7{\cdot}CH:N{\cdot}CH(CH_3)_2$, Kp.$_{770}$ 112°; $D.^0_4 = 0{,}7569$; $n_D = 1{,}4070$. — $(CH_3)_2{\cdot}CH{\cdot}CH:N{\cdot}CH(CH_3)_2$, Kp.$_{760}$ 100°; $D.^0_4 = 0{,}7466$; $n_D = 1{,}4064$. — $C_2H_5{\cdot}CH:N{\cdot}(CH_2)_2{\cdot}CH(CH_3)_2$, Kp.$_{769}$ 143°; $D.^0_4 = 0{,}7841$; $n_D = 1{,}4265$. — $(CH_3)_2CH{\cdot}CH:N{\cdot}CH(CH_3){\cdot}C_2H_5$, Kp.$_{772}$ 124—125°; $D.^0_4 = 0{,}7602$; $n_D = 1{,}4102$. — $CH_3{\cdot}(CH_2)_5{\cdot}CH:N{\cdot}CH_3$, Kp.$_{772}$ 160°; $D.^0_4 = 0{,}7938$; $n_D = 1{,}4324$. — $C_3H_7{\cdot}CH:N{\cdot}(CH_2)_2{\cdot}CH(CH_3)_2$, Kp.$_{772}$ 166°; $D.^0_4 = 0{,}7867$; $n_D = 1{,}4297$. — $CH_3{\cdot}(CH_2)_5{\cdot}CH:N{\cdot}C_2H_5$, Kp.$_{770}$ 175°; $D.^0_4 = 0{,}7891$; $n_D = 1{,}4316$. — $CH_3{\cdot}(CH_2)_6{\cdot}CH:N{\cdot}C_2H_5$, Kp.$_{21}$ 89°; $D.^0_4 = 0{,}7977$; $n_D = 1{,}4317$. — $CH_3{\cdot}(CH_2)_7{\cdot}CH:N{\cdot}CH_3$, Kp.$_{22}$ 94°; $D.^0_4 = 0{,}8080$; $n_D = 1{,}4397$. — $CH_3{\cdot}(CH_2)_8{\cdot}CH:N{\cdot}CH_3$, Kp.$_{14}$ 103°; $D.^0_4 = 0{,}8116$; $n_D = 1{,}4412$. — $CH_3{\cdot}(CH_2)_8{\cdot}CH(CH_3){\cdot}CH:N{\cdot}CH_3$, Kp.$_{14}$ 122°; $D.^0_4 = 0{,}8145$; $n_D = 1{,}4448$. — Aus gesätt. Aldehyden u. Allylamin bzw. ungesätt. Aldehyden u. gesätt. Aminen: $C_3H_7{\cdot}CH:N{\cdot}CH_2{\cdot}CH:CH_2$, Kp.$_{773}$ 128°; $D.^0_4 = 0{,}7968$; $n_D = 1{,}4352$. — $(CH_3)_2CH{\cdot}CH:N{\cdot}CH_2CH:CH_2$, Kp.$_{767}$ 117°; $D.^0_4 = 0{,}7880$; $n_D = 1{,}4327$. — $CH_3{\cdot}(CH_2)_5{\cdot}CH:N{\cdot}CH_2{\cdot}CH:CH_2$, Kp.$_{20}$ 86°; $D.^0_4 = 0{,}8144$; $n_D = 1{,}4444$. — $CH_3{\cdot}CH:CH{\cdot}CH:N{\cdot}(CH_2)_2CH_3$, Kp.$_{760}$ 137—138°; $D.^0_4 = 0{,}8007$; $n_D = 1{,}4653$. — $CH_3{\cdot}CH:CH{\cdot}CH:N{\cdot}CH(CH_3)_2$, Kp.$_{775}$ 128°; $D.^0_4 = 0{,}7837$; $n_D = 1{,}4512$. — Aus gesätt. Aldehyden u. Cyclohexylamin: $CH_3{\cdot}CH:N{\cdot}C_6H_{11}$, Kp.$_{18}$ 54°; $D.^0_4 = 0{,}8716$; $n_D = 1{,}4647$. — $(CH_3)_2CH{\cdot}CH:N{\cdot}C_6H_{11}$, Kp.$_{26}$ 82°; $D.^0_4 = 0{,}8516$; $n_D = 1{,}4592$. — Aus gesätt. Aldehyden u. Benzylamin: $CH_3{\cdot}(CH_2)_2{\cdot}CH:N{\cdot}CH_2{\cdot}C_6H_5$, Kp.$_{15}$ 115°; $D.^0_4 = 0{,}9382$; $n_D = 1{,}5202$. — $(CH_3)_2CH{\cdot}CH:N{\cdot}CH_2C_6H_5$, Kp.$_{15}$ 105°; $D.^0_4 = 0{,}9288$; $n_D = 1{,}5160$. — Eine weitere Tabelle gibt noch

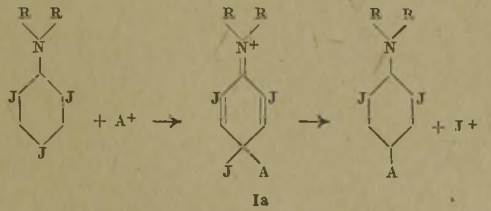
die Werte für die Mol.-Refr. mit Berücksichtigung der Inkremente nach Eisenlohr ohne den Wert der Doppelbindung C=N u. schließlich den Wert für diese an. Für die Aldimine der Serie I ergeben sich folgende Gesetze: Beim Übergang zum nächsthöheren Homologen steigt der Kp. um 25°; Isomere mit gerader Kette u. solche, die in gleicher Weise verzweigt sind, haben etwa den gleichen Kp.; Aldimine mit einer einzigen Verzweigung haben einen um etwa 12° niedrigeren Kp. gegenüber dem unverzweigten Isomeren; bei 2 Verzweigungen erniedrigt sich derselbe um 25°. Die Zunahme der D. geht der Zunahme des Mol.-Gew. parallel, die DD. der Isomeren mit verzweigter Kette sind niedriger als die der Isomeren mit gerader Kette. Bei den aus Benzylamin u. Cyclohexylamin abgeleiteten Aldiminen steigt der Kp. mit zunehmendem Mol.-Gew.; im Gegensatz zu den acycl. Aldiminen nimmt aber die D. mit zunehmendem Mol.-Gew. ab. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **224**. 1116—18. 14/4. 1947.)

Kalix. 930

A. A. Balandin und **G. M. Marukjan**, *Über die Gewinnung polymerisierender Stoffe durch Dehydrierung fettaromatischer Kohlenwasserstoffe und über die bei diesen Reaktionen zu beobachtenden Gesetzmäßigkeiten.* Vff. beziehen sich auf die Ergebnisse früherer Arbeiten (Balandin u. Mitarbeiter, C. **1941**. II. 2495; **1943**. I. 2084 u. a.). Da die Versuchsbedingungen nicht immer gleich waren, werden die Ausbeuten beim gleichen Katalysator $Cu–Cr_2O_3$ bei 625° u. gleicher Durchleitungsgeschwindigkeit der KW-stoffe neu ermittelt u. die Reaktionsgeschwindigkeiten für verschiedene KW-stoffe verglichen. Ferner werden *Tetralin*, das hauptsächlich Naphthalin u. wenig ungesätt. KW-stoffe gibt, u. *p-Diisopropylbenzol* der Rk. unterworfen. Das aus $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$ erhaltene sek. *Butenylbenzol* ist ein Gemenge von viel $C_6H_5 \cdot C(:CH_2) \cdot C_2H_5$ u. wenig $C_6H_5 \cdot C(CH_3):CH \cdot CH_3$. Ozonisierung u. Zerlegung des erhaltenen Prod. durch 10%ig. H_2O_2 gab ein als *Semicarbazon*, $(C_6H_5)(C_2H_5)C:NNHCONH_2$, isoliertes Keton, F. 180°. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR]. [N. S.] **55**. 127—30. 11/1. 1947. Inst. für organ. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

R. Knobloch. 1010

Reuben B. Sandin und **Jack R. L. Williams**, *Sterische Hinderung der Resonanz. Die Reaktionsfähigkeit von einigen halogenierten primären und tertiären aromatischen Aminen.* Vff. verglichen die Beweglichkeit der Jodatome in *p-Jodanilin*, *p-Joddimethylanilin*, *2.4.6-Trijodanilin* (II) u. *2.4.6-Trijoddimethylanilin* (I) durch Best. des gegen H ausgetauschten J bei der Red. der Verbb. mit $SnCl_2$–HCl in Eisessig, des gegen Br ausgetauschten J bei der Behandlung mit Br_2 in Eisessig u. durch Vgl. der bei der Rk. mit HNO_2 entstehenden Produkte. I zeigt bei allen diesen Rkk. eine stark verringerte Reaktionsfähigkeit. Dies bestätigt die Annahme, daß durch o-ständige Reste die Coplanarität der NR_2-Gruppe (bei größerem R) mit dem Benzolkern verhindert wird u. so die Resonanzfähigkeit des Syst. stark gehemmt ist. Damit ist auch bei den durchgeführten Rkk. die Tendenz zur Bldg. des Zwischenprod. **Ia** ($A^+ = H^+$, Br^+ oder NO^+) verringert. Auch den Abfall der FF. von II zu I führen Vff. auf diese Resonanzhinderung zurück. Bei nicht gehinderter Resonanz (bei II) zeigen nach Unterss. der Vff. o-ständige J-Atome größere Beweglichkeit als p-ständige. — *2.4.6-Trijoddimethylanilin* (I), $C_8H_8NJ_3$, aus II mit Formalin u. Ameisensäure beim 2std. Kochen am Rückfluß u. Eingießen in W., wenig flüchtig mit Wasserdampf, gelbe Nadeln aus Essigsäure, F. 69—70°. — *N-Nitroso-N-methyl-2.4.6-trijodanilin*, fast quantitativ aus I u. HNO_2, gelbe Krystalle aus A., F. 123—124°. (J. Amer. chem. Soc. **69**. 2747—49. Nov. 1947. Edmonton, Canada, Univ.)



Ia

Kresse. 1210

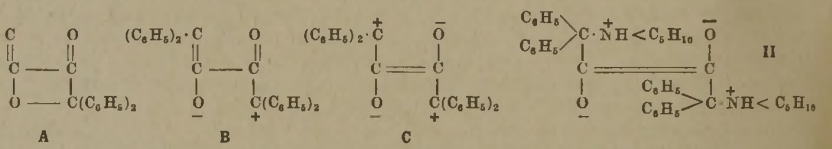
Michel Backes, *Einige Reaktionen der Peptidgruppe.* Da am N monosubstituierte Amide nur die Peptidgruppe als einzig reaktionsfähige Gruppe besitzen, wurden sie zur Unters. des Reaktionsmechanismus der letzteren benutzt. Es wurde hierbei gefunden, daß sich *N-Äthylacetamid* bei 60° in Ggw. von $POCl_3$ mit Anilin zu *N-Phenyl-N-äthylacetamid*, F. 51°, unter Abgabe von NH_3 kondensiert, während bei *N-Isopropylisobutyramid* in Ggw. von $POCl_3$ bei 60—70° *N-Phenyl-N-isopropylisobutyramidin*, F. 68—68,5°, in einer Ausbeute von 48% entsteht. N-Isopropylisobutyramid reagiert also mit Anilin an der CO-Gruppe unter Abspaltung von W. u. verhält sich damit gegen Anilin wie nichtsubstituierte Amide gemäß den Befunden von Drosdow u. Bechli (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] **14**. (76.) [1944.] 472). Das verschied.

Verh. der monosubstituierten Amide wird durch Enolisation erklärt. *Glycylglycin* konnte unter den verschiedensten Reaktionsbedingungen nicht zur Kondensation mit Anilin gebracht werden, auch nicht in Ggw. von POJ_3, das eine Kondensation von N-Isopropylisobutyramid mit Anilin in einer Ausbeute von 12% *N-Phenyl-N-isopropyl-isobutyramidin* herbeiführt. Es wurde ferner versucht, durch Einw. von *3-Brompropyl-amin-HBr* auf N-Isopropylisobutyramid sowohl die NH- als auch die CO-Gruppe gleichzeitig zur Rk. zu bringen, es konnte jedoch unter den verschiedensten Reaktionsbedingungen keine Kondensation erzielt werden. (Vgl. auch C. **1948.** II. 952.) (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **224.** 1667—69. 9/6. 1947.) Kalix. 1270

A. T. Blomquist und **R. D. Spencer,** *Eine neue Methode zur Synthese von vielgliedrigen Kohlenstoffringen.* Durch Dimerisierung von bifunktionalen Ketenen $O=C=CH-(CH_2)_n-CH=C=O$ sollten cycl. Ketone entstehen, die vielgliedrige Kohlenstoffringe enthalten. Als Beispiel führten Vff. die Synth. von *Cyclooctadecan-1.10-dion* (I) aus Sebacylchlorid durch dessen Überführung in das entsprechende Diketen mit Triäthylamin u. Dimerisierung dieser Verb. mit alkoh. KOH durch. Das nebenher durch innermol. Rk. entstandene *Cyclononanon* konnte nur am Geruch erkannt werden. — I, F. 95—96°; *Disemicarbazon,* F. 225—227° (Zers., korr.), *Dioxim,* F. 163—165° (Zers.). (J. Amer. chem. Soc. 69. 472—73. Febr. 1947. Ithaka, N. Y., Cornell Univ.)
Kresse. 1860

Maurice Nortz, *Über die o-Cyclohexylphenoxyessigsäure und einige Mineralsalze.* Die Synth. der *o-Cyclohexylphenoxyessigsäure* (I) wurde analog der Synth. des p-Isomeren nach Bodroux u. Chatenet (vgl. C. **1940.** II. 337) durch Einw. von Alkalimonochloracetat auf K-o-Cyclohexylphenolat ausgeführt. Krystalle aus Bzl., F. 123 bis 124°, Ausbeute 71,5%. Von I werden das Na-, Ba-, Ag-, Cu- u. Ni-Salz dargestellt. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **224.** 1437—39. 19/5. 1947.) Kal x. 1940

Alexander Schönberg und **Aly Sina,** *Die Konstitution des dimeren tiefviolett gefärbten Diphenylketens.* Für die von W. u. H. Langenbeek (Ber. dtsch. chem. Ges. **61.** [1928.] 938) beim Erhitzen der Benzilsäure in Ggw. geringer Mengen Natriumcarbonat oder Kaliumbenzilat aufgefundene tiefviolett gefärbte, kryst. Verb. $C_{28}H_{20}O_2$ (I) werden die Formeln **A, B, C** in Vorschlag gebracht. Danach ist das dimere Diphenylketen als ein *Carbeniumenolat* aufzufassen, in dem die positive Ladung am C-Atom sitzt. Diese Strukturformel erklärt zwanglos die Rk. von I mit Piperidin. Wird I in Piperidin ein-



A B C II

getragen, so entsteht nach einiger Zeit eine farblose Lsg., aus der sich farblose Krystalle abscheiden, die beim Erwärmen, wie Ammoniumsalze, wieder in ihre Komponenten zerfallen u. das tiefgefärbte I zurückbilden. Für dieses Salz wird die Formel II vorgeschlagen. Die Farblosigkeit bei der Bldg. des Salzes II findet ihre Erklärung dadurch, daß der Chromophor, das positiv geladene C-Atom, verschwindet. Ein analoges Verh. zeigt das Spirodinaphthapyran (Dilthey u. Wizinger, Ber. dtsch. chem. Ges. **59.** [1926.] 1856).

Versuche: II, $C_{38}H_{42}O_2N_2$, aus I in Piperidin (3 Tage bei gewöhnlicher Temperatur). Die rote Farbe verschwindet. Überschuß an Piperidin wird alsdann im Vakuum entfernt, farblose Krystalle mit Ligroin gewaschen, F. 212° (Zers.), schwer lösl. in heißem Ligroin, Bzl., kaltem A., unlösl. in W. u. kalter verd. HCl. Wird II in einem Zimtsäureäthylesterbad erhitzt, so tritt Spaltung ein unter Bldg. von Piperidin (Pikrat aus A., F. 145°) u. I (aus Äthylacetat, F. 168°). — Bestrahlung durch Sonnenlicht in trockenem thiophenfreiem Bzl. bewirkt keine Veränderung. (J. chem. Soc. [London] **1947.** 175—76. Febr. Kairo, Abbazia, Fuad I. Univ.) Pöhls. 2260

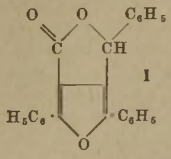
H. E. Fierz-David, L. Blangey und **W. v. Krannichfeldt,** *Über die katalytische Herstellung von 1.4-Naphthochinon aus Naphthalin.* Vff. haben *Naphthalin* in der Gasphase mit Luft bei Ggw. verschied. Katalysatoren oxydiert mit dem Ziel, ein techn. brauchbares Verf. zur Darst. von *1.4-Naphthochinon* (I) zu finden. Die günstigsten Ausbeuten an I (15%) gaben die Verwendung eines mit Na_2SO_4 (2 Teile) stabilisierten V_2O_5 (1 Teil) -Katalysators, eine Reaktionstemp. von 425° u. ein Naphthalin–Luft-Verhältnis von 1: 40. Bei Änderung der Bedingungen u. Anwendung anderer Katalysatoren entsteht nur sehr wenig I neben dem immer als Hauptprod. auftretenden *Phthalsäureanhydrid.* — App. u. Auswertung der Versuchsreihen werden genau beschrieben. (Helv. chim. Acta **30.** 237—65. 1/2. 1947. ETH Zürich.) Kresse. 2700

Herbert H. Hodgson und **John Habeshaw**, *Einige 1.1'- und 2.2'-Dinaphthylderivate und eine neue Synthese von 3.3'-Dinitro-1.1'-dinaphthyl. 3.3'-Dinitro-4.4'-diacetamido-1.1'-dinaphthyl* (I), $C_{24}H_{18}O_6N_4$, aus 4.4'-Diacetamido-1.1'-dinaphthyl durch Nitrierung bei höchstens 15°, gelbe Mikrokrystalle aus Nitrobenzol u. Eisessig, F. 342—343°. *3.3'-Dinitro-4.4'-diamino-1.1'-dinaphthyl* (II), $C_{20}H_{14}O_4N_4$, aus vorigem durch Hydrolyse in sd. äthanol. H_2SO_4-Lsg., glänzende gelbe Mikroplättchen aus Nitrobenzol u. Eisessig, F. 338—339°. *3.3'-Dinitro-1.1'-dinaphthyl*, $C_{20}H_{12}O_4N_2$, durch Diazotierung des vorigen in H_2SO_4, Ersatz der Diazogruppe durch H mittels A. in über 80%ig. Ausbeute, goldgelbe Plättchen aus Nitrobenzol u. Eisessig, F. 280—281°. — *3.3'-Diamino-1.1'-dinaphthyl*, $C_{20}H_{16}N_2$, aus vorigem durch Red. mit Zn-Staub in HCl-Lsg., Plättchen aus Bzl., F. 269 bis 270°. Mit dieser Darstellungsreihe wurde bewiesen, daß obige Nitrierung in 3.3'-Stellung stattfand. — *3.3'-Dinitro-4.4'-dioxy-1.1'-dinaphthyl*, $C_{20}H_{12}O_6N_2$, gelbe Mikroplättchen aus Eisessig, F. 319—320°, aus II durch Kochen mit 20%ig. wss. NaOH über das *Di-Natriumsalz*, $C_{20}H_{10}O_6N_2Na_2$, in heißem W. gut lösl., rotbraune Krystalle. — *3.3'-Diamino-4.4'-diacetamido-1.1'-dinaphthyl*, $C_{24}H_{22}O_2N_4$, fast unlösl. in Bzl., Xylol u. A., Mikrokrystalle aus Eisessig, Verkohlung bei 390°, aus I durch Red. mit Zn-Staub in Eisessig, isoliert über das *Dihydrochlorid*, $C_{24}H_{22}O_2N_4 \cdot 2HCl$, federartige Nadeln aus W., unschmelzbar. — Während die Acetylierung von 1.1'-Diamino-2.2'-dinaphthyl bei höherer Temp. zu 1.2.7.8-Dibenzocarbazol führte, wurde bei Zimmertemp. *1.1'-Diacetamido-2.2'-dinaphthyl* erhalten. Dieses lieferte bei Nitrierung unter 15° *4.4'-Dinitro-1.1'-diacetamido-2.2'-dinaphthyl*, $C_{24}H_{18}O_6N_4$, hellgelbe Mikronadeln aus Eisessig + Xylol, F. 341—342°. Die 4.4'-Stellung der NO_2-Gruppen wurde bewiesen durch Hydrolyse des vorigen in äthanol. H_2SO_4 zu *3.6-Dinitro-1.2.7.8-dibenzocarbazol*, $C_{20}H_{11}O_4N_3$, gelbe Mikrokrystalle aus Nitrobenzol, sinterte bei ca. 385° (vgl. Hodgson u. Habeshaw, C. **1948**. I. 665). (J. chem. Soc. [London] **1947**. 1573—74. Dez. Huddersfield, Technical Coll.) Lindenberg. 2700

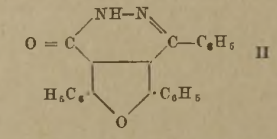
A. M. Lukin und **G. B. Sawarichina**, *Über die Sulfonoxyde der Polycycloketone*, Komplexe Verbb. aus Polycycloketonen u. SO_3, von den Vff. „*Sulfonoxyde*" genannt, bilden sich aus den Komponenten bei 0—5° oder Zimmertemp. entweder ohne Lösungsm. oder in Polychloriden der KW-stoffe; Sulfonsäuren bilden sich im allgemeinen nicht. Ihre Zus. schwankt in verhältnismäßig engen Grenzen zwischen einem Minimal- u. einem Maximalwert, wenn auch das Verhältnis von etwa 1 Mol. Keton: 1 Mol. SO_3 vorherrschend ist. Schwankende Zus. wird durch die Annahme der Existenz von mehreren Mol.-Verbb. des betreffenden Ketons gedeutet, derart, daß dann ein Gemisch vorliegt. Die *Sulfonoxyde des Benzonaphthons* u. *Benzanthrons* enthalten maximal je 1,5 Mol. SO_3, die des *trans-Dibenzpyrenchinons* u. *trans-Dibenzanthrons* je 2 Mol. auf 1 Mol. des Ketons. Alle Sulfonoxyde haben intensive u. bedeutend tiefere Farbe als das Ausgangsketon. So ist das Addukt des Benzonaphthons schmutzig orangefarben, des Benzanthrons rot, das des trans-Dibenzpyrenchinons blauviolett, das des Pyranthrons blau. Die Addukte sind unlösl. in Bzl. oder CCl_4 u. zers. sich nicht beim Erwärmen mit ihnen; ebenso unlösl. in Polychlorderivv. des Benzols. Gegen W. sind sie sehr empfindlich u. liefern außer H_2SO_4 die Ketone zurück. Die magnetochem. Unters. zeigte, daß sie diamagnet. sind. Die Addukte „salzartigen" Charakters kann man kaum als Oxoniumverbb. ansehen, zum Unterschied von den entsprechenden oxoniumartigen Sulfaten. Vff. weisen darauf hin, daß von Courtot u. Bonnet (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **182**. [1926.] 855; Rév. gén. Matières colorantes, Blanchiment, Teinture, Impress. Apprêts **33**. [1929.] 182) 2 Komplexverbb. des Anthrachinons mit 1 Mol. u. mit 2 Mol. SO_3 angegeben worden sind. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR]. [N. S.] **55**. 623—26. 1/3. 1947. Inst. für org. Chemie der Akad. der Wiss. der UdSSR.) R. Knobloch. 2900

H. Schmid, M. Hochweber und **H. von Halban**, *Über die Photochemie des Tetrabenzoyläthylens*. VII. Mitt. (VI. vgl. Keller, Brandenberger u. v. Halban, C. **1946**. I. 23.) Das bei der Belichtung des farblosen Tetrabenzoyläthylens entstehende gelborange gefärbte Prod. **B** der Bruttoformel $C_{30}H_{20}O_4$ geht mit starken Mineralsäuren unter Anlagerung von H_2O in eine Carbonsäure **C** über. Vff. untersuchen die Struktur von **C**, die aus Schwefelkohlenstoff-PAe. in Nadeln vom F. 142—143° krystallisiert. Die Verb. hat noch einen zweiten F. 154—155°, weshalb Dimorphie angenommen wird. **C** von der Bruttoformel $C_{24}H_{16}O_4$ lieferte mit Diazomethan oder durch Kochen mit Methanol- bzw. alkohol. H_2SO_4 den Methyl- ($C_{23}H_{15}O_2COOCH_3$) bzw. Äthylester. Durch trockene Dest. mit BaO + $Ba(OH)_2$ + Cu resultierte 2.5-Diphenylfuran, durch Dest. mit Cu-Pulver unter CO_2-Abspaltung 2.5-Diphenyl-3-benzoylfuran. Somit war **C** als Carboxy-2.5-diphenyl-3-benzoylfuran identifiziert. Zur Ermittlung der Stellung der Carboxylgruppe behandelten Vff. den

Methylester von **C** mit $NaNH_2$ in sd. Toluol u. erhielten einen im UV intensiv blauviolett fluorescierenden Stoff der Zus. $C_{24}H_{16}O_3$, der beim Kochen mit Lauge die Oxysäure $C_{24}H_{18}O_4$ lieferte, somit als γ- (oder δ-) Lacton (I) identifiziert wurde. Für die 4-Stellung der Carboxylgruppe am Furankern spricht das Lacton wie auch ein aus **C** mit Hydrazinacetat erhaltenes Pyridazinonderiv. (II). Die Widerstandsfähigkeit der am C-Atom 3 haftenden Carbonylgruppe gegenüber Hydroxylaminacetat läuft parallel mit dem Verh. ähnlich gebauter Stoffe in der aromat. Reihe.



I



II

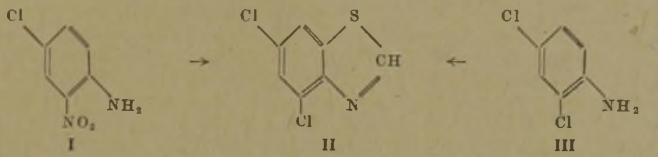
Eine Bestätigung für die Formel von **C** erhielten Vff. durch den positiven Verlauf der Rk. nach Hunsdiecker, die aus dem Ag-Salz von **C** 4-Brom-2.5-diphenyl-3-benzoylfuran ergab. Die gleiche Verb. erhielten Kohler u. Jones (J. Amer. chem. Soc. **41**. [1919]. 1257) durch direkte Bromierung von 2.5-Diphenyl-3-benzoylfuran.

Versuche: *2.5-Diphenyl-3-benzoylfurancarbonsäure-4-methylester*, $C_{25}H_{18}O_4$, aus **C** mit Diazomethan bzw. Methanol–Schwefelsäure, Nadeln aus Methanol, F. u. Misch-F. 140—141°. — *2.5-Diphenyl-3-benzoylfurancarbonsäure-(4)-äthylester*, $C_{26}H_{20}O_4$, aus **C** analog, Nadeln aus A., F. 120°. — *2.5-Diphenyl-3-benzoylfurancarbonsäure-(4)* (**C**), $C_{24}H_{16}O_4$, aus vorst. Estern. — *2.5-Diphenylfuran*, $C_{16}H_{12}O$, aus **C** mit BaO + $Ba(OH)_2$ + Cu bei 1 mm Druck, Blättchen aus Methanol, F. 88°. — *2.5-Diphenyl-3-benzoylfuran*, $C_{23}H_{16}O_2$, aus **C** durch Dest. mit Cu-Pulver, hellgrün fluorescierende Nadeln aus Methanol, F. 78°. — *2.5-Diphenyl-3-oxybenzylfurancarbonsäure-(4)-lacton*, $C_{24}H_{16}O_3$, aus dem Methylester von **C** mit $NaNH_2$ in sd. Toluol, gelbe Krystalle aus Aceton, F. 232—234°. — *2.5-Diphenyl-3-oxybenzylfurancarbonsäure-(4)*, $C_{24}H_{18}O_4$, aus dem Lacton mit alkohol. KOH, aus Ae.-PAe., F. ca. 168°. — *Pyridazinon*deriv. (**II**), aus **C** nach Keller u. v. Halban, aus Methanol gelbe Nadeln, F. 252°. — *4-Brom-2.5-diphenyl-3-benzoylfuran*, $C_{23}H_{15}O_2Br$, aus dem Ag-Salz von **C** mit Brom, aus A. gelbe Nadeln., F. u. Misch-F. 123°. (Helv. chim. Acta **30**. 423—31. 1/2. 1947. Zürich, Univ., Physikal.-Chem. u. Chem. Inst.) E. Jahn. 3051

H. Schmid, M. Hochweber und H. von Halban, *Über die Photochemie des Tetrabenzoyläthylens.* VIII. Mitt. (VII. vgl. vorst. Ref.) Es wird über die Konstitutionsaufklärung der Verb. **B** (vgl. vorst. Ref.) berichtet, die bei längerer Belichtung der photoakt. Form von Tetrabenzoyläthylen entsteht. Die tief orange gefärbte, neutral reagierende Verb. schm. bei 153° unter Zersetzung. Sie stellt ein Isomeres des Tetrabenzoyläthylens dar mit der Bruttoformel $C_{30}H_{20}O_4$. Da mit Eisen(III)-chlorid u. Diazomethan keine Rk. eintritt, auch eine Acetylierung nicht möglich ist, schließen Vff. auf das Fehlen einer Hydroxylgruppe in **B**. Nach Keller u. v. Halban geht **B** beim Schütteln mit Fettsäuren in farblose, kryst. Verbb. der Formel $C_{25}H_{15}O_5 \cdot R$ (vgl. vorst. Ref.) unter Abspaltung von Phenol über. Diese lassen sich mit verd. Säuren u. Alkalien quantitativ in Furancarbonsäure u. die Fettsäure RCOOH spalten nach (I) $C_{30}H_{20}O_4 + RCOOH = C_{25}H_{15}O_5R + C_6H_6O$; (II) $C_{25}H_{15}O_5R + H_2O = C_{24}H_{16}O_4 + RCOOH$. Das Kohlenstoffskelett von **B** ist durch die Konst. der nach II entstehenden Verb. $C_{24}H_{16}O_4$ bestimmt. Für das nach I abgespaltene Phenol wurde Enoläther-bindung festgestellt, da bei Ozonisation von **B** in Chlf. der bei 69° schm. Benzoesäurephenylester isoliert werden konnte. Zur Ermittlung der Funktion der übrigen 3 Sauerstoffatome von **B** untersuchten Vff. die nach I entstehenden Fettsäureverbb., denen sie die Struktur eines gemischten Pseudoanhydrids zuerkennen, das von der cycl. Form der 2.5-Diphenyl-3-benzoylfurancarbonsäure abzuleiten ist. Die Ketalacetat-Gruppe der Fettsäureverb. konnten Vff. mit katalyt. erregtem Wasserstoff unter Bldg. des Lactons spalten. Als weiterer Strukturbeweis wird die beim Erhitzen des Pseudoanhydrids stattfindende Disproportionierung angesehen. Aus den milden Bedingungen, unter denen die Rk. I vor sich geht, schließen Vff., daß der in der Fettsäureverb. vorhandene Lactonring schon in **B** vorliegt. Diese Annahme ließ sich durch Verss. bestätigen. Für das 4. Sauerstoffatom wird Carbonylgruppenfunktion angenommen, im Hinblick auf die Bruttoformel, die Enoläthergruppe von **B** u. die Konst. der Abbauprodukte. Für **B** selbst schließen Vff. auf die Konst. des Lactons des 1.4-Diphenyl-1-phenoxy-2-carboxy-3-benzoyl-4-oxybutadiens, womit auch die intensive Farbe der Verb. erklärt wird. Die durch Licht bewirkte Isomerisierung des farblosen Tetrabenzoyläthylens in das gefärbte Photolacton **B** erklären Vff. durch Wanderung eines Phenylrestes aus einer Benzoylgruppe an das Sauerstoffatom der zunächst liegenden Carbonylgruppe. Es werden abschließend genaue Angaben über die Versuchsausführungen mitgeteilt. (Helv. chim. Acta **30**. 1135—46. 1/8. 1947. Zürich, Univ., Physikal.-Chem. u. Chem. Inst.) E. Jahn. 3051

J. J. Ritter und **H. Sokol**, *Die Reaktion des Thiuramdisulfids mit Halogenmethylketonen.* Während die Kondensation von Thiuramdisulfid (I) mit Chloraceton in Aceton bei ~ 20° unter Abscheidung von S u. NH_4Cl nur zu harzigen Prodd. führte (vgl. dazu Buchman, Reims u. Sargent, C. **1942**. II. 1789), reagierte *Phenacylbromid* unter diesen Bedingungen glatt mit I zu *2-Phenacylthio-4-phenylthiazol*, $C_{17}H_{13}ONS_2$, aus A. Nadeln vom F. 118°; Ausbeute 93%. *2.4-Dinitrophenylhydrazon*, $C_{23}H_{17}O_4N_5S_2$, F. 151—153°. Analog entstand aus I u. p-Bromphenacylbromid das *2-(p-Bromphenacylthio)-4-(p-bromphenyl)-thiazol*, $C_{17}H_{11}ONBr_2S_2$, aus absol. A. seidige Nadeln, F. 146—147°. *2.4-Dinitrophenylhydrazon*, $C_{23}H_{15}O_4N_5Br_2S_2$, F. 179—181°. (J. Amer. chem. Soc. **69**. 2069—70. Aug. 1947. New York, Univ.) Ohle. 3142

A. T. Blomquist und **Lincoln I. Diuguid**, *Benzthiazole.* II. Mitt. *Kernchlorierung bei der Herzschen Reaktion.* Im Anschluß an eine Besprechung der Methoden zur Darst. von Benzthiazolen unter besonderer Berücksichtigung der Beobachtungen anderer Autoren bei der Herzschen Rk. (vgl. z. B. D.R.P. 367 493 u. Fox u. Bogert, C. **1939**. II. 3087) wird über eigene Verss. berichtet. Unter den von Fox u. Bogert (l. c.) gewählten Bedingungen der Herzschen Rk. liefert *4-Chlor-2-nitranilin* (I) nicht das erwartete 4-Nitro-6-chlorbenzthiazol, sondern *4.6-Dichlorbenzthiazol* (II), das unter den gleichen Bedingungen auch aus *2.4-Dichloranilin* (III) erhalten wird. Ebenso liefert *o-Nitranilin* (IV), gleichfalls unter Ersatz der NO_2-Gruppe durch Cl, u. *o-Chloranilin* (V) II; *3-Nitro-4-aminotoluol* (VI) u. *3-Nitro-4-aminobenzonitril* (VII) konnten nicht in die entsprechenden Benzthiazole übergeführt werden. Dagegen konnte II zur Herst. von in 7-Stellung substituierten Derivv. als Zwischenprod. Verwendung finden, da II mittels 98%ig. HNO_3 in Ggw. von konz. H_2SO_4 in 7-Stellung nitriert wird.

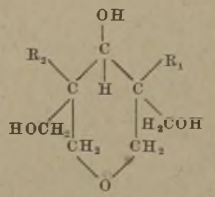


I II III

Versuche: *2-Mercapto-6-methylbenzthiazol* (**VIII**), $C_8H_7NS_2$, nach Sebrell u. Boord (J. Amer. chem. Soc. **45**. [1923.] 2397), F. 175,5—178,5°. — *2-Mercapto-4-nitro-6-methylbenzthiazol* (**IX**), $C_8H_6O_2N_2S_2$, analog, aus A., F. 258—259,5°, Ausbeute 30—65%. — *2-Mercapto-4-nitro-6-methoxybenzthiazol* (**X**), $C_8H_6O_3N_2S_2$, ist bei 360° noch nicht geschmolzen, Ausbeute 54%. — *2-Amino-4-nitrobenzthiazol* (**XI**), $C_7H_5O_2N_3S$, aus **IV** in 95%ig. Essigsäure mit NH_4CNS u. Brom bei Zimmertemp., später auf dem Wasserbad, aus A., F. 130°, Ausbeute 70%; *Acetylverb.*, $C_9H_7O_3N_3S$, F. 138—139°. — *2-Amino-6-methyl-4-nitrobenzthiazol*, $C_8H_7O_2N_3S$, aus **VI**, verunreinigt mit erheblichen MengenRhodanpolymeren, nach der Sublimation F. 256—261°. — **VII** liefert kein 2-Aminobenzthiazol. — *2-Amino-4-benzamidobenzthiazol* (**XII**) $C_{14}H_{11}ON_3S$, aus Benzoyl-o-phenylendiamin, F. 291—293°, Ausbeute 47%. — *2-Chlor-4-nitrobenzthiazol*, $C_7H_3O_2N_2ClS$, durch Diazotieren von **XI** u. Behandeln der Diazolsg. mit Cu_2Cl_2 u. HCl, aus Methanol, F. 59,5—61,5°. — *2-Chlor-4-benzamidobenzthiazol* (**XIII**) $C_{14}H_9ON_2ClS$, aus **XII**, F. 304°, Ausbeute 52%. — *2-Chlor-6-methylbenzthiazol*, C_8H_6NClS, analog, F. 48—49°, Ausbeute 8%. — *4-Benzamidobenzthiazol*, $C_{14}H_{10}ON_2S$, aus **XIII** mit KJ u. rotem P in sd. wss. Orthophosphorsäure, aus A., F. 287°, Ausbeute 83%; die Red. von diazotiertem **XII** nach den Standardmethoden konnte nicht durchgeführt werden. Die Verseifung gelang nicht. — *6-Methylbenzthiazol*, C_8H_7NS, aus **VIII** in sd. alkoh. 90%ig. Essigsäure mit Fe-Pulver, nach dem Verdünnen u. Extrahieren mit Bzl. $Kp._{1,3}$ 118—120°, F. 15,5°; *Pikrat*, F. 163,5°. Die Red. von **IX** u. **X** nach den verschiedensten Methoden verlief negativ. — **II**, $C_7H_3NCl_2S$, nach Fox u. Bogert (l. c.) aus **III**, aus A., F. 142—142,5°, Ausbeute 50%; aus **V** entstanden 38% **II** vom F. 140—141°, aus **I** 20% **II** vom F. 141,5—142° u. aus **IV** 2,7% **II**. — *6-Chlorbenzthiazol*, C_7H_4NClS, analog, aus A., F. 212—214°. — *7-Nitro-4.6-dichlorbenzthiazol*, $C_7H_2O_2N_2Cl_2S$, aus **II** in konz. H_2SO_4 mit 98%ig. HNO_3 bei 50°, später bei 70°, aus A. gelbe Krystalle, F. 154—155°, Ausbeute 85%. — *7-Amino-4.6-dichlorbenzthiazol*, $C_7H_4N_2Cl_2S$, mit Fe in HCl, F. 164—165°, Ausbeute 85%. — *4.6-Dichlor-7-(β-diäthylaminoäthylamino)-benzthiazol*, $C_{13}H_{17}N_3Cl_2S$, aus dem letztgenannten mit β-Diäthylaminobromäthylchlorhydrat in sd. n-Butanol, $Kp._{0,1}$ 205—215°. (J. org. Chemistry **12**. 718—25. Sept 1947. Ithaca, N. Y., Cornell Univ., The Baker Labor. of Chem.) Gold. 3142

J. Robert Roach, **Harold Wittcoff** und **Sidney E. Miller**, *Die Kondensation von Formaldehyd mit niederen aliphatischen Ketonen. Allylierung als Mittel zur Struktur-*

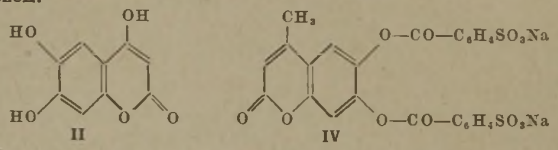
bestimmung. Vff. haben *Paraformaldehyd* mit *Aceton* (I), *Methyläthylketon* (II) u. *Diäthylketon* (III) bei Ggw. von $Ca(OH)_2$ in wss. Lsg. bei 55° kondensiert. Die sirupösen, hydroxylreichen Kondensationsprodd. konnten am besten durch Umsatz mit *Allylbromid* u. NaOH bzw. später metall. Na zu verschied. Allyläthern u. deren fraktionierte Dest. getrennt werden. In allen drei Fällen bilden sich als Hauptprodd. der Kondensation *Tetrahydro-4-pyranole* (IV), die in 3- u. 5-Stellung Oxymethylen- oder auch Methylgruppen tragen. Daneben konnten Vff. bei I u. II auch niedrigere Kondensationsprodd. mit reduzierter Carbonylgruppe nachweisen, die wahrscheinlich in 2-Stellung substituierte *1.3-Butandiole* sind, bei III konnten entsprechende Verbb. nicht isoliert werden. Höhermol. Äther, gebildet durch Weiterkondensation der prim. entstehenden Polyoxyverbb., entstanden vor allem bei der Rk. von I. — Die Jodzahlen der Allyläther der IV liegen in allen Fällen charakteristisch zu hoch. — A. Kondensation von I u. Allylierung: *Triallyläther des 2-Oxymethylbutandiols-1.3*(?) $C_{14}H_{24}O_3$, Kp.$_2$ 111—116°, n_D^{25} = 1,4618, D.^{25} = 0,9564. — *Pentaallyläther des Tetrahydro-3.3.5.5-tetrakis-(oxymethyl)-4-pyranols* (IVa), $C_{24}H_{38}O_6$, Kp.$_3$ 175—178°, n_D^{25} = 1,4733, D.^{25} = 0,9993. — *Diisopropylidenverb.* von IVa, durch Spaltung des Allyläthers mit HJ u. Umsatz von IVa mit Aceton u. H_2SO_4, Platten aus A., F. 225°. — B. Kondensation von II u. Allylierung: *Tetraallyläther des Tetrahydro-3.3.5-tris-(oxymethyl)-5-methyl-4-pyranols* (IVb), $C_{21}H_{34}O_5$, Kp.$_3$ 150°, n_D^{25} = 1,4683, D.^{25} = 0,9760. Daneben wurde als Vorlauf (Kp.$_{1-3}$ 78—81°) ein *Gemisch von Di-n. Triallyläthern eines Trioxyhexans* gefunden. — C. Allylierte Prodd. der Kondensation von III: *Triallyläther des Tetrahydro-3.5-bis-(oxymethyl)-3.5-dimethyl-4-pyranols* (IVc), $C_{18}H_{30}O_4$, Kp.$_1$ 128—130° Kp.$_5$ 156°, n_D^{25} = 1,4638, D.^{25} = 0,9583. Im Vorlauf konnten keine reinen Verbb isoliert werden. (J. Amer. chem. Soc. **69**. 2651—55. Nov. 1947. Minneapolis, Minn. General Mills Inc.) Kresse. 3201



a $R_1 = R_2 = CH_2OH$
b $R_1 = CH_2OH$, $R_2 = CH_3$
c $R_1 = R_2 = CH_3$

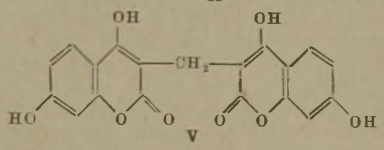
IV

Gaston Amiard und **André Allais**, *Synthesen in der Reihe des Äsculetins.* I. Mitt. (2. vgl. C. **1949**. II. 2.) Verss. zur Darst. des *Äsculetins* (I), *4-Oxy-* (II) u. *4-Methyläsculetins* (III), sowie der Bisderivv. V u. VI. Als Ausgangsmaterial für die Synthesen dienten geeignet substituierte Hydrochinone, die mit der bei der Zers. von Äpfelsäure mit H_2SO_4 entstehenden Formyl-essigsäure bzw. dem Cyanessigester unter Ringschluß die gesuchten Verbb. lieferten (vgl. Pechmann, Ber. dtsch. chem. Ges. **17**. [1884.] 929). Die Bisderivv. wurden durch Kondensation geeignet substituierter Cumarine mit Formaldehyd gewonnen. Es reagieren hier nur Verbb., die in 4-Stellung eine Oxygruppe besitzen.

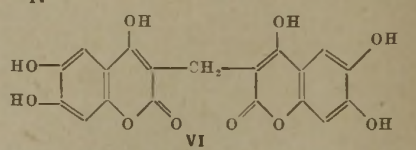


II

IV



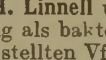
V



VI

Versuche (Alle FF. im Block): I, $C_9H_6O_4$, aus dem Triacetat des Oxyhydrochinons (vgl. Org. Syntheses **1**. 310) mit Äpfelsäure u. konz. H_2SO_4 auf dem Wasserbad, aus W. Nadeln, F. 270°. Keine Depression mit dem aus Äsculin durch Hydrolyse erhaltenen Produkt. — *4-Oxyäsculetin* (II), $C_9H_6O_5$. Oxyhydrochinon nach Thiele (vgl. Ber. dtsch. chem. Ges. **31**. [1898.] 1248) hergestellt u. unter Zusatz von Isopropyläther mit Aktivkohle gereinigt. Kondensation mit Cyanessigester, $ZnCl_2$ u. Einleiten von HCl-Gas in das mit Ae. versetzte Gemisch, Abscheidung einer braunen öligen Schicht, daraus nach Umkrystallisation aus wss. Pyridin das Ketimin. Verseifung zu II mit 90%ig. H_2SO_4 bei 130—140°, aus verd. Propanol Krystalle, F. 325—326° Zers. — *Na-Salz des 4-Methyläsculetindi-o-sulfobenzoats* (IV), $C_{24}H_{14}O_{12}S_2Na_2$. III, erhalten nach Org. Syntheses **1**. 352, F. 278°; Umwandlung zu IV durch Erhitzen mit dem Anhy-

drid der o-Sulfobenzoesäure in Chlf., Isolierung als Triäthylaminsalz u. Überführung in **IV** mit NaOH, aus A. Nadeln. — *4-Oxyumbelliferon*, nach Sonn (vgl. Ber. dtsch. chem. Ges. 50. [1917.]1292), Krystalle mit 2 H_2O, F. des wasserfreien Prod. 290—291°. — *3.3'-Methylenbis-[4-oxyumbelliferon]* (**V**), $C_{19}H_{12}O_8$, durch Kondensation des vorst. mit HCHO durch Erhitzen in wss. Lsg., F. 380—385° Zers. — *3.3'-Methylenbis-[4-oxyäsculetin]* (**VI**), $C_{19}H_{12}O_{10}$, durch Kondensation von **II** mit 35%ig. HCHO in Propanol am Rückfluß, perlmutterglänzende Krystalle, F. 430—435° Zers. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 512—13. Mai/Juni 1947. Paris, Services scientifiques des Etablissements Rousset.) Zopff. 3201

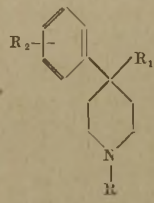
W. H. Linnell und **A. F. Vyas**, *Isonicotinsäureamide*. Isonicotinsäureamide haben Bedeutung als baktericide Mittel u. im Kampf gegen die Malaria. Die Pyridin-4-carbonsäure stellten Vff. aus γ-Picolin mit $KMnO_4$ dar, wobei die Temp. zwischen 70 u. 75° u. der p_H-Wert bei 4—5 gehalten wurde. Sie berichten über die Synth. folgender substituierter Amide, die über die Säurechloride gewonnen wurden (Ausbeuten in Klammern),  CONHR: R = $-CH_2-CH_2-N(C_2H_5)_2$, Kp.$_1$ 175°, Ausbeute (45%). — R = $-CH_2-CH_2-CH_2-N(C_2H_5)_2$, Kp.$_1$ 179° (50%). — R = $-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-N(C_2H_5)_2$, aus Aceton, F. 134°. — R = $-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-CH_2-N(C_2H_5)_2$, Kp.$_1$ 185° (50%). — R = $-(CH_2)_6-N(C_2H_5)_2$, Kp.$_1$ 190—192° (46%). (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 20. 119—23. April/Juni 1947.) Korte. 3221

John Lee, Albert Ziering, Stephen D. Heineman und **Leo Berger**, *Piperidinderivate*. II. Mitt. *2-Phenyl- und 2-Phenylalkylpiperidine*. (I. vgl. Lee, J. org. Chemistry 9. [1944.] 537.) Eine Untersuchung über analget. Wirksamkeit wird an Hand von Verbb. nebenstehenden Typs durchgeführt. Als Ausgangsprod. dient das *1-Methyl-2-piperidon*, das mit Aryl-, Aralkyl- oder Benzyl-Mg-halogenid in Ae. umgesetzt wird. Die gebildete Grignard-Verb. liefert bei der n. Aufarbeitung unter Wasserabspaltung *2-substituierte 1.4.5.6-Tetrahydro-1-methylpyridine*, die durch Hydrierung in Verbb. obigen Typs (R_2 = H, n = 0 oder 1) übergehen. Wird die Grignard-Verb. mit Acylchlorid oder -anhydrid behandelt, so erhält man *1-Methyl-2-phenyl-2-piperidinolester* (R_3 = Acyloxy). — (Abkürzungen: *T* = *1.4.5.6-Tetrahydro-pyridin*, *P* = *Piperidin*, *Hy* = *Hydrochlorid*.) *1-Methyl-2-o-methoxyphenyl-T*, $C_{13}H_{17}ON$, Öl, Kp.$_3$ 118—124°. — *1-Methyl-2-m-methoxyphenyl-T*, $C_{13}H_{17}ON$, Öl, Kp.$_6$ 142°. — *1-Methyl-2-p-methoxyphenyl-T*, $C_{13}H_{17}ON$, Öl, Kp.$_3$ 125°; *Hy*, $C_{13}H_{18}ONCl$, F. 170°. — *1-Methyl-2-[6'-methoxynaphthyl-(2')]-T*, $C_{17}H_{19}ON$, Öl, Kp.$_2$ 175°. — *1-Methyl-2-benzyl-T*, $C_{13}H_{17}N$, Kp.$_2$ 120°. — Die Hydrierung der genannten Verbb. erfolgt mit Raney-Ni bzw. PtO_2 in A. unter Druck. *1-Methyl-2-o-methoxyphenyl-P-Hy*, $C_{13}H_{20}ONCl$, F. 147°. — *1-Methyl-2-o-oxyphenyl-P-Hy*, $C_{12}H_{19}ONCl$. — *1-Methyl-2-m-methoxyphenyl-P-Hy*, $C_{13}H_{20}ONCl$. — *1-Methyl-2-m-oxyphenyl-P-Hydrobromid*,, $C_{12}H_{18}ONBr \cdot {}^1/_2 H_2O$, F. ~ 60°. — *1-Methyl-2-p-methoxyphenyl-P-Hy*, $C_{13}H_{20}ONCl$. aus Ae. + Aceton, F. 170°. — *1-Methyl-2-p-oxyphenyl-P-Hydrobromid*, $C_{12}H_{18}ONBr$. Die freie Base der vorigen Verb. wird mit Eisessig + HBr gekocht. F. 231° aus A. oder Ae. + Aceton. — *1-Methyl-2-p-acetoxyphenyl-P-Hy*, $C_{14}H_{20}O_2NCl$, durch Acylierung der vorigen Verb. F. 189° aus Ae. + Aceton. — *1-Methyl-2-p-dimethylcarbamoxyphenyl-P-Hy*, $C_{15}H_{23}O_2N_2Cl$, aus der freien phenol. Base der zweitvorst. Verb. u. Dimethylcarbamylchlorid in Pyridin, F. 145° aus Ae. + Aceton. — *1-Methyl-2-p-phenylmethylcarbamoxyphenyl-P-Hy*, $C_{20}H_{25}O_2N_2Cl$, F. 140° aus Ae. + Aceton. — *1-Methyl-2-p-diäthylcarbamoxyphenyl-P-Hy*, $C_{17}H_{27}O_2N_2Cl$. — *1-Methyl-2-benzyl-P-Hy*, $C_{13}H_{20}NCl$, F. 158—160°. *1-Methyl-2-p-oxybenzyl-P*, $C_{13}H_{19}ON$, F. 153° aus Bzl., wird auf folgendem Wege erhalten: *1-Methyl-2-benzyl-P* (Kp.$_3$ 105°) wird bei —10° nitriert. Die Hydrierung des Rohprod. mit PtO_2 liefert *1-Methyl-2-(p-aminobenzyl)-P* (Kp.$_4$ 145°). Dieses wird diazotiert u. in Ggw. von Cu verkocht. — *1-Methyl-2-p-dimethylcarbamoxybenzyl-P-Hy*, $C_{16}H_{25}O_2N_2Cl$, F. 166° aus Essigester. — *1-Methyl-2-[6'-methoxynaphthyl-(2')]-P-Hy*, $C_{17}H_{22}ONCl$, F. 235° aus Aceton + Methanol. — *1-Methyl-2-[6'-oxynaphthyl-(2')]-P-Hy*, $C_{16}H_{20}ONCl$, F. 235° aus Aceton + Methanol. — *1-Methyl-2-[6'-dimethylcarbamoxynaphthyl-(2')]-P-Hy*, $C_{19}H_{25}O_2N_2Cl$, F. 220° aus Aceton. — *1-Methyl-2-phenyl-2-acetoxy-P-Hy*, $C_{14}H_{20}O_2NCl$. Die aus Phenyl-Mg-bromid u. 1-Methyl-2-piperidon dargestellte Grignard-Verb. wird mit Essigsäureanhydrid + trockenem Bzl. kurz gekocht. Die Aufarbeitung liefert die *freie Base* (Kp.$_5$ 185—198°). Das *Hy* ist ein hygroskop. Sirup. — *1-Methyl-2-phenyl-2-propionoxy-P-Hy*, $C_{15}H_{22}O_2NCl$, F. 119—120° aus Aceton. — *1-Methyl-2-benzyl-2-propionoxy-P-Hy*, $C_{16}H_{24}O_2NCl$, Sirup. — *1-Methyl-2-(1'-methyl-2'-oxo-3'-piperidyl)-2-propionoxy-P-di-Hy*, $C_{15}H_{26}O_3N_2 \cdot 2\,HCl \cdot H_2O$. Beim Umsatz von Cyclohexyl-Mg-chlorid mit 1-Methyl-2-piperidon ent-

steht nicht das erwartete Prod., jedoch liefert die Behandlung des Grignard-Komplexes mit Propionsäureanhydrid hygroskop. Krystalle obiger Zus., F. 80°. — *1-(p-Dimethylcarbamoxybenzyl)-P-Hy*, $C_{15}H_{22}O_2N_2 \cdot HCl$, zum Vgl. mit den 2-substituierten Prodd. aus *p-Oxybenzyl-P* (vgl. Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, [1908.] 499) u. *Dimethylcarbamylchlorid* in Pyridin dargestellt, F. 205°, aus Aceton. (J. org. Chemistry **12**, 885—93. Nov. 1947. Nutley, N. J., Hoffmann-La Roche, Inc., Res. Labor.)

Henkel. 3221

Albert Ziering, Leo Berger, Stephen D. Heineman und **John Lee**, *Piperidinderivate.* III. Mitt. *4-Arylpiperidine.* (II. vgl. vorst. Ref.) In Fortsetzung der Arbeiten über Analgetica werden Verbb. nebenstehender Struktur untersucht, die sich zum Teil als recht wirksam erweisen. — Durch Umsatz von *1-Alkyl-4-piperidonen* mit Aryl-Mg-halogenid oder Li-Aryl entstehen bei n. Aufarbeitung *Piperidinole* (R_1 = OH). Diese können unter Bldg. von *1-Alkyl-4-aryl-1.2.5.6-tetrahydropyridinen* leicht dehydratisiert werden. Die Hydrierung der letzteren liefert gesätt. Piperidine (R^1 = H). — Die bei der Acylierung der Piperidinole mit Säureanhydriden gewonnenen Verbb. (R^1 = Acyloxy), die auch durch Einw. von Säureanhydriden auf die Mg- oder Li-Verbb. (siehe oben) in Bzl. erhalten werden, zeigen die größte Wirksamkeit. Das Maximum liegt beim *1-Methyl-4-phenyl-4-propionoxypiperidin*, wo 1 mg der 3fachen Menge Morphin entspricht. — (Abkürzungen: *O* = *4-Oxypiperidin*, *P* = *Piperidin*, *Hy* = *Hydrochlorid*, *T* = *1.2.5.6-Tetrahydropyridin.*)



1-Allyl-4-phenyl-O, $C_{14}H_{19}ON$, F. 86° aus Hexan, $Kp._2$ 135°. — *1-Methyl-4-(o-methoxyphenyl)-O*, $C_{13}H_{19}O_2N$, $Kp._1$ 130°, F. 117—118° aus Essigester. — *1-Methyl-4-(m-methoxyphenyl)-O*, $C_{13}H_{19}O_2N$, F. 112—113° aus Essigester, $Kp._3$ 162°. — *1-Methyl-4-(p-methoxyphenyl)-O*, $C_{13}H_{19}O_2N$, F. 116° aus Hexan, $Kp._1$ 155°. — (Alle folgenden *O* aus Hexan.) *1-Äthyl-4-(p-methoxyphenyl)-O*, $C_{14}H_{21}O_2N$, F. 97°, $Kp._2$ 160°. — *1-Butyl-4-(p-tolyl)-O*, $C_{16}H_{25}ON$, F. 87°, $Kp._2$ 155°. — *1-Äthyl-4-phenyl-O*, $C_{13}H_{19}ON$, F. 87°, $Kp._1$ 143°. — *1-Benzyl-4-phenyl-O*, F. 103°; *Hy*, $C_{18}H_{21}ON \cdot HCl$, F. 216° aus Aceton. — *1-Butyl-4-phenyl-O*, $C_{15}H_{23}ON$, F. 86 bis 88°. — *1-Butyl-4-benzyl-O-Hy*, $C_{16}H_{26}ONCl$, F. 156—157°. — *1-Isopropyl-4-phenyl-O*, F. 81°, $Kp._5$ 152°; *Hy*, $C_{14}H_{21}ON \cdot HCl$, F. 231°, aus Aceton. — *1-Butyl-4-(p-methoxyphenyl)-O*, $C_{16}H_{25}O_2N$, F. 104°. — *1-Methyl-4-phenyl-O*, $C_{12}H_{17}ON$, F. 111°. — *1-Butyl-4-(m-tolyl)-O*, $C_{16}H_{25}ON$, F. 100°. — *1-Butyl-4-[naphthyl-(1)]-O-Hydrobromid*, $C_{19}H_{26}ONBr$, F. 228—229°. — Verss., *1-Butyl-4-piperidon* mit *Cyclohexyl-Mg-chlorid* umzusetzen, schlugen fehl. Es bildet sich durch Aldolkondensation *1-Butyl-4-(1'-butyl-4'-oxo-3'-piperidyl)-O-di-Hy*, $C_{18}H_{36}O_2N_2Cl_2$, F. 188—190°. — *1-Propyl-4-phenyl-4-propionoxy-P-Hy*, $C_{17}H_{25}O_2N \cdot HCl$, durch Einw. von Propionsäureanhydrid auf *1-Propyl-4-phenyl-O* in Ggw. von wenig konz. H_2SO_4, F. 218—219°, aus Aceton. — (Alle folgenden *P-Hy* aus Aceton.) — *1-Isopropyl-4-phenyl-4-propionoxy-P-Hy*, $C_{17}H_{25}O_2N \cdot HCl$, F. 220—221°. — *1-Allyl-4-phenyl-4-propionoxy-P-Hy*, $C_{17}H_{23}O_2N \cdot HCl$, F. 190—191°. — *1-Butyl-4-(p-tolyl)-4-propionoxy-P-Hy*, $C_{19}H_{29}O_2N \cdot HCl$, F. 196—197°. — *1-Äthyl-4-(p-methoxyphenyl)-4-propionoxy-P-Hy*, $C_{17}H_{25}O_3N \cdot HCl$, F. 164—165°. — *1-Methyl-4-phenyl-4-dimethylcarbamoxy-P-Hy*, $C_{15}H_{22}O_2N_2 \cdot HCl$, F. 179—180°. — *1-Methyl-4-phenyl-4-acetoxy-P-Hy*, $C_{14}H_{19}O_2N \cdot HCl$, F. 212—213°. — *1-Butyl-4-phenyl-4-butyroxy-P-Hy*, $C_{19}H_{29}O_2N \cdot HCl$, F. 206—207°. — *1-Äthyl-4-phenyl-4-butyroxy-P-Hy*, $C_{17}H_{25}O_2N \cdot HCl$, F. 209—210°. — *1-Äthyl-4-phenyl-4-propionoxy-P-Hy*, $C_{16}H_{23}O_2N \cdot HCl$, F. 194—195°. — *1-Methyl-4-(p-methoxyphenyl)-4-propionoxy-P-Hy*, $C_{16}H_{23}O_3N \cdot HCl$, F. 120—121°. — *1-Methyl-4-phenyl-4-propionoxy-P-Hy*, $C_{15}H_{21}O_2N \cdot HCl$, F. 182—183°. — *1-Methyl-4-phenyl-4-butyroxy-P-Hy*, $C_{16}H_{23}O_2N \cdot HCl$, F. 192—193°. — *1-Benzyl-4-phenyl-4-propionoxy-P-Hy*, $C_{21}H_{25}O_2N \cdot HCl$, F. 210—211°. — *1-Butyl-4-phenyl-4-propionoxy-P-Hy*, $C_{18}H_{27}O_2N \cdot HCl$, F. 205—206°. — *1-Butyl-4-[naphthyl-(1)]-4-acetoxy-P-Hy*, $C_{21}H_{28}O_2NCl$, F. 223,5°. — *1-Butyl-4-[naphthyl-(1)]-4-propionoxy-P-Hy*, $C_{22}H_{30}O_2NCl$, F. 212—213°. — *1-Methyl-4-phenyl-4-benzoyloxy-P-Hy*, $C_{19}H_{21}O_2N \cdot HCl$, F. 214—215° aus Aceton + Methanol. — *1-Butyl-4-phenyl-4-carbathoxyoxy-P-Hy*, $C_{18}H_{27}O_3N \cdot HCl$, F. 173—174° aus Essigester. — *1-Methyl-4-phenyl-4-β.β-dimethylacroyloxy-P-Hy*, $C_{17}H_{23}O_2N \cdot HCl$, F. 210—211°. — *1-Butyl-4-phenyl-4-acetoxy-P-Hy*, $C_{17}H_{25}O_2N \cdot HCl$, F. 207—208°. — *1-Butyl-4-phenyl-4-β-carbomethoxypropionoxy-P-Hy*, $C_{20}H_{29}O_4N \cdot HCl$, F. 126—128° aus Essigester. — *1-Butyl-4-phenyl-4-äthoxyacetoxy-P-Hy*, $C_{19}H_{29}O_3N \cdot HCl$, F. 202—204,5°. — *1-Methyl-4-o-methoxyphenyl-T*, $C_{13}H_{17}ON$, durch Erhitzen des entsprechenden Piperidinols mit $KHSO_4$ auf 160° im Vakuum, $Kp._{10}$ 135°. — *1-Methyl-4-m-oxyphenyl-T-Hydrobromid*, $C_{12}H_{16}ONBr$, durch Kochen von *1-Methyl-4-(m-methoxyphenyl)-O* mit Eisessig + HBr, F. 195—198°, aus Essigester. — *1-Methyl-4-p-methoxyphenyl-T-Hy*, $C_{13}H_{18}ONCl$, F. 178°. — *1-Methyl-4-phenyl-T-Hy*, $C_{12}H_{16}NCl$, F. 241—243°. — *1-Äthyl-4-p-meth-*

oxyphenyl-T-Hy, $C_{14}H_{20}ONCl$, F. 198°. — *1-Methyl-4-o-methoxyphenyl - P - Hy*, $C_{13}H_{20}ONCl$, durch Hydrierung der entsprechenden *T*-Verb. mit Raney-Ni in Methanol, F. 240—242°. — *1-Methyl-4-o-oxyphenyl-P-Hydrobromid*, $C_{12}H_{18}ONBr$, durch Kochen der vorst. Verb. mit Essigsäure + HBr, F. 180—181°, aus Essigester. — *1-Methyl-4-p-oxyphenyl-P-Hydrobromid*, $C_{12}H_{18}ONBr$, F. 210°. — *1-Methyl-4-m-oxyphenyl-P-Hydrobromid*, $C_{12}H_{18}ONBr$, F. 206°. — *1-Äthyl-4-p-methoxyphenyl-P*, Kp.$_1$ 116°. — *1-Methyl-4-o-dimethylcarbamoxyphenyl-P-Hy*, $C_{15}H_{23}O_2N_2Cl$, aus *1-Methyl-4-o-oxyphenyl-P* (siehe oben) mit Dimethylcarbamylchlorid in Pyridin, F. 222°. — *1-Methyl-4-m-dimethylcarbamoxyphenyl-P-Hy*, $C_{15}H_{23}O_2N_2Cl$. — *1-Methyl-4-p-dimethylcarbamoxyphenyl-P-Hy*, $C_{15}H_{23}O_2N_2Cl$, F. 246°. — *1-Äthyl-4-p-dimethylcarbamoxyphenyl-P-Hy*, $C_{16}H_{25}O_2N_2Cl$, F. 208°. — Folgende Derivv. des *1-Butyl-4-phenyl-4-propionoxy-P* (I) werden noch beschrieben: *Methojodid*, $C_{19}H_{30}O_2NJ$, aus I + CH_3J, F. 160—165° aus Essigester + Methanol. *N-Oxyd-Hy*, $C_{18}H_{27}O_3N \cdot HCl$, aus I + Benzopersäure in Chlf., F. 155—157°, aus Aceton. — *1-Butyl-4-cyclohexyl-P-Hy*, $C_{23}H_{29}O_2N \cdot HCl$, (?, der Referent), erhält man durch Druckhydrierung von I in A. mit PtO_2, F. 240°, aus Aceton. — *1-Isopropyl-4piperidon* (Kp.$_{25}$ 103°) wird auf folgendem Wege dargestellt: Das aus *Isopropylamin* u. *Äthylacrylat* in absol. A. gewonnene *Di-(β-carbäthoxyäthyl)-isopropylamin* (Kp.$_2$ 128°) wird mit Na in Toluol bei 90° zum *1-Isopropyl-3-carbäthoxy-4-piperidon* kondensiert u. dessen *Hy* decarboxyliert. — In analoger Weise werden *1-Isobutyl-4-piperidon*, $C_9H_{17}ON$ (Kp.$_{22}$ 105°) u. *1-sek.-Butyl-4-piperidon*, $C_9H_{17}ON$ (Kp.$_{23}$ 112°) erhalten. (J. org. Chemistry **12**. 894—903. Nov. 1947.) Henkel. 3221

Leo Berger, Albert Ziering und **John Lee**, *Piperidinderivate*. IV. Mitt. *4-Alkyl-, 4-Cycloalkyl- und 4-Heterocyclylpiperidine*. (III. vgl. vorst. Ref.) Es wird die analget. Wrkg. von Verbb. untersucht, die analog den im vorst. Ref. beschriebenen gebaut sind, jedoch an Stelle des Phenylkerns eine Alkyl-, Cycloalkyl-, Heterocyclyl- oder Heterocyclylalkylgruppe enthalten. Nur einige *4-Cyclohexyl-4-piperidinolester* zeigen beachtliche Wirksamkeit, die aber nicht an die der entsprechenden Phenylverbb. heranreicht. — (Abkürzungen: *B* = *1-Butylpiperidin*, *Hy* = *Hydrochlorid*.) *4-Butyl-4-oxy-B-Hy*, $C_{13}H_{27}ON \cdot HCl$, aus *1-Butyl-4-piperidon* (I) u. *Butyl-Li*, F. 147—148°, aus Methyläthylketon + Methanol (alle folgenden *B-Hy* aus dem gleichen Lösungsm., wenn nicht anders vermerkt). — *4-Butyl-4-acetoxy-B-Hy*, $C_{15}H_{29}O_2N \cdot HCl$, aus vorst. mit Essigsäureanhydrid u. einer Spur H_2SO_4, F. 229—230°. — *4-Butyl-4-propionoxy-B-Hy*, $C_{16}H_{31}O_2N \cdot HCl \cdot H_2O$, analog mit Propionsäureanhydrid, F. 218—219°. — *4-Butyl-4-butyroxy-B-Hy*, $C_{17}H_{33}O_2N \cdot HCl$, F. 214—215°. — *4-(3-Pyridyl)-4-oxy-B*: *Butyl-Li* wird mit *3-Brompyridin* bei —40° in Ae. umgesetzt u. dann I zugegeben, Kp.$_{0,5}$ 156 bis 158°, F. 80—81°, aus Hexan. — *4-(3-Pyridyl)-4-acetoxy-B*, *Di-Hy*, $C_{16}H_{24}O_2N_2 \cdot 2\,HCl \cdot 0{,}5\,H_2O$, F. 215—216°. — *4-(3-Pyridyl)-4-propionoxy-B*, *Di-Hy*, $C_{17}H_{26}O_2N_2 \cdot 2\,HCl \cdot 0{,}3\,H_2O$, F. 198—199°. — *4-(3-Pyridyl)-4-butyroxy-B*, *Di-Hy*, $C_{18}H_{28}O_2N_2 \cdot 2\,HCl$, F. 154—155°. — *4-(2-Picolyl)-4-oxy-B*, aus *Picolyl-Li* u. I, dünner Sirup, Kp.$_{0,9}$ 148 bis 150°; *Di-Hy*, $C_{15}H_{24}ON_2 \cdot 2\,HCl \cdot 0{,}5\,H_2O$, Glas. — *4-(2-Picolyl)-4-acetoxy-B*, *Di-Hy*, $C_{17}H_{26}O_2N_2 \cdot 2\,HCl \cdot 1{,}5\,H_2O$, Glas. — *4-(2-Picolyl)-4-propionoxy-B*, *Di-Hy*, $C_{18}H_{28}O_2N_2 \cdot 2\,HCl$, Glas. — *4-Oxy-4-(6'-methyl-2'-picolyl)-B*, *Di-Hy*, $C_{16}H_{26}ON_2 \cdot 2\,HCl \cdot 3\,H_2O$: zu *Phenyl-Li* in Ae. wird bei 0° *2.6-Lutidin* u. danach bei —30° I gegeben, hygroskop., hellgelbes Glas; *freie Base*, Kp.$_1$ 141—142°. — *4-Acetoxy-4-(6'-methyl-2'-picolyl)-B*, *Di-Hy*, $C_{18}H_{28}O_2N_2 \cdot 2\,HCl \cdot 0{,}9\,H_2O$, u. die entsprechende *4-Propionoxyverb.*, $C_{19}H_{30}O_2N_2 \cdot 2\,HCl \cdot 1{,}3\,H_2O$, sind hygroskop. Gläser. — *4-(2-Furyl)-4-oxy-B-Hy*, $C_{13}H_{21}O_2N \cdot HCl$, Glas. — *4-(2-Furyl)-4-propionoxy-B-Hy*, $C_{16}H_{25}O_3N \cdot HCl$, Glas. — *4-Cyclohexyl-4-oxy-B-Hy*, $C_{15}H_{29}ON \cdot HCl$, durch Hydrierung von *1-Butyl-4-phenyl-4-oxypiperidin-Hy* mit PtO_2 in A. unter Druck, F. 223,5—225,5°, aus Aceton; *freie Base*, F. 96—98°, aus Hexan. — *4-Cyclohexyl-4-acetoxy-B-Hy*, $C_{17}H_{31}O_2N \cdot HCl$, F. 229—230°. — *4-Cyclohexyl-4-propionoxy-B-Hy*, $C_{18}H_{33}O_2N \cdot HCl$, F. 224—225°. — Das entsprechende *Butyrat* zeigt F. 202,5°. — *4-(2-Pyridyl)-4-oxy-B*, $C_{14}H_{22}ON_2$, Kp.$_1$ 145—147°. — *4-(2-Pyridyl)-4-propionoxy-B*, *Di-Hy*, $C_{17}H_{26}O_2N_2 \cdot 2\,HCl$, F. 170—172°. — *4-Methyl-4-oxy-B*, $C_{10}H_{21}ON \cdot 0{,}5\,H_2O$, aus *Li-Methyl* u. I in Ae. bei —15°, Kp.$_1$ 75—76°. — *4-Methyl-4-propionoxy-B-Hy*, $C_{13}H_{25}O_2N \cdot HCl$, F. 226—228°. — *4-(2-Pyridylmethyl)-4-oxy-B-Dimethojodid*, $C_{17}H_{30}ON_2J_2 \cdot 0{,}5\,H_2O$, F. 95—97°, aus Äthylalkohol. — *4-Hexyl-4-propionoxy-B-Hy*, $C_{18}H_{35}O_2N \cdot HCl \cdot 0{,}3\,H_2O$, F. 210—211°. — *4-(2-Thienyl)-4-oxy-B-Hy*, $C_{13}H_{21}ONS \cdot HCl$. Eine Lsg. von *Phenyl-Li* wird mit *Thiophen* in Ae. gekocht u. dann bei —20° mit I versetzt, F. 168—169,5°, aus Aceton + Methanol; *freie Base*, F. 82—83°. — *4-(2-Thienyl)-4-propionoxy-B-Hy*, $C_{16}H_{25}O_2NS \cdot HCl$, F. 151—153°. (J. org. Chemistry **12**. 904—10. Nov. 1947.) Henkel. 3221

Albert Ziering und **John Lee**, *Piperidinderivate*. V. Mitt. *1.3-Dialkyl-4-aryl-4-acyloxypiperidine*. (IV. vgl. vorst. Ref.) Zum Vgl. mit dem analget. äußerst wirksamen

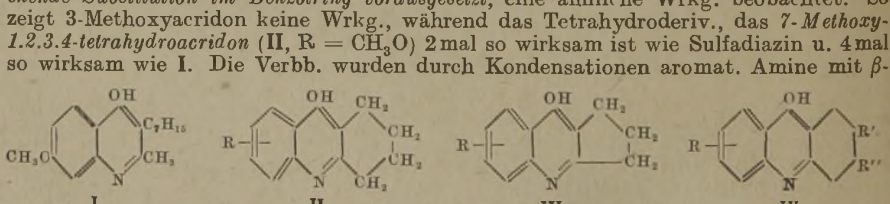
Dihydrodesoxymorphin-D u. den ebenfalls sehr akt. *1-Alkyl-4-phenyl-4-propionoxypiperidinen* (vgl. zweitvorst. Ref.) wird das *1.3-Dimethyl-4-phenyl-4-propionoxypiperidin* dargestellt, dessen zwei zu erwartende Stereoisomere (CH_3 in cis- bzw. trans-Stellung zur Propionoxygruppe, im folgenden mit α bzw. β bezeichnet) gefaßt werden können. Ein *d-Tartrat* der *β-Verb.* (II, siehe unten) zeigt die 7,9fache Wrkg. des Morphins.

Versuche: *1.3-Dimethyl-4-phenyl-4-oxypiperidin*, $C_{13}H_{19}ON$, wird durch Zugabe von *1.3-Dimethyl-4-piperidon* (vgl. Howton, J. org. Chemistry **10**. [1945.] 277) zu einer *Li-Phenyl*-Lsg. in Ae. bei —5° erhalten, $Kp._2$ 130°, F. 72—85° aus n-Hexan. Dies ist eine Mischung der α- u. β-Form. In einem Falle kryst. aus dem rohen Destillationsgemisch die *α-Form* aus, F. 103°, aus n-Hexan. — *1.3-Dimethyl-4-phenyl-4-propionoxypiperidinhydrochlorid*, $C_{16}H_{23}O_2N \cdot HCl$: obiges Gemisch der α- u. β-Form wird mit Propionsäureanhydrid in Pyridin behandelt. Bei der Aufarbeitung können zwei Fraktionen erhalten werden: *α-Form*, F. 212—214°, aus Aceton + wenig Methanol, *β-Form*, F. 190—192°, aus Aceton. — Verss., den *dl-α-Ester* mit d-Weinsäure opt. zu zerlegen, schlugen fehl. Der Umsatz des *dl-β-Esters* mit d-Weinsäure in Aceton liefert *zwei saure Tartrate*, $C_{16}H_{23}O_2N \cdot C_4H_6O_6 \cdot H_2O$: I, F. 163—165°, aus Methyläthylketon, $[\alpha]_D^{25} = +13{,}1°$ (3%ig. Lsg. in Methanol). II, F. 95—103°, aus Isopropylalkohol, $[\alpha]_D^{25} = +12{,}8°$ (3%ig. Lsg. in Methanol). — Mit *l-Äpfelsäure* gibt der *dl-β-Ester zwei saure Malate*, $C_{16}H_{23}O_2N \cdot C_4H_6O_5$: III, F. 134—135°, aus Aceton, $[\alpha]_D^{26} = -2{,}26°$ (5%ig. Lsg. in Wasser). IV, F. 114—115°, aus Aceton, $[\alpha]_D^{26} = -2{,}74°$ (5%ig. Lsg. in Wasser). — Eine bestimmte Konfiguration kann den Salzen nicht zugeschrieben werden. Die Drehung muß in jedem Fall auf das Anion zurückgeführt werden. (J. org. Chemistry **12**. 911—14. Nov. 1947.) Henkel. 3221

Everette I. May und **Erich Mosettig**, *Biguanid- und Harnstoffderivate des Chinolins.* Im Rahmen von Unterss. über Malariaheilmittel stellten Vff., ausgehend vom *8-Amino-6-methoxychinolin* (I), verschied. Biguanid- u. Harnstoffderivv. des Chinolins her.

Versuche: *1-(6-Methoxy-8-chinolyl)-biguanid, Hydrochlorid*, $C_{12}H_{15}ON_6Cl$, aus dem Hydrochlorid von I u. Dicyandiamid in A., Nadeln, F. 243—245,5° Zers.; freie Base, $C_{12}H_{14}ON_6 \cdot 0{,}5H_2O$, F. 165,5—166,5° (Gasentwicklung). — *1-Isopropyl-5-(6'-methoxy-8'-chinolyl)-biguanid, Hydrochlorid*, $C_{15}H_{21}ON_6Cl$, aus dem Hydrochlorid von I u. 1-Cyan-3-isopropylguanidin (C. **1947**. 1658) in A., Nadeln, F. 234—236°. — *1-Isopropyl-3-(6'-methoxy-8'-chinolyl)-thioharnstoff* (II), $C_{14}H_{17}ON_3S$, aus I u. Isopropylisothiocyanat in A., Stäbchen aus Methanol, F. 136—137,5°. — *1-Isopropyl-3-(6'-methoxy-8'-chinolyl)-2-methyl-2-thiopseudoharnstoff*, $C_{15}H_{19}ON_3S$, durch langsame Zugabe von CH_3J zu einer Lsg. von II in absol. A., Prismen aus wss. Methanol, F. 82—83,5°. — Alle Verss., das *4-Amino-7-chlorchinolin* (III) mit Dicyandiamid bzw. 1-Cyan-3-isopropylguanidin umzusetzen oder aus III das entsprechende Isothiocyanat darzustellen, schlugen fehl. Hierbei isolierte Salze von III: *Nitrat*, $C_9H_8O_3N_3Cl$, aus A. + W. Nadeln, F. 274° Zers. — *Hydrosulfid*, $C_9H_9N_2ClS$, aus Chlf. gelbe Prismen, F. 150° Zers. (J. org. Chemistry **12**. 869—71. Nov. 1947. Bethesda, Md., National Inst. of Health.) Henkel. 3221

J. L. M. Stephen, **I. M. Tonkin** und **James Walker**, *Tetrahydroacridone und verwandte Verbindungen als Antimalariamittel. 4-Oxy-7-methoxy-3-n-heptylchinaldin (Endochin)* (I) (Salzer, C. **1949**. I. 302) besitzt prophylakt. Wrkg. bei der Vogelmalaria. Bei chem. verwandten Verbindungsreihen II, III u. IV wurde, *eine entsprechende Substitution im Benzolring vorausgesetzt*, eine ähnliche Wrkg. beobachtet. So zeigt 3-Methoxyacridon keine Wrkg., während das Tetrahydroderiv., das *7-Methoxy-1.2.3.4-tetrahydroacridon* (II, R = CH_3O) 2mal so wirksam ist wie Sulfadiazin u. 4mal so wirksam wie I. Die Verbb. wurden durch Kondensationen aromat. Amine mit β-

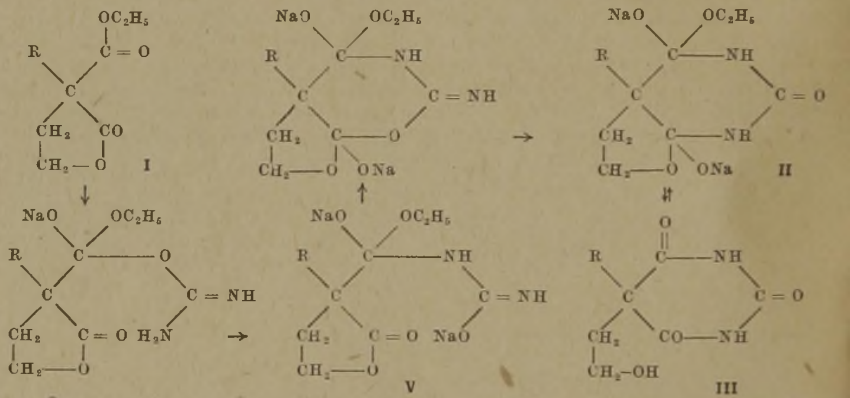


Ketoestern u. anschließenden therm. Ringschluß in sd. Diphenyl (Kp. 255°) dargestellt. o- u. p-substituierte Amine geben bei der Kondensation nur je eine Verb.; m-substituierte Amine dagegen z. B. über den 2-m-Anisidinocyclohexen-1-carbonsäureäthylester 2 Verbb., *8-* u. *6-Methoxy-1.2.3.4-tetrahydroacridon*, oder über β-m-Anisidino-α-n-heptylcrotonsäureäthylester *Endochin* (I), F. 213—214°, u. das isomere *4-Oxy-5-methoxy-3-n-heptylchinaldin*, F. 219—220°. Außer II (R = CH_3O in 7) u. I waren weiter *12-Oxy-9-methoxy-* bzw. *12-Oxy-9-chlordihydro-β-chininden* (III, R = CH_3O, bzw. Cl in 9) wirksam. Unwirksam waren 2.4-Dioxychinolin, 4-Oxychinaldin, 4-Oxy-6-methoxychinal-

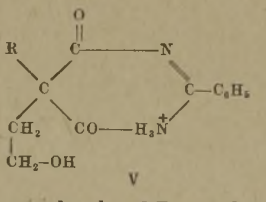
din, 4-Oxy-8-methoxychinaldin, 2-Oxy-6-methoxylepidin, 1.2.3.4-Tetrahydroacridon u. 3-Methoxyacridon. Hieraus folgt, daß für die Wirksamkeit Substitution im Benzolring Voraussetzung ist, wobei die Methoxygruppe besser wirksam ist als die Chlor- bzw. Äthoxysubstitution. — Für die Darst. obengenannter Verbb. wurden allg. aromat. prim. Amine mit β-Ketoestern gemischt u. nach Zugabe eines Tropfens konz. HCl einige Tage bei 37° stehen gelassen. Ringschluß erfolgt in sd. Diphenyl über 15 Min., wobei A. abgespalten wird. Nach dem Erkalten wird das Diphenyl durch Ae. entfernt u. die Oxyverb. aus zweckmäßigen Lösungsmitteln umkrystallisiert. *7-Methoxy-1.2.3.4-tetrahydroacridon*, $C_{14}H_{15}O_2N$, aus p-Anisidin u. Cyclohexanon-2-carbonsäureäthylester (**V**), aus A. oder besser Pyridin in flachen Platten, F. 313°, Ausbeute 86%. Zwischenprod. *2-p-Anisidinocyclohexen-1-carbonsäureäthylester*, $C_{16}H_{21}O_3N$, aus Methanol Prismen, F. 70°. — *8-Methoxy-1.2.3.4-tetrahydroacridon*, $C_{14}H_{15}O_2N$, a) aus 4-Methoxyanthranilsäure u. Cyclohexanon bei 220—230° über 1 Stde. mit Ae. extrahiert zur Entfernung von m-Anisidin (als Acetylverb. charakterisiert, F. 80°) u. nicht umgesetztem Cyclohexanon, aus A. kleine hexagonale Platten, F. 309°. b) aus m-Anisidin u. **V** im Gemisch mit der 6-Methoxyverb., das nicht getrennt werden konnte. Wird das Gemisch in warmem Eisessig gelöst u. mit konz. HCl versetzt, so fällt nur das Hydrochlorid der 8-Methoxyverb. aus. — *6-Methoxy-1.2.3.4-tetrahydroacridon*, $C_{14}H_{15}O_2N$, als Hydrochlorid aus der Mutterlauge des 8-Methoxyhydrochlorids. Hieraus die Base aus A. in abgeplatteten Nadeln, F. 326°. — *9-Methoxy-1.2.3.4-tetrahydroacridon*, $C_{14}H_{15}O_2N$, aus o-Anisidin u. **V**, aus Butanol in Platten, F. 286—288°. Ausbeute 60%. — *7-Äthoxy-1.2.3.4-tetrahydroacridon*, $C_{15}H_{17}O_2N$, aus p-Phenetidin u. **V**, aus Pyridin in Nadeln, oder aus A. in Prismen, F. 292—293°. Als Zwischenprod. *2-p-Phenetidinocyclohexen-1-carbonsäureäthylester*, $C_{17}H_{23}O_3N$, aus A. in langen Prismen, F. 87°. — *7-Chlor-1.2.3.4-tetrahydroacridon*, $C_{13}H_{12}ONCl$, aus p-Chloranilin u. **V**, aus A. in mkr. Prismen, F. > 330°. Als Zwischenprod. *2-p-Chloranilinocyclohexen-1-carbonsäureäthylester*, $C_{15}H_{18}O_2NCl$, aus wss. A. in kurzen Prismen, F. 67°. — *7-Methyl-1.2.3.4-tetrahydroacridon*, $C_{14}H_{15}ON$, aus p-Toluidin u. **V**, aus verd. Essigsäure in dünnen Platten, F. >330°, Ausbeute 40%. — *7.8-Dimethoxy-1.2.3.4-tetrahydroacridon*, $C_{15}H_{17}O_3N$, aus 4-Aminoveratrol u. **V**, aus wss. A. in mkr. Platten, F. >330°, Ausbeute 65%. — *12-Oxy-9-methoxy-2.3-dihydro-β-chininden*, $C_{13}H_{13}O_2N$, aus p-Anisidin u. Cyclopentanon-2-carbonsäureäthylester (**VI**), aus A. feine Nadeln, F. >330°, Ausbeute 59%. Als Zwischenprod. *2-p-Anisidinocyclopenten-1-carbonsäureäthylester*, $C_{15}H_{19}O_3N$, aus verd. A. kurze Nadeln, F. 54—55°. — *12-Oxy-9-äthoxy-2.3-dihydro-β-chininden*, $C_{14}H_{15}O_2N$, aus p-Phenetidin u. **VI**, aus A. in unregelmäßigen Platten, F. 300°, Ausbeute 59%. Als Zwischenprod. *2-p-Phenetidinocyclopenten-1-carbonsäureäthylester*, $C_{16}H_{21}O_3N$, aus A. in kurzen Prismen, F. 53°. — *9-Chlor-12-oxy-2,3-dihydro-β-chininden*, $C_{12}H_{10}ONCl$, aus p-Chloranilin u. **VI**, aus verd. Essigsäure in langen Nadeln, F. 330°, Ausbeute 60%. — *7-Methoxy-3-methyl-1.2.3.4-tetrahydroacridon*, $C_{15}H_{17}O_2N$, aus p-Anisidin u. 4-Methylcyclohexanon-2-carbonsäureäthylester (**VII**), aus 50%ig. A. oder wss. Pyridin in mkr. rechtwinkligen Platten, F. 346—347°, Ausbeute 40%. — *8-Methoxy-3-methyl-1.2.3.4-tetrahydroacridon*, $C_{15}H_{17}O_2N$, zusammen mit dem 6-Methoxy-Isomeren aus m-Anisidin u. **VII**, aus Pyridin in mkr. Nadeln, F. 324°, Ausbeute 56%. — *9-Methoxy-3-methyl-1.2.3.4-tetrahydroacridon* $C_{15}H_{17}O_2N$, aus o-Anisidin u. **VII**, aus A. in rechtwinkligen Platten, F. 270—273°, Ausbeute 62%. — *7-Methoxy-1-methyl-1.2.3.4-tetrahydroacridon*, $C_{15}H_{17}O_2N$, aus p-Anisidin u. 6-Methylcyclohexanon-2-carbonsäureäthylester (**VIII**), aus verd. A. in rechtwinkligen Platten, F. 280—281°, Ausbeute 41%. — *8-Methoxy-1-methyl-1.2.3.4-tetrahydroacridon*, $C_{15}H_{17}O_2N$, aus m-Anisidin u. **VIII**, aus A. in feinen Nadeln, F. 277 bis 278°, Ausbeute 23%. — *9-Methoxy-1-methyl-1.2.3.4-tetrahydroacridon*, $C_{15}H_{17}O_2N$, aus o-Anisidin u. **VIII**, aus Essigester in kleinen Würfeln, F. 245—246°, Ausbeute 24%. — *7-Methoxy-3-äthyl-1.2.3.4-tetrahydroacridon*, $C_{16}H_{19}O_2N$, aus p-Anisidin u. 4-Äthylcyclohexanon-2-carbonsäureäthylester (**IX**), aus. A. in rechtwinkligen Platten, F. 334°, Ausbeute 72%. — *8-Methoxy-3-äthyl-1.2.3.4-tetrahydroacridon*, $C_{16}H_{19}O_2N$, aus m-Anisidin u. **IX**, schwierig vom 6-Methoxy-Isomeren zu trennen, aus Methanol in feinen Nadeln, F. 291°, Ausbeute 64%. — *9-Methoxy-3-äthyl-1.2.3.4-tetrahydroacridon*, $C_{16}H_{19}O_2N$, aus o-Anisidin u. **IX**, aus A. in mkr. Prismen, F. 218—219°, Ausbeute 64%. Zwischenprod. *2-o-Anisidino-5-äthylcyclohexen-1-carbonsäureäthylester*, $C_{18}H_{25}O_3N$, aus Methylalkohol in rechtwinkligen Platten, F. 60°. — *7-Methoxy-1-äthyl-1.2.3.4-tetrahydroacridon*, $C_{16}H_{19}O_2N$, aus p-Anisidin u. 6-Äthylcyclohexanon-2-carbonsäureäthylester, aus Methanol in rechtwinkligen Platten, F. 252—253°, Ausbeute 40%. — *4-Oxy-6-methoxy-3-äthylchinaldin*, $C_{13}H_{15}O_2N$, aus p-Anisidin u. α-Äthylacetessigester, aus Pyridin in feinen Nadeln, F. 290°, Ausbeute 46%. — *4-Oxy-6-methoxy-3-n-heptylchinaldin*, $C_{18}H_{25}O_2N$, aus p-Anisidin u. α-n-Heptylacetessigester (**X**), aus Methanol in feinen rechtwinkligen Platten, F. 236—237°, Ausbeute 97%. — *4-Oxy-7-methoxy-3-n-*

heptylchinaldin (*Endochin*), $C_{18}H_{25}O_2N$, im Gemisch mit dem 5-Methoxy-Isomeren in 61%ig. Ausbeute aus m-Anisidin u. **X**, aus Methanol die 7-Methoxyverb. in feinen Nadeln, F. 213—214°. Aus der Mutterlauge nach weiterer Abscheidung der 7-Methoxyverb. über das Hydrochlorid *5-Methoxyverb.*, aus wenig Methanol oder 50%ig. A. in feinen Nadeln, F. 219—220°. — *4-Oxy-8-methoxy-3-n-heptylchinaldin*, $C_{18}H_{25}O_2N$, aus o-Anisidin u. **X**, aus Methanol in feinen Prismen, F. 155—156°, Ausbeute 60%. — *2-Nitro-4-methoxyphenylcyanid*, $C_8H_6O_3N_2$, aus 3-Nitro-4-aminoanisol nach Sandmeyer aus Methanol in schmalen Platten, F. 139°. — *2-Nitro-4-methoxybenzoesäure*, aus dem Cyanid durch 5std. Kochen mit einer Mischung aus gleichen Teilen Eisessig, konz. Schwefelsäure u. W., gereinigt durch Umfällen, F. 195—196°. — *4-Methoxyanthranilsäure*, aus der entsprechenden Nitrosäure durch Hydrierung in ammoniakal. Lsg. in Ggw. von Pd-Strontiumcarbonat, aus 40%ig. Essigsäure feine Prismen, F. 180—181° — *α-n-Heptylidenacetessigester*, $C_{13}H_{22}O_3$, aus frisch dest. Önanthaldehyd u. Acetessigester unter Kühlung mit Eis + Kochsalz u. Sättigen mit trockenem HCl über 18 Stdn., in W. eingerührt u. ausgeäthert, Kp.$_{14}$ 150—152°. — *α-n-Heptylacetessigester* (**X**), $C_{13}H_{24}O_3$, aus dem ungesätt. Ester durch Hydrieren in A. in Ggw. von Pd-Strontiumcarbonat, Kp.$_{11}$ 144—146°. (J. chem. Soc. [London] **1947**. 1034—39. Aug. London, National Inst. for Med. Res.) Pöhls. 3221

Glenn S. Skinner, Arthur Stokes und **George Spiller**, *Kondensationen von α-Alkyl-α-carbäthoxy-γ-butyrolactonen*. (Vgl. auch C. **1947**. 48.) *α-Alkyl-α-carbäthoxy-γ-butyrolactone* (**I**) reagieren mit Harnstoff in Ggw. von Alkoholat mit etwas geringerer Reaktionsfreudigkeit als mit Thioharnstoff, unter Bldg. von schwer lösl. Additionsprodd. (**II**), die mit kalten Mineralsäuren in *Alkyloxyäthylbarbitursäuren* (**III**) übergehen. Während *Äthylisoamylmalonester* (**IV**) unter diesen Bedingungen keine Barbitursäurederivv



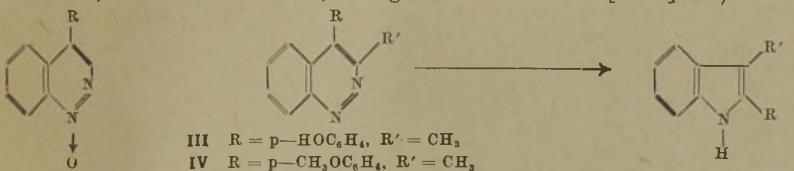
liefert, entstehen aus *α-Isoamyl-α-carbäthoxy-γ-butyrolacton* (I, R = C_5H_{11}) 80—90% **III** (R = C_5H_{11}). Beim Benzamidin bleibt die Kondensation bei der Verb. **V** (vom Typ **VI**) stehen, ein Ringschluß erfolgte selbst bei 75° nicht. Da die **II** sowohl durch Kondensation von **I** mit Harnstoff (oder Thioharnstoff), als auch aus **III** mit Natriumäthylat entstehen, wird folgender Bildungsmechanismus angenommen. Die **III** können über die entsprechenden β-Bromäthylsäuren in die β-Aminoäthylsäuren übergeführt werden. Diese liefern durch Diazotieren die **III** zurück.



Versuche: **II** (R = iso-C_5H_{11}), $C_{13}H_{22}O_5N_2Na_2$, aus Harnstoff u. **I** (R = iso-C_5H_{11}) in alkoh. Natriumäthylat bei 25° u. gelindem Erwärmen auf 44° als Nd., aus A. Krystalle; hieraus *5-Isoamyl-5-[β-oxyäthyl]-barbitursäure* (**VII**) durch Ansäuern, F. 178°, Ausbeute 80—90%. Läßt man vor der Zugabe des Harnstoffs 51 Stdn. lang alkoh. Natriumäthylat auf **I** einwirken, entstehen nur 39% **VII**, neben 51% *α-Isoamyl-γ-buttersäurelacton*, $C_9H_{16}O_2$, als PAe.-Extrakt des sauer gestellten Reaktionsprod. Kp.$_4$ 90—93°. — 63% *5-Äthyl-5-isoamylbarbitursäure* können maximal aus **IV** auf einem analogen Wege bei 67° erhalten werden. — **V**, (R = iso-C_5H_{11})$C_{17}H_{24}O_4N_2$, wie für **II** beschrieben aus **I** (R = iso-C_5H_{11}) u. Benzamidinchlorhydrat bei 60°, später bei 75° u. Ansäuern des Verdampfungsrückstandes, aus heißem Chlf. mit wenig A., Zersetzungspunkt 147°, unter NH_3-Entwicklung. — *5-Isoamyl-5-[β-aminoäthyl]-barbitursäure*, $C_{11}H_{19}O_3N_3$, aus der Brom

äthylbarbitursäure in A. mit kaltem 6%ig. alkoh. NH_3, F. 212—213°, Ausbeute 81%; *Acetylverb.*, $C_{13}H_{21}O_4N_3$, mit Essigsäureanhydrid in Bzl., F. 237—238°, Ausbeute 94%. — *5-Isoamyl-5-[β-methylxanthogenäthyl]-barbitursäure*, $C_{13}H_{20}O_4N_2S$, aus der Bromäthylbarbitursäure mit Methylkaliumxanthogenat in sd. methanol. HCl, aus Methanol, F. 172°, Ausbeute 87%. — *5-Äthyl-5-[β-bromäthyl]-barbitursäure*, $C_8H_{11}O_3N_2Br$, F. 164—165°, Ausbeute 96%. — *5-Äthyl-5-[β-aminoäthyl]-barbitursäure*, $C_8H_{13}O_3N_3$, F. 226—228°, Ausbeute 75%; *Acetylverb.*, $C_{10}H_{15}O_4N_3$, F. 239—240°, Ausbeute 75%. — *5-n-Butyl-5-[β-aminoäthyl]-barbitursäure*, $C_{10}H_{17}O_3N_3$, F. 204° (Zers.), Ausbeute 75%; *Trimethylammoniumbromid* $C_{13}H_{24}O_3N_3Br$, aus der Bromäthylsäure mit Trimethylamin in absol. A. im Eisschrank, aus A., F. 250—251° (Zers.). (J. Amer. chem. Soc. **69**. 3083—86. Dez. 1947. Newark, Del., Univ., Dep. of Chem.) Gold. 3252

C. M. Atkinson und **J. C. E. Simpson**, *Cinnoline.* XIV. Mitt. *N-Oxyde von 4-Arylcinnolinen. Umwandlung von 4-substituierten Cinnolinen in Indole.* (XIII. vgl. Kenefford u. Simpson, C. **1947**. 1851.) Die Ähnlichkeit gewisser Cinnolintypen mit Azoverbb. veranlaßte die Vff., einige charakterist. Eigg. bei 4-Arylcinnolinen zu prüfen. So liefern diese mit H_2O_2 N-Oxyde, denen die Konst. I zugeschrieben wird u. die im Gegensatz zu dem N-Oxyd des Chinoxalins keine Peroxydeigg. zeigen (vgl. McIlwain, C. **1945**. II. 31). Bei dem Vers., das als Vinyloges einer Azoxyverb. anzusehende *4-Phenyl-3-methylcinnolin-N-oxyd* (**II**) in der Phenylgruppe zu nitrieren, wurden unerwartet komplex zusammengesetzte Reaktionsprodd. isoliert, die mit α-, β-, γ- u. δ-*Nitro-4-phenyl-3-methylcinnolin-N-oxyd* bezeichnet werden; Dinitroverbb. wurden nicht gefunden (vgl. auch King u. King, J. chem. Soc. [London] **1945**. 824). Bei der Behandlung mit Na in A. werden in 4-Stellung substituierte Cinnoline teilweise zu den entsprechenden in 3-Stellung substituierten Indolen red.; der Umfang dieser Red. konnte durch Best. des dabei gebildeten NH_3 erfaßt werden. Aus den Unterss. des Einfl. der Substitution auf diese Red. ergab sich, daß eine CH_3-Gruppe in 3-Stellung u. eine p-OH-Gruppe in der 4-ständigen C_6H_5-Gruppe die Red. begünstigen; eine C_6H_5-Gruppe in 3-Stellung verzögert sie. Es kann angenommen werden, daß der n. elektromere Effekt des Substituenten in 3-Stellung nicht allein einflußreich ist (vgl. auch Neber, Knöller, Herbst u. Trisslei, Liebigs Ann. Chem. **471**. [1929.] 113).



I

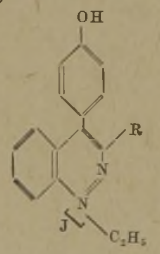
III R = p—HOC_6H_4, R′ = CH_3
IV R = p—$CH_3OC_6H_4$, R′ = CH_3
V R = p—$CH_3OC_6H_4$, R′ = H
VI R = p—HOC_6H_4, R′ = H
VII R = p—HOC_6H_4, R′ = C_6H_5
VIII R = p—$CH_3OC_6H_4$, R′ = C_6H_5
IX R = C_6H_5, R′ = CH_3

X R = C_6H_5, R′ = CH_3
XI R = p—$CH_3OC_6H_4$, R′ = CH_3
XII R = p—HOC_6H_4, R′ = CH_3

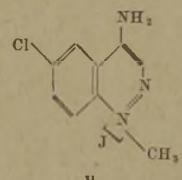
Versuche: *4-(p-Oxyphenyl)-3-methylcinnolin* (**III**), $C_{15}H_{12}ON_2$, aus *4-(p-Anisyl)-3-methylcinnolin* (**IV**) mit sd. wss. HBr (D. 1,5), aus A. gelbe Prismen, F. 241 bis 242°; Na-Salz seidige Nadeln. — *4-(p-Anisyl)-cinnolin* (**V**), $C_{15}H_{12}ON_2$, nach Störmer u. Gaus (Ber. dtsch. chem. Ges. **45**. [1912.] 3104); *Chlorhydrat*, aus Essigsäure oder 2nHCl gelbe Nadeln, F. 215—217° (Zers.). — *4-(p-Oxyphenyl)-cinnolin* (**VI**), $C_{14}H_{10}ON_2$, aus **V** mit sd. wss. HBr (D. 1,45), aus A. gelbe Prismen, F. 234—235°; *Chlorhydrat*, F. 270—273° (Zers.); *Acetylverb.*, $C_{16}H_{12}O_2N_2$, aus A. gelbe Krystalle, F. 127,5—128°. — *3-Phenyl-4-(p-oxyphenyl)-cinnolin* (**VII**), $C_{20}H_{14}ON_2$, aus *3-Phenyl-4-(p-anisyl)-cinnolin* (**VIII**) mit HBr in Eisessig, aus Eisessig Nadeln, F. 283—286°. — **II**, $C_{15}H_{12}ON_2$, aus *4-Phenyl-3-methylcinnolin* (**IX**) in Eisessig mit 30%ig. H_2O_2 bei 90—95°, aus wss. A. oder verd. Essigsäure Nadeln, F. 124—125°, Ausbeute 80—90%. — *4-Phenyl-3-benzylcinnolin-N-oxyd*, $C_{21}H_{16}ON_2$, aus wss. A. F. 110—111°; die Schmelze wird erst bei 130° klar. — *3.4-Diphenylcinnolin-N-oxyd*, $C_{20}H_{14}ON_2$, aus Essigester oder Essigsäure gelbe prismat. Nadeln, F. 196—198° (klar bei 202°). **IV**-*N-Oxyd*, $C_{16}H_{14}O_2N_2$, aus verd. Essigsäure Blättchen, F. 161°. — **VIII**-*N-Oxyd*, $C_{21}H_{16}O_2N_2$, aus wss. A. schwach braune Blättchen, F. 176—177°. — Die Nitrierung von **II** mit HNO_3 (D. 1,48) u. konz. H_2SO_4 (D. 1,84) bei —13 bis —10° liefert α-*Nitro*-**II**, $C_{15}H_{11}O_3N_3$, aus viel Aceton gelbe Klümpchen, F. 256—257°. Aus dem Verdampfungsrückstand der Acetonlsg. wenig β-*Nitro*-**II**, aus Bzl. schwach gelbe Platten, F. 235—238°, aus dem Eluat der Adsorption an Al_2O_3 γ-*Nitro*-**II**, aus wss. Aceton gelbe prismat. Nadeln, F. 218—219°,

u. *δ-Nitro*-II durch fraktionierte Krystallisation, aus Essigester Nadeln, F. 198—199°. — *3-Phenyl-2-methylindol* (X), aus IX in sd. A. mit Na, Verdünnen des Reaktionsprod. mit W. u. Extrahieren mit Ae. als Öl, in Mischung mit unverändertem IX; IX-*Pikrat*, $C_{21}H_{15}O_7N_5$, schwer lösl. in A., braune Blättchen oder prismat. Nadeln, F. 179—181°; X-*Pikrat*, $C_{21}H_{16}O_7N_4$, leichter lösl. in A., purpurfarbene Nadeln mit grünem Glanz, F. 139—141°. — *3-(p-Anisyl)-2-methylindol* (XI), $C_{16}H_{15}ON$, aus IV, aus Bzl. + Ligroin oder wss. A. Nadeln, F. 127—128°; *Pikrat*, $C_{22}H_{18}O_8N_4$, schwarze Nadeln, F. 128—130°. — *3-(p-Oxyphenyl)-2-methylindol* (XII), $C_{15}H_{13}ON$, aus III, aus Bzl. Prismen, F. 135—136°. — Ein Prod. vom F. 132—145° entsteht in geringen Mengen aus VIII. — VII wird nach der Red. in sd. A. mit Na unverändert zurückgewonnen; V liefert ein Harz. — *3-(p-Oxyphenyl)-indol*, $C_{14}H_{11}ON$, aus VI, aus Bzl. goldgelbe prismat. Nadeln, F. 152—154°. — *Skatol*, C_9H_9N, aus 4-Methylcinnolin oder 6- bzw. 7-Chlor-4-methylcinnolin, aus Ligroin F. 95,5—96,5°; *Pikrat*, $C_{15}H_{12}O_7N_4$, aus A. rote Nadeln, F. 177—178°, wird an der Luft gelb u. hat nach 3 Tagen einen F. von 225—230°. (J. chem. Soc. [London] 1947. 1649—52. Dez. Durham, Univ. Coll., u. Liverpool, School of Trop. Med.) Gold. 3252

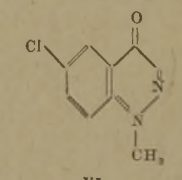
J. C. E. Simpson, *Cinnoline*. XV. Mitt. *Die alkalische Zersetzung einiger quaternärer Salze 4-substituierter Cinnoline*. (XIV. vgl. vorst. Ref.) In 4-Stellung arylierte Cinnoline liefern mit Jodäthyl die entsprechenden quaternären Ammoniumjodide. Sie zerfallen mit Alkalien leicht unter Rückbldg. der Cinnoline u. Bldg. von Acetaldehyd. Eine ähnliche Rk. wurde von McIlwain (C. **1938**. I. 604) für Alkylphenazoniumsalze beschrieben; Ullmann u. Dieterle (Ber. dtsch. chem. Ges. **37**. [1904.] 23) fanden ähnliche Verhältnisse bei den quaternären Ammoniumsalzen des 3.4-Benzocinnolins; die hohe Acetaldehydausbeute läßt allerdings nur einen qualitativen Vgl. mit der von McIlwain (l. c.) mitgeteilten Rk. zu. Als Folge einer anionoiden Substitution wurde im Falle von *Äthyl-4-(p-oxyphenyl)-cinnoliniumjodid* (I) neben *4-(p-Oxyphenyl)-cinnolin* (II) *x-Jod-4-(p-oxyphenyl)-cinnolin* (III) isoliert. Der Reaktionsverlauf der alkal. Zers. ist weitgehend von der Natur des Substituenten in 4-Stellung abhängig. Das aus *6-Chlor-4-aminocinnolin* (IV) mit Jodmethyl erhaltene Cinnoliniumsalz V liefert mit Alkalien eine Pseudobase, die bei Zimmertemp. beständig ist, aber beim Erwärmen in *6-Chlor-1-methyl-4-cinnolon* (VI) u. NH_3 zerfällt. VI ist ident. mit der aus *6-Chlor-4-oxycinnolin* (VII) mit Dimethylsulfat erhaltenen Verb.; aus *4.6-Dichlorcinnolin* (VIII) u. NaMethylat entsteht das isomere *6-Chlor-4-methoxycinnolin* (IX), womit bewiesen ist, daß auch in IV N^1 das bas. Zentrum ist.



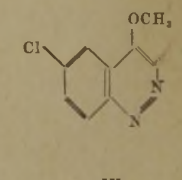
I R = H
X R = C_6H_5



V



VI

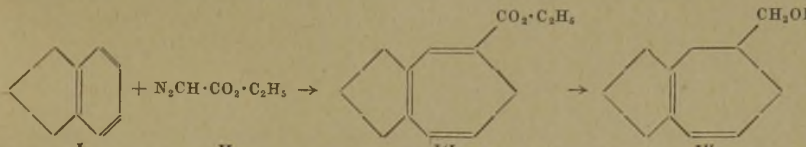


IX

Versuche: *4-Phenyl-3-methylcinnolinäthyljodid*, $C_{17}H_{17}N_2J$, mit C_2H_5J in sd. A., nach dem Einengen u. Fällen mit Ae. hellrote Nadeln aus A., F. 206—207°. *3-Phenyl-4-(p-oxyphenyl)-cinnolinäthyljodid* (X), $C_{22}H_{19}ON_2J$, aus A. orange Blättchen, F. 227 bis 228° (Zers.), neben einem *Diäthyljodid*, $C_{24}H_{24}ON_2J_2$, aus der alkoh. Mutterlauge, aus A. dunkelrote Platten, F. 216—217°; liefert mit heißer 1nNaOH *3-Phenyl-4-(p-oxyphenyl)-cinnolin*, F. 283—285°. Farbe der Salze in Piperidin grün, beim Verdünnen blaugrün. — I, $C_{16}H_{15}ON_2J$, aus A. scharlachrote Prismen, F. 237—239°; Farbe in konz. H_2SO_4 karminrot, beim Verdünnen gelb, in A. mit Piperidin purpurrot. — Die Zers. von I mit $2nNa_2CO_3$ oder 2nNaOH bei 90—95° liefert Acetaldehyd, identifiziert als 2.4-Dinitrophenylhydrazon (F. 166,5—167,5°) u. II, F. 229—231°; *Acetylverb.*, F. 127,5—128,5°; mit $4nNH_4OH$ bei Zimmertemp. wurde unverändertes I erhalten. — III, $C_{14}H_9ON_2J$, aus I mit $2nNa_2CO_3$ bei Zimmertemp. (4 Monate), F. 243—244°; *Acetylverb.*, $C_{16}H_{11}O_2N_2J$, aus Bzl. + Ligroin schwachgelbe Krystalle, F. 159—160°. — IX, $C_9H_7ON_2Cl$, aus VIII u. Na-Methylat in sd. Methanol u. Ansäuern, aus Methanol Blättchen, F. 169,5—170°. — VI, $C_9H_7ON_2Cl$, aus VII mit Dimethylsulfat u. wss. KOH auf dem Wasserbad, aus A. schwachgelbe Nadeln, F. 221—222° unter vorherigem Sintern. — *6-Chlor-4-aminocinnolinmethyljodid* (V), $C_9H_9N_3ClJ \cdot 0{,}5\,H_2O$, aus IV mit CH_3J in sd.

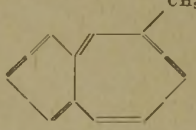
Methanol, aus W. gelbe Nadeln, F. 225—226° (Zers.). — Bei der Zers. von **V** mit 2nNaOH entsteht **VI** vom F. 220—221° neben NH_3, einem Prod. vom F. 162—165° u. einem Jodid unbekannter Konst., das aus A. in gelben Nadeln vom F. 237—238° krystallisiert. (J. chem. Soc. [London] **1947**. 1653—56. Dez. Durham, Univ. Coll. u. Liverpool, School of Trop. Med.) GOLD. 3252

Herbert Arnold, *Untersuchungen zur Darstellung 6-alkylierter Azulene.* II. Mitt) *Dehydrierung des Cyclopentanocycloheptadienylmethanols.* (I. vgl. C. **1943**. II. 1870. Ausgehend vom Indan (**I**) gelangt man durch Anwendung der Diazoessigester (**II**)-Meth. u. Red. der entstandenen Carbäthoxyverb. (**III**) nach BOUVEAULT-BLANC zu dem Alkohol **IV**, der durch Dehydrierung mit S oder Pd-Tierkohle in das *5-Methylazulen* (**V**) übergeht. Dadurch ist erwiesen, daß die Anlagerung von **II** an **I** an den C-Atomen 4



I II III IV

u. 5 erfolgt, während beim 4.7-Dimethylindan eine 5.6-Addition von **II** stattfindet (vgl. PLATTNER u. RONIGER C. **1943**. II. 319). *4-Oxymethyl-1.2-trimethylencycloheptadien-(1.6)* (**IV**), $C_{11}H_{16}O$. Die aus **I** u. **II** erhaltene rohe Esterfraktion **III** ($Kp._{0,2}$ 125—145°) wird mit Na + A. reduziert. Öl mit stark hyazinthenartigem Geruch, $Kp._1$ 108—110°, $n_D^{22} = 1{,}5260$. — *5-Methylazulen* (**V**), durch Dehydrierung von **IV** mit Pd-Kohle bzw. S, rohes Blauöl, $Kp._{14}$ 135—139°. Die Reinigung erfolgt über die *Trinitrobenzolverb.*, F. 151—152°, die in Hexan an Al_2O_3 zerlegt wird. Spektrum von **V** in Hexan: 718f, 681f, 648f, 618f, 590f, 567mf, 547m, 527s. (Bezeichnung s. PLATTNER, C. **1942**. II. 41). (Chem. Ber. **80**. 123—27. März 1947. Frankfurt a. M., Chemotherapeut. Forschungsinst. „Georg-Speyer-Haus", Chem. Abtlg.). HENKEL. 3550



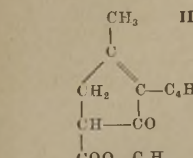
V

Herbert Arnold, *Untersuchungen zur Darstellung 6-alkylierter Azulene.* III. Mitt. *Die Darstellung des 6-Methyl-1-isopropylazulens und des 5 (bzw. 7)-Methyl-1-isopropylazulens.* (II. vgl. vorst. Ref.) Die Anwendung des Diazoessigesterverf. analog dem im vorigen Ref. beschriebenen auf 1-Isopropylindan (**I**) führt zum *6-Methyl-1-isopropylazulen* (**II**), woraus der lenkende Einfl. des Substituenten im hydrierten Fünfring hervorgeht. Zum Vgl. stellt Vf. durch die übliche Azulensynth. das *1-Isopropylazulen* (**III**) u. das *5* (bzw. *7*)-*Methyl-1-isopropylazulen* (**IV**) dar. Eine Gegenüberstellung der Absorptionsspektren von **II**, **III** u. **IV** beweist unter Berücksichtigung des von PLATTNER gefundenen Zusammenhanges von Farbe u. Konst. bei Azulenen (C. **1942**. II. 41; **1943**. II. 319) die 6-Stellung des Substituenten bei **II**. *1-Isopropylindan* (**I**) wurde durch Hydrierung von Dimethylbenzofulven mit 15%ig. Pd-Kohle im A. gewonnen, $Kp._{17}$ 98—100°, $n_D^{21} = 1{,}5206$. — *1-Isopropylazulen* (**III**). Das Anlagerungsprod. von Diazoessigester (**V**) an **I** wird mit KOH in wenig W. + A. verseift. Dann erfolgt durch Dest. mit 30%ig. Pd-Kohle Decarboxylierung u. Dehydrierung. Das rohe Blauöl ($Kp._{1,5}$ 130—150°) wird über die *Trinitrobenzolverb.* $C_{19}H_{17}O_6N_3$ (braune Nadeln, F. 114 bis 115°) gereinigt, die in Cyclohexan an Al_2O_3 chromatographiert wird. — *5(6)-Chlormethyl-1-isopropylindan* (**VI**), $C_{13}H_{17}Cl$, aus **I** u. HCl + wss. HCHO, $Kp._{14}$ 150—170°, $n_D^{20} = 1{,}5410$; liefert bei der Oxydation mit HNO_3 im Rohr *Trimellitsäure* (F. 219 bis 220°). — *5(6)-Methyl-1-isopropylindan* (**VII**), $C_{13}H_{18}$, durch Hydrierung von **VI** mit 15%ig. Pd-Kohle in A., Öl, $Kp._{16}$ 114—115°. — *5(7)-Methyl-1-isopropylazulen* (**IV**), aus **VII** analog **III**, Blauöl, Kp. 134—146°. Reinigung über die *Trinitrobenzolverb.* $C_{20}H_{19}O_6N_3$, braune Nadeln, F. 149—150°. — *6-Oxymethyl-1-isopropylbicyclo-[0.3.5]-decatrien* (**VIII**), $C_{14}H_{20}O$, durch Red. des Anlagerungsprod. von **V** an **I** nach BOUVEAULT-BLANC, $Kp._4$ 145—158°; *3-Nitrophthalat*, $C_{22}H_{23}O_6N$, aus **VIII** + Nitrophthalsäureanhydrid in Pyridin, aus PAe. Krystalle, F. 130° (Erweichen bei 123°). — *6-Methyl-1-isopropylazulen* (**II**). Das durch Dehydrierung von **VIII** mit S oder Pd-Kohle erhaltene Öl wird über die Phosphorsäureadditionsverb. u. die *Trinitrobenzolverb.* $C_{20}H_{19}O_6N_3$ (braune Nadeln, F. 98—98,5°, aus A.) gereinigt. (Chem. Ber. **80**. 172—78. März 1947.) HENKEL. 3550

F. B. La Forge und **S. B. Soloway,** *Bestandteile von Pyrethrumblüten.* XXI. Mitt. *Nachprüfung der Struktur des Dihydrocinerolons.* (XX. vgl. C. **1948**. I. 913.) In einer früheren Arbeit (vgl. C. **1948**. I. 823) haben die Vff. bereits betont, daß das durch

Hydrierung von natürlichem Cinerolon erhältliche Dihydrocinerolon (I) nicht die ihm bisher zugeschriebene Konst. eines 2-Butyl-3-methyl-5-oxycyclopentenons besitzen kann, sondern daß es die OH-Gruppe in der 4-Stellung tragen muß. Zum Beweis für die Richtigkeit ihrer Behauptung haben die Vff. nunmehr das von Hunsdiecker (C. 1942. II. 1346) synthet. hergestellte Dihydrocineron in seinen 5-Carbonsäureäthylester (II) übergeführt u. diesen nach 2 verschied. Methoden in 2-Butyl-5-oxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-on (III) umgewandelt. III red. kräftig Fehlingsche Lsg., gibt mit Tollens-Reagens einen Ag-Spiegel, bildet ein Osazon u. liefert ein Semicarbazon, das bei 169° schmilzt. I dagegen red. Fehlingsche Lsg. u. Tollens Reagens nur unbedeutend, bildet kein Osazon u. liefert ein Semicarbazon, das bei 185° schmilzt. Zwischen I u. III kann daher keine Identität bestehen, das heißt bei I kann die OH-Gruppe nicht, wie Staudinger u. Ruzicka (Helv. chim. Acta 7. [1924.] 212) angenommen haben, in der 5-Stellung sitzen, sondern muß sich in der 4-Stellung befinden.

II



Versuche: *5-Carbäthoxydihydrocineron* (II), $C_{13}H_{20}O_3$, aus Dihydrocineron u. Äthylcarbonat in Ggw. von Na-Äthylat u. Bzl. oder von NaH u. Ae., $Kp._{0,5}$ 116—120°, $n_D^{25} = 1{,}4740$, Ausbeute 83,5—84%. (Gibt mit wss. NH_3 *Dihydrocineron-5-carbonsäureamid*, $C_{11}H_{17}O_2N$, prismat. Nadeln aus W., F. 98—99°.) — *5-Acetoxy-5-carbäthoxydihydrocineron*, $C_{15}H_{22}O_5$, aus dem vorigen mit Eisessig u. Pb-Tetraacetat, $Kp._{0,4}$ 130 bis 132°, $n_D^{29} = 1{,}4709$, Ausbeute 56%. — *5-Carbamyl-5-oxydihydrocineron*, $C_{11}H_{17}O_3N$, aus dem vorigen u. wss. NH_3, Nadeln aus W., F. 91°, Ausbeute quantitativ. — *2-Butyl-5-oxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-on* (III), $C_{10}H_{16}O_2$, durch Hydrolyse des vorigen mit 10%ig. H_2SO_4, $Kp._{0,3}$ 92°, $n_D^{27} = 1{,}4930$, Ausbeute 60% (*Semicarbazon*, $C_{11}H_{19}O_2N_3$, Krystalle aus Essigester, F. 169°; *Phenylosazon*, $C_{22}H_{26}N_4$, orangegelbe Nadeln aus verd. A., F. 147°; *3.4-Dinitrobenzoat*, $C_{17}H_{18}O_7N_2$, Platten aus A., F. 125—126°). Wird die Hydrolyse mit 25%ig. H_2SO_4 ausgeführt, so entsteht *2-Butyl-3-methyl-2-cyclopenten-1.5-dion*, Öl (*Disemicarbazon*, $C_{12}H_{20}O_2N_6$, Krystalle aus Essigester, F. 244°). — *5-Carbäthoxy-5-chlordihydrocineron*, $C_{13}H_{19}O_3Cl$, durch Kochen des Na-Enolats von II mit p-Toluolsulfonylchlorid in Ggw. von Ae., $Kp._{0,4}$ 115—124°, $n_D^{28} = 1{,}4829$, Ausbeute 90%. — *5-Chlordihydrocineron*, $C_{10}H_{15}OCl$, durch Kochen des vorigen mit HCl u. Eisessig, $Kp._{0,4}$ 84°, $n_D^{23} = 1{,}5000$, Ausbeute 83%. Geht durch Kochen mit K-Formiat in Ggw. von Methanol in III über, Ausbeute 56%. (J. Amer. chem. Soc. 69. 2932—35. Dez. 1947. Beltsville, Md., United States Dep. of Agric.) Nouvel. 3900

Karl Freudenberg, *Zur Sauerstoffbilanz des Lignins.* Nach einem kurzen Überblick über bisherige Arbeiten hinsichtlich der Sauerstoffbest. (Phenolgruppenbest.) im Lignin weist Vf. darauf hin, daß der Phenolgruppengeh. des Cuprambuchenlignins rund 1,5% beträgt. Danach enthält jede 6. Einheit ein Phenolhydroxyl. (Papier 1. 209. Dez. 1947.) P. Eckert. 3900

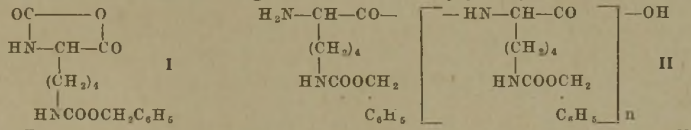
D_3. Makromolekulare Chemie.

H. A. Laitinen, Foil A. Miller und **T. D. Parks,** *Ultraviolette Absorptionsspektren substituierter vinylaromatischer Monomere und Polymere.* Die UV-Absorptionsspektren der Monomeren u. Polymeren einer Anzahl substituierter vinylaromat. Verbb. im Gebiet zwischen 250 u. 300 mμ wurden gemessen. Die Meth. der UV-Absorption wurde erfolgreich auf die Best. des Monomerenverhältnisses in Copolymeren von Butadien mit vielen dieser substituierten vinylaromat. Verbb. angewandt. Die relativen Intensitäten der UV-Absorption verschied. substituierter Polystyrole wurden mit den theoret. Berechnungen von Sklar (Rev. mod. Physics 14. [1942.] 232) verglichen. (J. Amer. chem Soc. 69. 2707—14. Nov. 1947. Univ. of Illinois.) Ritschl. 4010

Fred W. Billmeyer jr., *Messungen des Brechungsindex von Filmen.* Zur Best. des Brechungsindex von durchsichtigen oder durchscheinenden, farblosen oder gefärbten Filmen oder anderen dickeren oder dünneren Körpern mit ebener Oberfläche wird eine ähnliche Meth., wie sie in der Mineralogie schon seit langem angewandt wird, herangezogen. Die Probe wird in geeignete Flüssigkeitsgemische mit bekannten Brechungsexponenten getaucht u. die Intensität des von der Probenoberfläche reflektierten Lichtes als Funktion des Brechungsindex der jeweilig angewendeten Immersionsfl. aufgezeichnet. Der Brechungsindex derjenigen Mischung, bei der die Reflexionsintensität der Filmprobe den niedrigsten Wert erreicht, stellt zugleich den Brechungsindex des Filmmaterials dar. Die zur Herst. der variablen Immersionsmischungen verwendeten Fll. müssen miteinander mischbar sein u. dürfen die Proben nicht angreifen. Geeignete Mischungspaare für die Immersionsfl. sind Benzylalkohol u. CCl_4 oder CCl_4 u. Bzl. bzw. Äthanol. Nachprüfungen an einer Glasplatte mit bekanntem Brechungsindex ergaben befriedigende Übereinstimmung des nach der Immersionsmeth. erhaltenen Wertes von

1,5156 ± 0,0036 mit dem refraktometr. ermittelten Brechungsindex von 1,5171. Es werden die Ergebnisse der nach dieser Meth. an einigen Filmmaterialien gewonnenen Messungen mitgeteilt. Demnach wurden als Brechungsindex bei Polythen n = 1,515 u. 1,519 sowie bei Tetrafluoräthylen n = 1,378 u. 1,376 erhalten. (J. appl. Physics 18. 431—34. Mai 1947. Arlington, N. J., E. I. Du Pont de Nemours and Co., Plastics Dep.) Walter Schulze. 4010

Ephraim Katchalski, Isaac Grossfeld und **Max Frankel**, *Polylysin*. Vff. unterwarfen *ε-Carbobenzoxy-α-carboxyl-l-lysinanhydrid* (I), $C_{15}H_{18}O_5N_2$, der Polymerisation bei 105° u. erhielten wasserlösl. *Polycarbobenzoxylysin* (II) mit einer Kettenlänge von ca. 32 Einheiten, wie aus der Best. der freien NH_2-Endgruppen nach van Slyke hervorging. Die Red. von II mit HJ ergab wasserlösl. *Polylysinhydrojodid*. Dieses enthielt



kein freies Lysin, wie mit der Ninhydrinmeth. nach van Slyke festgestellt wurde. Nach Säurehydrolyse erschien Lysin wieder quantitativ. Die Kupplung mit 2.4-Dinitrofluorbenzol bei Zimmertemp. wurde untersucht. (J. Amer. chem. Soc. **69**. 2564—65. Okt. 1947. Jerusalem, Palästina, Hebrew Univ., Labor. of High Mol. Chem.)
Becker. 4010

R. A. Boissonnas, *Untersuchungen über Stärke*. XXXIII. Mitt. *Chromatographische Analyse synthetischer Gemische von isomeren Trimethylglucosen*. (XXXII. vgl. Meyer u. Gürtler, C. **1948**. II. 67.) Es wurde die quantitative chromatograph. Trennbarkeit von bin. Gemischen folgender 4 isomerer Trimethylglucopyranosen untersucht: *2.3.4-*, *2.3.6-*, *2.4.6-* u. *3.4.6-Trimethylglucose*. Von den beiden letzteren wurde auch die Darst. verbessert sowie auch die von 2.3-*Dimethylglucose*, die wie obige 4 Verbb. u. *2.3.4-Tetramethylglucose* durch Red. in W. an Raney-Ni bei 120° unter 100 at im Stahlautoklaven in die entsprechenden d-Glucite (d-Glucitole; die Bezeichnung *d-Glucit* für den bisher als *d-Sorbit* bezeichneten Hexit ist von Georges, Bower u. Wolfrom, J. Amer. chem. Soc. **68**. [1946.] 2169 übernommen) übergeführt wurden. Die erhaltenen Methylglucite ergaben durch Veresterung mit Azoylchlorid (Chlorid der p-Phenylazobenzolcarbonsäure) in Pyridin die rosaroten krystallisierten, photometr. gut dosierbaren zugehörigen Azoylmethylglucite (Azoyl = p-Phenylazobenzoyl). Die 6 bin. Gemische der 4 Triazoyltrimethylglucite lassen sich mit Al-Oxyd Merck (standardisiert nach Brockmann) unter Verwendung von Chlf. als Lösungs- u. Entwicklungsmittel mit unterhalb 15% Fehler liegender Genauigkeit chromatograph. trennen, während die di- u. tetramethylierten Derivv. mit unterhalb 5% liegendem Fehler von den Triazoyltrimethylgluciten abtrennbar sind. — *2.3.4.6-Tetramethylglucit*, $C_{10}H_{22}O_6$, Öl, $n_D^{20} = 1{,}4593$, $[\alpha]_D^{15} = +10{,}8^0$ (W., c = 4); *2.3.4-*, $C_9H_{20}O_6$, Krystalle, F. 64°, $n_D^{20} = 1{,}4726$ (überschmolzen), $[\alpha]_D^{15} = +8{,}3^0$ (W., c = 3); *2.3.6-*, $C_9H_{20}O_6$, Öl, $n_D^{20} = 1{,}4725$, $[\alpha]_D^{15} = +2{,}4^0$ (W., c = 3); *2.4.6-*, $C_9H_{20}O_6$, Öl, $n_D^{20} = 1{,}4728$, $[\alpha]_D^{15} = +13{,}1^0$ (W., c = 3); u. *3.4.6-Trimethylglucit*, $C_9H_{20}O_6$, Öl, $n_D^{20} = 1{,}4728$, $[\alpha]_D^{20} = +15{,}1^0$ (W., c = 2); *2.3-Dimethylglucit*, $C_8H_{18}O_6$, Öl, $n_D^{20} = 1{,}4852$, $[\alpha]_D^{15} = +13{,}0^0$ (W., c = 3). — *1.5-Diazoyl-2.3.4.6-tetramethylglucit*, $C_{36}H_{38}O_8N_4$, rosarote Krystalle aus Essigester oder A., F. 159°, $[\alpha]_D^{15} = -55^0$ (Bzl., c = 0,6), Extinktionskoeff. der Lsg. in Bzl. 176. — *1.5.6-Triazoyl-2.3.4-trimethylglucit*, $C_{48}H_{44}O_9N_6$, F. 85°, $[\alpha]_D^{18} = +50^0$ (Bzl., c = 0,6), Extinktionskoeff. 209 (wie die 3 folgenden). — *1.4.5-Triazoyl-2.3.6-trimethylglucit*, $C_{48}H_{44}O_9N_6$, F. 170°, $[\alpha]_D^{18} = +30^0$ (Bzl., c = 0,6). — *1.3.5-Triazoyl-2.4.6-trimethylglucit*, F. 61°, $[\alpha]_D^{18} = -36^0$ (Bzl., c = 0,6). — *1.2.5-Triazoyl-3.4.6-trimethylglucit*, F. 201°, $[\alpha]_D^{19} = -86^0$ (Bzl., c = 0,6). — *1.4.5.6-Tetraazoyl-2.3-dimethylglucit* $C_{60}H_{50}O_{10}N_8$, F. 181°, $[\alpha]_D^{15} = +104^0$ (Bzl., c = 0,7), Extinktionskoeff. 233. (Helv. chim. Acta **30**. 1689—1703. 15/10. 1947. Genève, Univ.) Behrle. 4050

R. A. Boissonnas, *Untersuchungen über Stärke*. XXXIV. Mitt. *Die Konstitution des Lichenins*. 2. Mitt. (XXXIII. vgl. vorst. Ref.; 1. vgl. Meyer u. Gürtler, C. **1948**. II. 67; XXV. vgl. Bernfeld u. Studer-Pécha, C. **1949**. I. 901.) Durch die im vorst. Ref. beschriebene chromatograph. Analyse der Hydrolysenprodd. von vollständig methyliertem Lichenin wird der Befund der 1. Mitt. (l. c.) bestätigt, daß das Lichenin aus Glucoseresten zusammengesetzt ist, die im Verhältnis von 73 ± 4% durch 1—4-Bindungen u. imVerhältnis 27 ± 4% durch 1—3-Bindungen verknüpft sind. (Helv. chim Acta **30**. 1703—04. 15/10. 1947.) Behrle. 4050

John W. Rowen, Charles M. Hunt und **Earle K. Plyler**, *Anwendung der Absorptionsspektren zum Nachweis chemischer Veränderungen der Cellulose und ihrer Derivate.*

Cellulose, *Acetylcellulose* u. ihre Oxydationsprodd. zeigen nur im ganz kurzwelligen UV-Gebiet selektive Absorption, etwa in der Gegend von 200 mμ. Sehr charakterist. sind dagegen die Infrarotspektren (IR-Spektren). Folgende Absorptionsbanden lassen sich an der Acetylcellulose mit Sicherheit feststellen: bei 2,8 μ (OH-Gruppe), 3,4 μ (CH-Bindung), 5,7 μ (Ester-C=O-Gruppe der Acetylderivv.), 7,2 μ (C–CH_3-Bindung), 8,1 μ (C=O-Bindung der Estergruppe), 9,5 μ (alkohol. C–O-Bindung). Im Spektr. der freien Cellulose fehlen die Banden der Acetylgruppe bei 5,7, 7,2 u. 8,1 μ, während die der OH-Gruppe u. der C–O-Gruppe bei 2,8 bzw. 9,5 μ intensiver u. beträchtlich verbreitert sind. Mit NO_2 oxydierte Acetylcellulose zeigt 2 neue Banden bei 6,1 u. 7,8 μ. Die nicht acetylierte, mit NO_2 oxydierte Cellulose zeigt bei 5,7 μ die Bande der C=O-Gruppe, sowie die Banden bei 6,1 u. 7,8 μ, die offenbar der COOH-Gruppe zuzuordnen sind. Cellulose, die mit HJO_4 oder $HClO_2$ oxydiert worden ist, zeigt diese Banden nicht, nur eine ganz schwache Bande bei 6,2 μ. — Mit Hilfe der IR-Spektren lassen sich also die Veränderungen im Bau der Cellulose, die durch oxydative Eingriffe auftreten, gut erkennen u. ihrer Größe nach abschätzen. (J. Res. nat. Bur. Standards **39**. 133—40. Aug. 1947. Washington.) Ohle. 4050

Leonor Michaelis, *Ferritin und Apoferritin.* Zusammenfassender Bericht über präparative Darst. von *Ferritin* (I) u. *Apoferritin* (II) u. deren physikal. Eigg., Verss. zur Synthese von I aus II, magnet. Eigg. von I, Vorkommen von I u. II, ihre immunolog. Eigg. sowie den Stoffwechsel von I. (Advances Protein Chem. **3**. 53—66. 1947. New York, Rockefeller Inst. for Med. Research, Labor.) Hellmann. 4070

Eugène Fredericq, *Messung der Größe von denaturierten Ovalbuminmolekülen mittels Strömungsdoppelbrechung.* Mittels des von dem Vf. u. Desreux (vgl. C. **1947** E. 403) beschriebenen App. zur Messung der Strömungsdoppelbrechung wird das Problem der Größenbest. von denaturierten Ovalbuminmoll. in Angriff genommen. Für Teilchen von bei 100° in Säuren verschied. Konz. denaturiertem Ovalbumin schwankt die Länge der großen Achse zwischen 900 u. 1800 Å. Der Einfl. von p_H wird nach der gleichen Meth. verfolgt. Die Größe von Ovalbumin–Dodecylbenzolsulfonat-Komplexen von verschied. Zus. wurde gemessen u. ein Strukturmodell zur Deutung der Messungen angegeben. Das Problem der Ovalbuminsulfhydrylgruppen im Zusammenhang mit Reinigungswrkgg. wird erörtert. Es wurde gezeigt, daß keine Beziehung besteht zwischen der Entfaltung polypeptid. Ketten u. der SH-Gruppenaktivierung unter dem Einfl. von Reinigungsmitteln. (Bull. Soc. chim. belges **56**. 223—37. Mai/Aug. 1947. Lüttich, Univ.) Ritschl. 4070

John T. Edsall, Joseph E. Foster und **Herbert Scheinberg,** *Untersuchungen über Strömungsdoppelbrechung.* III. Mitt. *Menschliches Fibrinogen und Fraktion I von menschlichem Plasma.* Fraktioniert man Blutplasma nach der Meth. von Cohn, Strong, Hughes jr., Mulford, Ashworth, Melin u. Taylor (vgl. C. **1947**. 1288) mit wss. A. bei einem p_H von 7 u. einer Temp. von etwa —3°, so erhält man die Fraktion I, welche zu 60—65% aus Fibrinogen besteht neben 7% Albumin, 8% α-Globulin, 15% β-Globulin u. 7% γ-Globulin. Aus dieser Fraktion I wurde durch weitere Fraktionierung ein Präp. mit 93% Fibrinogen erhalten. Als Lösungsm. für Fraktion I u. Fibrinogen wurde wss. Glycerin verschied. Konz. benutzt. Zur Einstellung auf einen p_H-Wert von 6,3 wurde Na-Citrat-Lsg. zugesetzt. In diesen so erhaltenen Lsgg. wurde die Strömungsdoppelbrechung untersucht, u. zwar bei Tempp. zwischen etwa 4 u. 25°. Für reines Fibrinogen ergab sich aus den Messungen eine Rotationsdiffusionskonstante von 35 000 sec^{-1}. Aus diesem Wert u. verwandten physikal.-chem. Daten ergab sich für das Fibrinogenmol. die Form einer 700 Å langen Ellipse mit einem Achsenverhältnis von 18:1. Einige der in Fraktion I nicht gerinnbaren Proteine bestehen auch aus länglichen Ellipsen mit einer langen Achse von etwa 600 Å. (J. Amer. chem. Soc. **69**. 2731—38. Nov. 1947. Boston, Mass., Harvard Med. School, Dep. of Phys. Chem.) Gottfried. 4070

G. King, *Die elektrische Polarisation in Keratin–Wasser- und Keratin–Methanol-Systemen.* (Vgl. C. **1947**. 1465.) Der in W.–Keratin- u. Methanol–Keratin-Systemen verschied. Konz. quantitativ verfolgte Anstieg der DE. wird sowohl vom Keratin als auch vom Adsorbat verursacht. Er wird zusammen mit der damit einhergehenden Quellung des Keratins insofern als Folge der Aufspaltung von Wasserstoffbindungen durch das angelagerte W. gedeutet, als die CO- u. NH-Gruppen oder die (CONH)-Gruppe als Ganzes größere Rotationsmöglichkeit erhalten u. damit erhöhte Polarisation zeigen. (Trans. Faraday Soc. **43**. 601—11. Aug./Sept. 1947.) Hanson. 4070

G. King, *Die Sorption großer Moleküle durch Keratin.* Aus den Sorptionsgeschwindigkeiten durch Wollkeratin (I) für die Reihe W. u. Propanol ergibt sich eine lineare Abhängigkeit des Logarithmus des „Minimum"-Diffusionskoeff. von der Mol.-Refr.

des Adsorbats. Es werden die Bedeutung dieser Beziehung u. der Einfl. von Lösungsenergie, Dipolmoment, Londonschen Kräften (C. **1937**. I. 4327) u. Keratinfeinbau auf die Diffusion besprochen u. die Abnahme der Molsorption von Alkoholen durch I bei zunehmendem Mol.-Gew. erklärt. (Trans. Faraday Soc. **43**. 552—59. Aug./Sept. 1947.) Hanson. 4070

A. B. Meggy, *Physiko-chemische Mechanismen in Proteinsystemen.* I. Mitt. *Die Verbindung von Orange II-Säure mit Wollkeratin.* Orange II-Säure (I), das Diazokupplungsprod. von Sulfanilsäure mit β-Naphthol, scheidet bei längerer Einw. auf Wolle eine bas. Substanz unbekannter Zus. ab. — Die von Rideal u. Gilbert (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **182**. [1944.] 335) aufgestellte Gleichung, die die Bindungs- u. Potentialverhältnisse bei der Einw. starker Säuren auf unlösl. Proteine ausdrückt, gilt auch für das Syst. I-Wolle. (Trans. Faraday Soc. **43**. 502—06. Aug./Sept. 1947. Leicester, Coll. of Technol.) Hanson. 4070

D. D. Karve and G. D. Advani, Selected Topics from Organic Chemistry. Poona 2, India: Dastane Brothers' Home Service, Ltd. 1947. (418 S.) Rs. 10/—.

E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

E_1. Allgemeine Biologie und Biochemie.

Alexandre Rothen, *Proteinfilme in biologischen Prozessen.* Zusammenfassung über Übertragung der Filme, Spreitung u. biol. Aktivität, Filme der Enzyme (Pepsin, Trypsin, Urease, Katalase, Saccharase), immunolog. Rkk. u. physiol. Aktivität von Filmen. (Advances Protein Chem. **3**. 123—36. 1947. New York, Rockefeller Inst. for Med. Res., Labor.) Hellmann. 4102

Richard Biebl, *Strahlenwirkungen auf das pflanzliche Protoplasma.* (Vgl. Protoplasma **37**. [1942.] 1.) Zusammenfassender Bericht über Unterss. verschied. Autoren, die sich mit den Veränderungen des Protoplasmas bei Bestrahlung mit Licht verschied. Wellenlänge, sowie mit α- oder β-Strahlen beschäftigen. (Mikroskopie [Wien] **2**. 328—35. 1947. Wien, Univ., Pflanzenphysiol. Inst.) Erxleben. 4102

A. A. Iljina, *Absorptions- und Reflexionsspektren von Pflanzenblättern.* Vf. beschreibt ein neuartiges photoelektr. Spektrophotometer für das sichtbare u. angrenzende infrarote Gebiet des Spektr., mit dem Absorptions- u. Reflexionsspektren gemessen werden können. — Es werden die Spektren der „*Extinktion*" von Blättern verschied. Pflanzen im sichtbaren Gebiet, sowie die Lage der roten Absorptionsbanden in durchfallendem u. reflektiertem Licht gemessen, wobei festgestellt wird, daß im letzten Falle im Gegensatz zum ersten keine Überlagerung der Banden stattfindet. Weiter wird der Einfl. der Unterlage auf das Messungsergebnis der Reflexionsspektra von Blättern im infraroten Licht gezeigt. Vf. bestimmt die gesamte reflektierte Energie in erster Annäherung u. berechnet die absorbierte Energie verschied. Blätter für die Wellenlängen 675 u. 550 mμ. Die gefundenen Werte stimmen mit denen von Seybold (Planta **16**. [1932.] 195; **19**. [1932.] 479; **21**. [1934.] 251) im Absorptionsmaximum annähernd überein, liegen in Gebieten schwächerer Absorption jedoch wesentlich niedriger. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] **21**. 145—59. 1947. Moskau, Pädagog. Lenin-Inst. u. Lehrstuhl für theoret. Physik, Labor. für Optik.) v. Pezold. 4102

E. W. Schpolski, *Absorptionsspektren der Pigmente in trüben Medien.* Die übliche spektrophotometr. Meth. wird fehlerhaft, wenn die Pigmente Farbstoffpunkte in farbloser Umgebung darstellen, da die Intensität des durchgehenden Lichtstrahls, außer durch richtige Absorption, eine Abschwächung durch Zerstreuung erfährt; Beispiele: biolog. Chlorophyll- u. Blutlösungen. Um die hierbei entstehenden Fehler (vgl. Adams, C. **1938**. II. 711) zu vermeiden, wurde die Küvette direkt an die flache Oberfläche eines Se-Photoelements angeklebt, wodurch die Zerstreuung sehr vermindert wird (Iljina, Rawikowitsch, Rubinstein u. Schpolski, Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] **48**. [1945.] 346). Spezialverss. mit besonderer App. (Kombination eines Monochromators mit Goniometer u. Hg-Hochdrucklampe) erbrachten, daß inhomogene Farbstofflsgg. (Erythrocytenemulsion) das Lambert-Beersche Gesetz garnicht befolgen. Bei sehr kleinen Teilchen (5 μ, Erythrocyten) passieren 19% der Photonen u. geben ein irreführendes kontinuierliches Spektrum. — Zum Schluß werden noch die Indikatrix der diffusen Rückstrahlung von gefärbten Flächen u. der Umow-Effekt kurz besprochen. (Известия Академии Наук СССР. Серия Физическая [Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. physique] **11**. 401—08. Juli/Aug. 1947. Staatl. Pädagog. Lenin-Inst.) v. Wilpert. 4102

A. A. Iljina, *Die Durchlässigkeit der Gewebe des menschlichen Körpers im nahen Infrarot.* Kurze Wiedergabe eines früher (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] **54.** [1946.] 7) veröffentlichten Vortrages. Es werden die Widersprüche u. Ungenauigkeiten der Literaturangaben zum Thema aufgezeigt. Mittels eines photoelektr. Spektrophotometers u. Ag–S-Photoelementes werden Ohr u. Wange eines lebenden Menschen auf Durchlässigkeit im nahen Infrarot geprüft. Hierbei werden eine starke Absorption bei $\lambda < 600$ mμ u. > 1200 mμ sowie bei 980 mμ, ferner ein breites Durchlässigkeitsmaximum bei 800 mμ, ein schmales bei 1100 mμ gefunden u. festgestellt, daß die opt. Eigg. mit den Durchlässigkeitsspektren von Blut u. W. zu erklären sind, wobei der Grad der Blutfüllung zu beachten ist u. der Koeff. T_{700}/T_{800} in Übereinstimmung mit Literaturdaten als vom Verhältnis Hb/HbO_2 im Blut abhängig gefunden wird. (Известия Академии Наук СССР. Серия Физическая [Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. physique] **11.** 419. Juli/Aug. 1947. Moskau, Staatl. Pädagog. Inst.) v. Wilpert. 4102

Günther Malyoth, *Die Stereochemie als Forschungsmittel in der Medizin.* Wiedergabe eines Vortrages, in dem auf die Bedeutung der Stereochemie in den Lebensprozessen, bes. im intermediären *Stoffwechsel*, hingewiesen wird. Probleme der *Tumor*entstehung u. des *Alterns* werden mit der Anhäufung unerwünschter Antipoden in Zusammenhang gebracht. (Med. Mschr. **1.** 145—54. April 1947. München, Univ.) Junkmann. 4160

Nadine Dobrovolskaja und **Irene Nekhorocheva,** *Erscheinungsformen der Cytolyse in Milchdrüsen-Adenocarcinomen bei Mäusen.* Ausführliche Beschreibung des histolog. Befundes der Entw. von Milchdrüsen-Adenocarcinomen bei Mäusen mit u. ohne *Ascorbinsäure*-Behandlung. 3 Abbildungen. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **225.** 156—57. 16/7. 1947.) Kalix. 4160

W. J. Dann and G. Howard Satterfield, Biological Symposia, Vol. XII. Jaques Cattell Press. 1947. (531 S.) $ 6,50.

P. Thomas, Manuel de Biochimie. Paris: Masson & Cie. 1947. (1000 S. mit 57 Fig.) fr. 2.000.

A. Tiselius, D. P. Riley, E. Gorter, D. G. Dervichian, M. Joly, J. Brachet, P. Rebuffat, R. Vendrely, C. Wunderly, V. Desreux, H. Dieu, M. Dubuisson, J. Jacob, E. J. Bigwood, M. Justisz, E. Lederer, G. Hamoir, P. Desnuelle, M. Rovery und M. Errera, Médecine et biologie, No. 5: Un symposium sur les protéines. (Monographies publiées sous la direction de Marcel Florkin.) Liège: Editions Desoer; Paris: Masson et Cie., 1947. (284 S.) 165 fr.

—, Symposia on quantitative biology. Vol. 12: Nucleic acids and nucleoproteins. Cold Spring Harbor, L.I.: Long Island Biological Association, 1947. (XII, 279 S.) $ 7,—.

E_2. Enzymologie. Gärung.

W. A. Robbie, P. J. Leinfelder und **T. D. Duane,** *Cyanidhemmung der Cornealrespiration.* Mit einer verbesserten Technik der Kontrolle der Cyanidkonz. in manometr. Verss. (Robbie, J. cellular comparat. Physiol. **27.** [1946.] 181) werden die Verss. von Herrmann, Moses u. Friedenwald C. **1946.** I. 1261) über den Stoffwechsel der Hornhaut erweitert. Die Atmung der Cornea wird durch 10^{-3} mol. HCN fast vollständig inhibiert, was anzeigt, daß der Hauptteil des O_2-Verbrauchs wahrscheinlich durch ein Cytochrom-Cytochromoxydase-Syst. vermittelt wird. 10^{-4} mol. Cyanid hemmt zu ca. 50%. Die Erholung von der Cyanidbehandlung erfolgt rasch. Die Hauptmenge der O_2-Aufnahme der intakten Hornhaut vollzieht sich in der Epithelialschicht. (Amer. J. Ophthalmol. [3] **30.** 1381—86. Nov. 1947. Iowa City, Iowa.) Behrle. 4210

Robert M. Featherstone und **Clarence P. Berg,** *Der Stoffwechsel von l- und d-Histidin in Leber- und Nierenschnitten.* Um festzustellen, ob *d*- u. *l-Histidin* (I) in Leber u. Niere vorzugsweise durch *Histidase* abgebaut oder oxydativ desaminisiert werden, ließen Vff. Rattenleber- u. Rattennierenschnitte in Phosphat oder Bicarbonatpuffer vom p_H 7,4 bzw. 8,4 auf diese Aminosäuren einwirken u. bestimmten O_2-Verbrauch, Bldg. von Harnstoff u. NH_3 u. Abnahme des Amino-N. In den Verss. mit Leberschnitten an *l*-I nahmen NH_3 u. Harnstoff zu, dessen Bldg. auch durch Octylalkohol, einen Inhibitor für *l-Aminosäureoxydase*, nicht verhindert wurde. Der *l*-I-Abbau geht demnach hauptsächlich auf Histidasewrkg. zurück; er scheint aber über Glutaminsäure hinauszugehen, da der Amino-N abnimmt. In entsprechenden Verss. mit d-I wurde Harnstoff u. NH_3 nicht gebildet, u. der Amino-N nahm nur wenig ab, woraus zu schließen ist, daß d-I nur wenig von der *d-Aminosäureoxydase* u. gar nicht von der Histidase angegriffen wurde. Mit Nierenschnitten u. d-Histidin wurde in Phosphatpuffer kein O_2-Verbrauch u. keine Amino-N-Abnahme festgestellt, wohl aber in Bicarbonatpuffer, was auf schwache oxydative Desaminierung hindeutet. *l*-Histidin wird von Nierenschnitten weder oxydativ desaminiert noch hydrolyt. gespalten. (J. biol. Chemistry **171.** 247—53. Nov. 1947. Iowa City, Univ., Biochem. Labor.) Hellmann. 4210

Je. I. Makarowa, *Schwankungen der Carboanhydrasemenge in Abhängigkeit vom Tagesregime und die Tagesschwankungen derselben im Blute von Kindern während des ersten Lebensjahres.* In 48 Verss. an 12 Kindern ergab sich, daß die *Carboanhydrase*menge vom Tagesregime (Nahrungsaufnahme, Schlaf, Wachsein) unabhängig ist u. auch sonst keine Tagesschwankungen aufweist. Etwaige Unterschiede liegen innerhalb der Fehlergrenzen. (Бюллетень Экспериментальной Биологии и Медицины [Bull. exp. Biol. Medizin] **23.** 300—01. 1947. Moskau, Pädiatr. Inst. der Akad. der Med. Wiss., Labor. für ontogenet. Biochemie.) Rentz. 4210

Philip P. Cohen und **R. W. McGilvery,** *Synthese von Peptidbindungen.* 3. Mitt. *Über den Mechanismus der p-Aminohippursäure-Synthese.* (2. vgl. C. **1947.** 1770.) Das Enzymsyst., das *p-Aminohippursäure* aus *p-Aminobenzoesäure* u. *Glykokoll* synthetisiert, kommt bei der Ratte nur in Leber u. Niere vor. Es ist empfindlich gegen Einfrieren, Acetontrocknung u. gegen hypo- u. hyperton. Salzlösungen. In der Leber ist es an die unlösl. Partikel der Zellen (Kerne u. Mitochondrien) gebunden. Die Rk. erfordert Mg^{++} u. Adenosintriphosphat (ATP), welches wirksamer ist, wenn Fumarat u. Cytochrom c zu seiner Regeneration hinzugesetzt werden. ATP kann in Abwesenheit eines oxydierbaren Substrats nicht durch Adenylsäure ersetzt werden, u. auch in Ggw. eines solchen nur sehr unvollkommen. Diphosphopyridinnucleotid, Triphosphopyridinnucleotid, Aneurinpyrophosphat oder Pyridoxalphosphat haben nur geringen Einfl. auf die Geschwindigkeit der Synthese. (J. biol. Chemistry **171.** 121—33. Nov. 1947. Madison, Univ. of Wisconsin, Labor. of Physiol. Chem.) Hellmann. 4210

E_3. Mikrobiologie. Bakteriologie. Immunologie.

Woutera van Iterson, *Einige elektronenmikroskopische Beobachtungen über die Bakteriencytologie.* An eindrucksvollen Bildern werden allg. Eigg. u. Bestandteile der Bakterienzellen, Membranen, Nucleoide, Geißeln u. Formwechsel gezeigt u. diskutiert. (Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] **1.** 527—48. Dez. 1947. Delft, Neth. Inst. El. Micr.; Delft, TH, Labor. Microbiol.) v. Borries. 4300

H. Berry und **I. Michaelis,** *Die Ermittlung der baktericiden Aktivität von Äthylenglykol und einigen seiner Monoalkyläther gegen Bacterium coli.* III. Mitt. *Umwandlung der Sinus-Absterbekurve in eine lineare Beziehung.* (II. vgl. C. **1948.** I. 595.) Mit der früher beschriebenen „Rollröhrchen"-Zähltechnik (vgl. l. c.) werden Desinfektionsverss. unter Ermittlung der Kurve der Absterbegeschwindigkeit an Colibakterien angestellt. Die Verss. ergaben, daß nur bei niedrigen Konzz. des Desinfektionsmittels die Absterbekurve einer Exponentialfunktion entspricht. Bei höheren Konzz. konnten lineare Beziehungen beobachtet werden. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. **20.** 527 bis 537. Okt./Dez. 1947. London, Univ. Coll. of the Pharmac. Soc., Dep. of Pharmaceutics.) Baertich. 4320

Annemarie Grosser und **Wilhelm Friedrich,** *Eine Testmethode zur Bestimmung von Pilzhemmstoffen.* Vff. beschreiben einen Schnelltest zur quantitativen Best. von Pilzhemmstoffen. Agarstreifen läßt man unter gleichmäßigen Bedingungen mit einem dünnen Film von *Rhizoctonia solani* Kühn bewachsen u. bringt sie dann in eine Verdünnungsreihe des zu prüfenden Kulturfiltrates bzw. der antibakteriellen Substanz. Nach 6std. Einw. bei 26° wird die Konz. festgestellt, bei der kein makroskop. sichtbares Wachstum des Pilzes stattfand. Der Kontrolltest zeigt nach dieser Zeit 3—5 mm lange Hyphen. — Bei längerer Beobachtung der Verdünnungsreihen sieht man, daß sich bei fungistat. Substanzen die Grenze der totalen Hemmung stark verschiebt, was bei fungiciden nur wenig der Fall ist. (Z. Naturforsch. **2b.** 425—27. Nov./Dez. 1947.) Erxleben. 4320

Robert E. Hoyt und **Milton Gjelhaug Levine,** *Eine Methode zur Bestimmung der Empfindlichkeit gegen Penicillin und Streptomycin.* Verwendung von Tabletten aus Dicalciumphosphat, Stärke u. Acaciagummi mit abgestuftem Geh. an *Penicillin* bzw. *Streptomycin*, die als Standards auf die Kulturplatten des zu untersuchenden Materials (Bakterienkulturlsg., Sputum, Exsudate, Körperfll.) gelegt werden. Ablesung wie beim üblichen Plattentest. (Science [New York] **106.** 171. 22/8. 1947. Los Angeles, Calif., Coll. of Med. Evangelists.) Gibian. 4340

A. B. Tschernomordik, *Der gegenwärtige Stand der Frage der Systematik der Ruhrbakterien.* Eine Reihe von Bakterien, die in die Gruppe der Shigellen eingereiht werden, unterscheiden sich von den eigentlichen Ruhrbakterien so weitgehend, daß ihr Ausschluß aus dieser Gruppe erwünscht wäre. Vf. zählt 8 Arten auf, die er zum Ausschluß vorschlägt. Die eigentlichen Ruhrerreger (Shiga-Kruse, Schmitz, Pararuhrstäbchen, Newcastle, Alcalescens, Kruse-Sonne, Dyspar) bilden zusammen eine Art, nicht etwa ein Genus. (Журнал Микробиологии, Эпидемиологии и Иммунобиологии

[J. Mikrobiol., Epidemiol., Immunobiol.] **1947.** Nr. 10. 72—77. Okt. Inst. für theoret. u. klin. Med. der Akad. der Wiss. der WeißrussSSR.) DU MANS. 4350

A. B. Tschernomordik, *B. Newcastle und B. alcalescens und ihre Stellung im System.* B. Newcastle u. B. alcalescens sind Typen innerhalb der Shigella paradysenteriae. Sowohl ihre biol. wie ihre serolog. Eigg. sind z. T. ident. mit denen mancher Stämme aus der Gruppe Coli- bzw. Paracolistäbchen. Es läßt sich eine beinahe vollständige Reihe von Übergangsformen zwischen Colistäbchen u. Shigella dysenteriae aufstellen. (Журнал Микробиологии, Эпидемиологии и Иммунобиологии [J. Mikrobiol., Epidemiol., Immunobiol.] **1947.** Nr. 10. 77—80. Okt. Inst. für theoret. u. klin. Med. der Akad. der Wiss. der WeißrussSSR.) DU MANS. 4350

M. I. Goldin, *Klassifizierung des Virus der Streifenkrankheit der Tomaten („Streak").* Nach Vf. ist die Streifenkrankheit der Tomaten nicht eine Erkrankung, sondern ein Symptom. Die bestehende Klassifizierung muß daher geändert werden. Die Gruppierung der Erkrankungen in solche, die zur doppelten, u. solche, die zur einfachen Streifenkrankheit führen, besitzt immer noch eine beschränkte prakt. Bedeutung. Es wird eine neue Form der X-Körperchen beschrieben. (Микробиология [Microbiol.] **16.** 320—22. Juli/Aug. 1947. Moskau, Mikrobiol. Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) KUTSCHER. 4374

Pierre Limasset und **Hélène Augier de Montgremier,** *Verfahren zur Bestimmung von Pflanzenviren.* Die von den Vff. modifizierte Diagnose von Pflanzenviren nach JERMOLJEW u. HRUSKA (vgl. La Pomme de Terre franç. **10.** [1939.] 6), die auf einer Niederschlagsbildung in Gemischen von virushaltigem Pflanzensaft mit gegen das gleiche Virus immunisiertem Kaninchenserum beruht, kann zur quantitativen Best. des *Tabakmosaikvirus* u. der *Kartoffelviren X* u. *Y* benutzt werden, da die Niederschlagsmenge der des Virus genau proportional ist. Man benutzt dazu Immunserum von konstanter Konz. u. infizierten Pflanzensaft von steigender Verdünnung u. bestimmt die Grenzverdünnung, bei der mkr. noch ein Nd. erkennbar ist. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **225.** 1176—77. 10/12. 1947.) KALIX. 4374

G. M. Boschjan, *Die Natur des Virus der Infektionsanämie der Pferde.* Die Gewinnung von gereinigtem Virus der Infektionsanämie der Pferde hat eine große Bedeutung für die Entscheidung von Fragen der spezif. Diagnostik u. Therapie, da dieser zur serolog. u. allerg. Diagnostik der Infektionsanämie sowie zur Bereitung von Seren u. Vaccinen dienen kann. — Einem kranken Pferde werden aus der Vene 1—2 Liter Blut entnommen u. 24 Stdn. bei Zimmertemp. stehen gelassen; dann wird das Serum mittels Filtration durch ein SEITZ-Filter von den festen Blutbestandteilen getrennt. Beim isoelektr. Punkt (p_H 6,5; Bromthymolblau) wird dann das Virus mit der 20fachen Menge dest. W. ausgefällt, anschließend die obere Schicht dekantiert, der Nd. 4—5mal mit dest. W. gewaschen u. dann zentrifugiert. Die Ausbeute an Virus beträgt 400 bis 460 mg aus 200 ml Serum, bezogen auf die Gesamtmenge an Serumprotein also 2—3%. — Das gereinigte Virus ist schneeweiß, amorph u. auf Grund seiner Rkk. als spezif. Nucleoproteid anzusehen. Durch die beschriebene Meth. wird seine Virulenz bedeutend erhöht, wie die Verringerung der zur Infektion erforderlichen Menge, die Verkürzung der Inkubationsperiode u. die Deutlichkeit des klin. Krankheitsbildes beweisen. Verursacht wird diese Virulenzsteigerung sowohl durch die Konz. des Virus als auch durch Befreiung der Virus-„Micelle" von den „Ballast"-Proteinen des Serums. (Доклады Всесоюзной Академии Сельскохозяйственных Наук имени В. И. Ленина [Proc. Lenin Acad. agric. Sci. USSR] **12.** Nr. 6. 44—48. 1947. Allunions-Inst. für exp. Veterinärmed.) v. PEZOLD. 4374

Olavi E. Nikkilä, Über den Bildungsmechanismus von Acetylmethylcarbinol bzw. Diacetyl bei bakteriellen Gärungen. Helsinki: Suomalainen Tiedeakatemia (Leipzig: Harrassowitz in Kom.) 1947. (74 S. mit Diagr.) Gr. 8 = Suomalaisen Tiedeakatemian Toimituksia. Annales Academiae scientarium Fennicae. Sarja A, 2,27. Fmk. 100,—.

E_4. Pflanzenchemie und -physiologie.

N. A. Maximow und **A. F. Kleschnin,** *Luminescenzlampen als Strahlungsquelle für Lichtkulturen von Pflanzen.* Luminescenz (I)-Lampen geben ein der natürlichen Sonnenstrahlung ähnlicheres Licht als andere Strahlungsquellen. Vff. studierten das Wachstum von Pflanzen aus 15 Gattungen im I-Licht (400—575 mμ). Sie wurden in Kammern unter völligem Ausschluß von Tageslicht in Tongefäßen mit Humus u. Sand bei 25—30° gezogen. Jede Kammer war mit 15 I-Lampen, mit einer Leistung von 30 W ausgestattet. In der Kontrollkammer dienten 12 gewöhnliche 200 W-Glühlampen (575—700 mμ) als Lichtquelle. Die Infrarotstrahlung wurde durch eine Küvette mit

fließendem W. ausgeschaltet. Eine Gruppe von Pflanzen (z. B. Salat, Senf) wuchs schneller unter den Glühlampen, die andere (z. B. Gurke, Spinat) unter den I-Lampen. Die Mehrzahl der Pflanzen verhält sich bei der ununterbrochenen 24-Stdn.-Bestrahlung wie beim Kurztag. Bei den Langtagpflanzen, wie Salat u. Senf, verzögert sich die Fortentw., während bei Kurztaggewächsen, wie Gurke, die Entw. beschleunigt wird. Die Schnelligkeit des Überganges vom vegetativen zum reproduktiven Wachstum hängt nicht nur vom Verhältnis zwischen Zahl der Tag- u. Nachtstdn., sondern auch von dem der länger- u. kurzwelligen Bezirke des sichtbaren Spektrums ab. Unter der Wrkg. des I-Lichts erfolgt die Anlage der weiblichen Blüten beim 2. Knoten, bei Glühlampeneinw. beim 11. Alle Pflanzen, die bei I-Licht gehalten wurden, zeigten ein normaleres Aussehen. Der Wuchs war gedrungener, mit kürzeren Internodien, großem Stengelquerschnitt, besserer Blattentwicklung u. stärkerer Grünfärbung. Das Aussehen der unter Glühlampenlicht gewachsenen Pflanzen ähnelt etiolierten. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] **57**. 201—04. 11/7. 1947. Timirjasew-Inst. für Pflanzenphysiol. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) K. Maier. 4450

D. M. Nowogrudski und **F. F. Dikowski**, *Turgor und Wassergehalt in den Blättern der Gräser.* Veränderungen im Turgor eines Blattes erlauben die Beurteilung seines Wasserhaushaltes. Es genügt dafür die Feststellung des Verhältnisses zwischen der Elastizität des Blattes u. seinem Wassergehalt. Vff. beschreiben ein Turgometer, mit dessen Hilfe der Turgor des Blattes in Gewichtseinheiten gemessen werden kann. Zwischen der Turgescenz der Blätter u. ihrem Wassergeh. ließ sich eine weitgehende Parallelität feststellen. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] **58**. 671—73. 1/11. 47.) du Mans. 4450

Elio Baldacci und **Raffaele Ciferri**, *Prüfung der Kälteresistenz italienischen Getreides.* Tiefe Tempp. (+ 5 bis -12^0) wirken auf Getreide immer schädlich, bei den verschied. Arten in verschied. Grade. Eine Aussetzung bei + 2 bis -5^0 wirkt sich bei harten Getreiden anders aus als bei weichen. Eine Temp. von + 2^0 wirkt in vorgeschrittenen Stadien der Pflanze schädlicher als im Jugendstadium. (Ann. Speriment. agrar. [N. S.] **1**. 5—16. 1947. Pavia, Labor. crittogam.) Grimme. 4450

Otto Warburg, *Kohlensäureassimilation.* I. Mitt. *Der Quantenbedarf der photochemischen Reduktion der Kohlensäure.* Während die photochem. Ausbeute bei der CO_2-Assimilation nach Warburg u. Negelein (Z. physikal. Chem. **102**. [1922.] 236; **106**. [1923.] 191) 0,25 ist, soll sie nach Emerson u. Lewis (C. **1940**. I. 3801) 0.083 sein, d. h. der Quantenbedarf bei der Red. eines CO_2-Mol. sei nicht 4, sondern 12. Nach Emerson sind die Druckänderungen zu Beginn der Belichtung größer als später u. der assimilator. Quotient CO_2/O_2 bes. zu Beginn der Belichtung stark positiv (Gasabgabe), während er später nahezu —1 (Gasaufnahme) wird. Zur Prüfung dieser Behauptungen wurden zunächst die Verss. von 1923 mit der Abänderung wiederholt, daß die Druckänderungen in kürzeren Zeitintervallen abgelesen wurden, u. es wurde eine manometr. Meth. ausgearbeitet, mit welcher der assimilator. Quotient CO_2/O_2 in Zeitintervallen von 5—10 Min. gemessen werden konnte. Es ergab sich aus den Verss., wie 1923, ein Quantenbedarf von 4 u. für die ersten u. die zweiten 10 Belichtungsminuten ist $\gamma = -0.93$, während, wenn Emerson recht gehabt hätte, ein Wert von $\gamma = +4{,}0$ zu erwarten gewesen wäre. Es wird schließlich eine sehr einfache, für das physiol. Praktikum geeignete Meth. zur Best. der photochem. Ausbeute angegeben. (Naturforsch. Med. in Dtschl. 1939—1946. **39**. Teil I. 201—10. Febr. 1947. Berlin-Dahlem, KWI für Zellphysiol.) Schicke. 44

Otto Warburg, *Kohlensäureassimilation.* II. Mitt. *Photochemische Reduktion des Chinons.* (I. vgl. vorst. Ref.) Nach Warburg u. Lüttgens (C. **1945**. II. 513) bleibt selbst bei vollständiger Zerstörung der Zellen, ja sogar der Chloroplasten von grünen Blättern das photochem. wirksame Syst. der Blattsubstanz unbeschädigt, wie die Red. von zugefügtem *p-Benzochinon* (I) bei Belichtung zu Hydrochinon u. mol. O_2 zeigt. Im Dunkeln entsteht bei Zugabe von I zu einer Suspension lebender *Chlorella* CO_2; belichtet man, so erscheint nicht CO_2, sondern O_2. Diese Vorgänge könnten durch die Aufeinanderfolge der Rkk. (1) u. (2) erklärt werden; hiergegen spricht jedoch, daß die O_2-Entwicklung

$$\begin{aligned} 2\ \text{Chinon} + H_2O + CH_2O &= 2\ \text{Hydrochinon} + CO_2 \quad (1)\\ CO_2 + H_2O &= CH_2O + O_2 \quad (2)\\ 2\ \text{Chinon} + 2H_2O &= 2\ \text{Hydrochinon} + O_2 \quad (3) \end{aligned}$$

im Licht bei hinreichend starker Belichtung die CO_2-Entwicklung weit übertreffen kann, so daß bei Annahme der Gleichungen (1) bis (3) die unbewiesene Annahme gemacht werden müßte, daß die Oxydationswirkung des Chinons durch Licht beschleunigt wird. Verss. mit den grünen Granula aus Spinat- oder Zuckerrübenblättern, deren

Bereitung, Eigg. u. Zus. angegeben wird, ergaben nun, daß I nach (3), nicht aber CO_2 nach (2) red. werden kann. Gibt man mit Wasserdampf dest., in n/100 H_2SO_4 gelöstes I zu einer mit Ar gesättigten Granulasuspension, so entwickelt sich im Dunkeln nur spurenweise CO_2; bei Belichtung entwickelt sich O_2 um so schneller, je intensiver das Licht ist, bis I verschwunden ist. 80—90% des nach (3) berechneten O_2 sind dann erschienen. Auch o-*Benzochinon* u. *β-Naphthochinonsulfonsäure* werden am Licht unter O_2-Entwicklung reduziert. Bei der photochem. Red. waren alle Bezirke des sichtbaren Spektrums wirksam; CO_2 tritt als Zwischenprodukt sicher nicht auf. Für die Wirksamkeit der Granula ist jedoch die Ggw. bestimmter Anionen erforderlich; Chloride u. Bromide waren ungefähr gleich wirksam, Jodide u. Nitrate wirkten wesentlich schwächer, während Fluoride, Rhodanide, Sulfate, Phosphate u. alle geprüften Kationen unwirksam waren. Octylalkohol in gesättigter Lsg. hemmt die photochem. Wirksamkeit der Granula vollständig, Zusatz von 0,1 mg Phenylurethan zu 1 ccm Granulasuspension hemmt die photochem. Wirksamkeit um 50%. α-Phenanthrolin hemmt in sehr kleinen Mengen die photochem. Red. des I in der grünen Granula, u. zwar könnte die zur vollständigen Hemmung erforderliche Menge nur einen kleinen Teil des Chlorophylls oder des Fe der Granula binden, sie würde dagegen ausreichen, um das in den Granula enthaltene Zn zu binden. Die Phenanthrolinhemmung ist reversibel, so daß z. B. durch Zusatz von überschüssigem $ZnSO_4$ die photochem. Wirksamkeit wieder den ungehemmten Wert erreicht. Hemmend wirkt nur freies, nicht aber an Metallsalze gebundenes Phenanthrolin, woraus folgen dürfte, daß die Granula eine Substanz enthalten, deren Wirkungsgruppe Schwermetall — nach den Analysen Zn oder ein Teil des Fe der Granula — ist. Es ist nicht das Schwermetall der Katalase, da die Katalase der Granula durch Phenanthrolin nicht gehemmt wird. Verständlicherweise wird auch der Gesamtprozeß der CO_2-Assimilation in lebender Chlorella durch sehr kleine Konzz. von Phenanthrolin gehemmt. (Naturforsch. Med. in Dtschl. 1939—1946. **39.** Teil I. 211 bis 218. Febr. 1947.) Schicke. 4460

E. J. Hewitt, E. W. Jones und **D. J. D. Nicholas,** *Die Entstehung von Molybdänmangelschäden bei Pflanzen in Sandkultur mit besonderer Berücksichtigung von Kohl- und Tomatenpflanzen.* Bericht über Verss. mit Blumenkohl, Wirsing, Senf u. Tomaten. Mo-Gaben bewirkten eine ausgesprochene N-Akkumulation in Blättern u. Geweben, sowie Steigerung des osmot. Drucks u. somit eine gesteigerte vegetative Entw. u. höhere Ernteerträge. Bei Mo-mangelkranken Tomaten betrug der Mo-Geh. der Blätter 0,18 bis 0,23‰ in der Trockensubstanz, bei Senf 0,6—1,0‰, während ihr Mo-Bedarf 2,3—3,0‰ bzw. 2,0—3,2‰ beträgt. (Vgl. auch C. **1947.** E, 425.) (Annu. Rep. agric. horticult. Res. Stat., Long Ashton Bristol **1947.** 70—81.) Grimme. 4470

Lucius Nicholls, *Thiamin von gemahlenem rohen und halbgekochtem Reis.* Nach Hinton (C. **1945.** II. 1359) ist der Hauptträger des Thiamingeh. des Getreidekorns das Scutellum. Unter der Annahme, daß dies auch für Reis nach der Mühlenbehandlung zutreffe, wurden roher u. halbgar gekochter Reis verglichen. In Übereinstimmung mit Erfahrungen aus der Ernährung ergab sich, daß der letztere einen wesentlich höheren Thiamingeh. besaß. Durch die Vorbehandlung wird das Reiskorn so verändert, daß das Scutellum beim Schälen an dem Korn verbleibt. (Nature [London] **160.** 298. 30/8. 1947. Singapore, Cathay Building, Special Commissioner in S. E. Asia.)
Junkmann. 4485

L. P. Starygina und **N. A. Schischelowa,** *Bakteriose der Kohlsämlinge.* Zur Bekämpfung der Kohlbakteriose dürfen als Sämlinge nur einwandfreie Köpfe ohne mechan. Verletzungen verwendet werden, die sehr vorsichtig gelagert werden müssen, wobei die Temp. die Norm nicht überschreiten darf. Zur Aussaat dürfen nur Sämlinge ohne Anzeichen von Fäulnis genommen werden, auf dem Felde erkrankte müssen sofort entfernt u. verbrannt werden. (Доклады Всесоюзной Академии Сельскохозяйственных Наук имени В. И. Ленина [Proc. Lenin Acad. agric. Sci. USSR] **12.** Nr. 5. 27—29. 1947. Moskauer Abtlg. des Inst. für landwirtschaftl. Mikrobiol.) v. Pezold. 4490

N. D. Ssigrianskaja, *Das Welken der Luzerne und das Faulen ihrer Wurzel.* Das Faulen der Wurzeln von Luzernepflanzen tritt am häufigsten im Alter von 3—8 Jahren ein. In diesem Alter haben die Pflanzen bereits Schädigungen durch die Winterkälte, Insekten u. auch mechan. Art erlitten u. erweisen sich empfänglicher gegen Infektionen mit Bakterien. Aus den Wurzeln von kranken Pflanzen konnte *Fusarium javanicum Koord var. radicicola* gezüchtet werden. Es gelang, mit dem Pilz auch junge Pflanzen künstlich zu infizieren. Das Filtrat der Pilzkulturen erwies sich als toxisch. Das Eintreten der Gummose bei älteren Pflanzen hat eine ungenügende W.-Zufuhr zur Folge und schafft so die Disposition für den Pilzbefall. Auch das Bakterium *Aplanobacter*

insidiosum McCull tritt als Ursache des Welkens auf. Es ist ein bewegliches gramnegatives Stäbchen, 1,6—3,2 × 0,8—2,4 μ groß. Langsame Gelatineverflüssigung. Keine Milchpeptonisierung. Keine H_2S-, auch keine Indolbildung. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] **55**. 651—54. 1/3. 1947.) DU MANS. 4490

Jorma Erkama, Über die Rolle von Kupfer und Mangan im Leben der höheren Pflanzen. Helsinki: Suomalainen Tiedeakatemia (Leipzig: Harrassowitz in Komm.) 1947. (105 S. mit Abb.) Gr. 8° = Suomalaisen Tiedeakatemian Toimituksia. Annales Academiae scientiarum Fennicae. Sarja A, 2,25. Fmk.200,—.

E_5. Tierchemie und -physiologie.

G. Vollier, H. Labhart und **H. Süllmann,** *Elektrophoretische Untersuchung der löslichen Linsenproteine.* Wss. Extrakte von entkapselten Linsen von Pferden, Rindern u. Schweinen verschied. Alters wurden elektrophoret. unter Benutzung der Schrägspalt-Zylinderlinsenmeth. nach PHILPOT untersucht. Die bei p_H 7,9 (Veronal-Acetat-Puffer, Ionenstärke 0,1) durchgeführte Elektrophorese führte in allen Fällen zur Aufteilung der lösl. Linsenproteine in 2 Hauptkomponenten, von denen die mit der größeren Beweglichkeit dem *α-Krystallin*, die andere dem *β-Krystallin* zugeordnet werden muß. In einigen Verss. (bes. mit Kälberlinsen) wurde eine Nebenkomponente gefunden, die höchstens 13% des gesamten lösl. Eiweißes ausmacht u. mit β_1 bezeichnet wurde. Im Mittel aus jeweils 2—4 Messungen ergaben sich folgende Mengenverhältnisse der Fraktionen bei Linsen vom: Fohlen (1 Jahr) $\alpha/\beta = 48/52$, Pferd (20—25 Jahre) $\alpha/\beta = 47/53$, Kalb (2—3 Wochen) $\alpha/\beta = 40/60$, Rind (10—15 Jahre) $\alpha/\beta = 46/54$ u. Schwein (7 bis 12 Monate) $\alpha/\beta = 45/55$. (Helv. physiol. pharmacol. Acta **5**. C 10—12. April 1947. Basel, Univ., Med. Klinik u. Augenklinik.) HELLMANN. 4525

Karl Bernhard und **François Bullet,** *Untersuchungen über den Lipoid-Gehalt menschlicher und tierischer Därme.* Nach Entfernung des mesenterialen Fettgewebes u. des Darminhaltes wurden aus der Mucosa von Rinder- u. Menschendärmen (Jejunum u. Colon) die Fettstoffe isoliert, die Phosphatide abgetrennt u. das Unverseifbare bestimmt: Die Dünndarm-Mucosa mit Gras gefütterter Rinder enthält in allen Abschnitten im Mittel 10% Gesamtlipoide, wobei die Phosphatide überwiegen, während das Unverseifbare 10—16% betrug. Die Lipoidverteilung in den verschied. Abschnitten des Dünndarms menschlicher Leichen ist unregelmäßig; in einzelnen Fällen wurde in den unteren Abschnitten Zunahme festgestellt. Im Dünndarm (inkl. Muscularis) Erwachsener wurden im Mittel 12, 17, 14 u. 12%, bei einem reifen Föten 7,3 u. bei einem Säugling 6,5% Fettstoffe gefunden. Ähnliche Werte für den Dickdarm. Der Anteil des Unverseifbaren an den Gesamtlipoiden ist starken Schwankungen unterworfen. Unterss. von Leberproben ergaben durchweg höhere Gehh. an Fettstoffen als beim Darm. (Helv. physiol pharmacol. Acta 5_4 422—29. 1947. Zürich, Univ., Physiol. chem. Inst.) HELLMANN. 4525

W. Schuler, *Über die gonadotrope Wirkung eines aus Harn seniler Frauen gewonnenen Präparates.* Mit 3 Präpp. aus dem Harn je einer alten Frau (über 60 Jahre) wurden Dosiswirkungskurven gefunden, die an hypophysenlosen Ratten bei fehlender Follikelstimulierung den gleichen Luteinisierungsgrad wie an Normaltieren zeigen, somit die Wirkungsart von *Choriongonadotropin* (I) u. nicht die von Hypophysenpräpp. aufweisen. Daß bei 3 Frauen mit erloschener Ovarienfunktion im Senium aus dem Harn ein gonadotroper Wirkstoff mit der Wirkungsart von I (placentaren Ursprungs) u. nicht mit der von Hypophysenpräpp. dargestellt werden konnte, ist überraschend, da diese Frauen sicher keine Placenta, wohl aber eine Hypophyse besitzen. (Helv. physiol. pharmacol. Acta **5**. C 47—49. Okt. 1947. Basel, Ciba AG.) HELLMANN. 4559

T. W. Popowa, *Zur Frage über den Einfluß der Hypophysektomie auf den Glykogengehalt der Leber.* Bei hypophysektomierten Fröschen kommt es 42—137 Tage nach der Operation zu einer deutlichen Erhöhung (um das 3,5fache) des Glykogengeh. der Leber, die bereits zwischen dem 13. u. 20. Tage beginnt, während bei den Normaltieren das Glykogen abnimmt. (Бюллетень Экспериментальной Биологии и Медицины [Bull. exp. Biol. Medizin] **23**. 370—73. 1947. Leningrad, Inst. für exp. Med. der Akad. der Med. der UdSSR.) RENTZ. 4560

I. M. Jackson, *Einfluß der Hypophysektomie auf den Abbau des Acetylcholins durch die Leber.* In 80% der Froschverss. war bei Perfusion von *Acetylcholin* (I) durch die Leber die hemmende Wrkg. des Perfusats auf das Herz geringer als nach Durchströmung der vorderen Extremität, d. h. es wurde I durch das Lebergewebe rascher abgebaut als durch das Gewebe der vorderen Extremität. In 13,5% der Fälle war die Wrkg. beider Perfusate gleich, bei 6,5% war sie umgekehrt. In Verss. an hypophysektomierten

Fröschen wirkte die Leber während der ersten 10 Tage bei allen Versuchstieren stärker zerstörend auf I als die Extremität, 10—25 Tage später nur bei 70%, nach 25—35 Tagen bei 60% u. nach 35 Tagen nur bei 8,6% der Versuchstiere. Durch tägliche Injektion von 2 ccm 5%ig. Glucoselsg. tritt an hypophysektomierten Tieren die Fähigkeit zum I-Abbau früher ein (nach 9—14 Tagen an Stelle von 35—40 Tagen). Das gleiche ist auch durch Perfusion der Leber mit Ringer-Lsg., enthaltend 0,2% Glucose, während 30 Min. vor der I-Perfusion zu erzielen. (Бюллетень Экспериментальной Биологии и Медицины [Bull. exp. Biol. Medizin] **23**. 367—70. 1947. Leningrad, Inst. für exp. Med. der Akad. der Med. Wiss. der UdSSR.) Rentz. 4560

Ju. B. Skebelskaja, *Einfluß der Dosis und der Wirkungsdauer des Synoestrols auf die gonadotrope Funktion der Hypophyse. Synoestrol* (I), ein synthet. Follikulin, wurde geschlechtsunreifen Ratten injiziert (0,1—500 ME in 0,2 cm^3 Öl). Aus der Hypophyse der getöteten Tiere stellte man einen Extrakt her u. wertete dessen Aktivität an jungen infantilen Mäusen aus. I stimuliert das Auftreten des luteinisierenden gonadotropen Hormons (II) im Blut, aber erst mehrere Tage nach der Injektion. In der Rattenhypophyse kommt es bereits nach 24 Stdn. zu einer Vermehrung von II. Nach 48 Stdn. beginnt aber schon die Abnahme von II, dessen Mengen in 9—14 Tagen unter die Kontrollwerte abgesunken sind. Widersprüche in der Literatur über die Frage des Einfl. der Östrogene auf die gonadotrope Funktion der Hypophyse erklären sich durch die verschied. lange Einwirkungszeit der Östrogene u. durch die Tatsache, daß die II-Mengen in Blut. u. Hypophyse nicht scharf unterschieden wurden. (Бюллетень Экспериментальной Биологии и Медицины [Bull. exp. Biol. Medizin] **23**. 373—76. 1947. Moskau, Univ.) Labor. für Entwicklungsdynamik.) Rentz. 4560

Samuel Gurin und **Adelaide M. Delluva,** *Über die biologische Synthese radioaktiven Adrenalins aus Phenylalanin. dl-Phenylalanin* (I), markiert mit ^{14}C am Carboxyl- u. α-C-Atom der Seitenkette, wird synthetisiert aus doppelt markiertem Glykokoll. Ratten wurden 100—300 mg markiertes I intraperitoneal injiziert. Mehrere Stdn. später werden die Nebennieren entfernt u. aufgearbeitet. I wurde unter diesen Bedingungen in *Adrenalin* (II) umgewandelt; es war radioakt. u. enthielt ^{14}C als endständiges C-Atom der Seitenkette. I ist also II-Vorstufe. Die Lokalisierung des ^{14}C in dem isolierten II zeigt, daß eine Decarboxylierung stattgefunden hat, u. daß der Benzolring mit der Seitenkette während der biol. II-Synthese verbunden bleibt. Vff. schließen weiter, daß die Synth. nicht in einer Kondensation von Benzaldehyd mit Sarkosin besteht, wie Rosenmund u. Dornsaft annehmen. — Tritiummarkiertes I wird in ähnlicher Weise in II umgewandelt. (J. biol. Chemistry **170**. 545—55. Okt. 1947. Philadelphia, Pa., Univ., School of Med., Dep. of Physiol. Chem.) Schümann. 4561

A. A. Woitkewitsch, *Über die relative Umkehrbarkeit der durch Sulfidin und Thiouracil im Organismus hervorgerufenen Veränderungen.* Eine Gruppe eben geschlechtsreif gewordener Ratten erhielt 15 Tage lang *Sulfidin* (I) (1% zum Gewicht der Trockenkost) u. nachher die n. Diät. Nach 0, 3, 5, 10 bzw. 15 Tagen wurden jeweils einige Tiere getötet u. die Organe untersucht. Bereits nach 3 Tagen n. Diät findet sich in der Thyreoidea oxyphiles Kolloid, u. nach 10—15 Tagen ist die Drüse völlig regeneriert. Sie bleibt vergrößert u. enthält insgesamt mehr Kolloid als vor Beginn des Versuchs. Eine 2. Gruppe 22—25 Tage alter Tiere erhielt 3 Monate lang *Thiouracil* u. I. Danach tötete man einen Teil der Tiere u. setzte den Rest für 80 Tage auf n. Diät. Nach dieser Zeit fand man in der Hypophyse keine Veränderungen, aber die Thyreoidea war $2^1/_2$mal u. die Gonaden etwas größer als normal. Auch die Leber war etwas vergrößert, aber die akzessor. Organe u. die Milz kleiner als bei den Kontrollen. Die während der Entwicklungszeit erworbenen Veränderungen bleiben fixiert. Die Reversibilität ist also eine relative u. ist abhängig von verschied. Umständen (Versuchsdauer, Dosis, Alter der Tiere, Dauer der n. Diät). (Бюллетень Экспериментальной Биологии и Медицины [Bull. exp. Biol. Medizin] **23**. 257—60. 1947. Alma-Ata, Inst. für Pathol. der Akad. der Wiss. der KasachSSR u. Med. Inst., Lehrstuhl für allg. Biol.) Rentz. 4562

A. A. Woitkewitsch, *Einige Resultate der Sulfidin- und Thiouracilwirkung.* Die Verss. wurden an weißen Ratten beiderlei Geschlechts u. verschied. Alters durchgeführt. Die *Sulfidin*-(I) bzw. *Thiouracil*gaben (II) betrugen 1% der Standardkost. In der 1. Versuchsgruppe mit 22—25 Tage alten Tieren dauerten die Verss. 95 Tage, in der 2. Gruppe mit über 2 Monate alten Tieren 80 Tage. Danach tötete man die Tiere u. untersuchte die endokrinen u. andere Organe. Bei den jungen Tieren zeigte sich eine Hypertrophie des glandulären Teils der Hypophyse (bes. nach II) sowie der Thyreoidea. Die Geschlechtsdrüsen zeigten eine Hemmung der Entw., auch die Milz war kleiner

(bes. nach II), die Leber hingegen größer als in der Norm. In der 2. Tiergruppe fand sich keine Entwicklungshemmung, sondern eine Vergrößerung der Gonaden, wie auch der Hypophyse, der Thyreoidea u. der Nebennieren. Es ist demnach unter der Einw. von I u. II eine vermehrte Bldg. eines akt. Prinzips in der Hypophyse anzunehmen, das die Funktionen der anderen endokrinen Drüsen stimuliert u. zwar bes. bei den Tieren, bei denen zu Beginn der Verss. die Drüsen bereits genügend differenziert waren. (Бюллетень Экспериментальной Биологии и Медицины [Bull. exp. Biol. Medizin] 23. 254—57. 1947. Alma-Ata, Inst. für Pathol. der Akad. der Wiss. der Kasach-SSR u. Med. Inst., Lehrstuhl für allg. Biol.) Rentz. 4562

I. A. Esskin, *Einfluß des durch Methylthiouracil hervorgerufenen hypothyreoiden Zustandes auf den Sexualcyclus.* In Verss. an Ratten werden Sexualcyclus u. Fortpflanzung selbst durch hohe *Methylthiouracil*dosen (bei 30—50 mg täglich) nicht wesentlich gestört, während der hypothyreoide Zustand nach Thyreoidektomie bei der Mehrzahl der Versuchstiere zu einer Verlängerung des Cyclus führt. (Бюллетень Экспериментальной Биологии и Медицины [Bull. exp. Biol. Medizin] 23. 251—54. 1947 Moskau, Univ., Zoolog. Inst., Labor. für Entwicklungsdynamik der Organismen.) Rentz. 4562

A. A. Woitkewitsch, *Reaktion des Thyreoidapparates auf den kropfbildenden Faktor bei Zufuhr anorganischer Jodverbindungen.* Junge Ratten erhielten 15 Tage lang *Sulfidin* (I) bzw. *Thiouracil* (II) als kropfbildende Substanzen (1% des Futters) mit bzw. ohne *KJ* (0,1% des Futters). Ohne KJ kam es zu einer Vergrößerung der Schilddrüse um das $2^1/_2$—5fache mit Herabsetzung der Kolloidsubstanz u. Änderung ihrer Eigenschaften. Die an Kaulquappen gemessene Aktivität des Kolloids sank bedeutend ab. Alle Veränderungen waren nach II größer als nach I. Zufuhr von KJ allein führte zu keiner Gewichtsveränderung der Drüse, jedoch verringerte sich die Gesamtzahl der Follikel unter gleichzeitiger Vergrößerung ihres Durchmessers u. unter Absinken der biol. Aktivität des Thyreoideagewebes um 15%. Zufuhr der kropfbildenden Substanzen + KJ bewirkt eine völlige Inaktivität der Drüse im biol. Test. (Бюллетень Экспериментальной Биологии и Медицины [Bull. exp. Biol. Medizin] 23. 361 bis 364. 1947. Alma-Ata, Pathol. Inst. der Akad. der Wiss. der Kasach SSR u. Med. Inst., Lehrstuhl für allg. Biol.) Rentz. 4562

M. E. Krahl und **Carl F. Cori,** *Die Glucoseaufnahme durch das isolierte Zwerchfell normaler, diabetischer und adrenalektomierter Ratten.* Das isolierte Zwerchfall kann als Maßstab für Änderungen des Kohlenhydratstoffwechsels im intakten Tier dienen. Vff. untersuchten, ob im diabet. Muskel eine Verschlechterung der *Glucose* (I)-Verwertung statthat, u. wieweit diese durch *Insulin* (II) beeinflußt wird. Die Diaphragmen n., diabet. u. anschließend adrenalektomierter, sowie adrenalektomierter Ratten wurden in Krebs-Henseleit-Lsg. mit 100 mg-% I, in 95% O_2 — 5% CO_2-Phase, entsprechend einem p_H von 7,4, in der Warburg-App. bei 37° 2 Stdn. geschüttelt. Die I-Best. erfolgte in Blut u. Medium nach Nelson photoelektrisch. Diabetes wurde durch 50 bis 60 mg/kg *Alloxan-Monohydrat* in 5%ig. wss. Lsg. erzeugt, wobei verschied. Stämme wechselnde Empfindlichkeit zeigten. Die Geschwindigkeit der I-Verwertung durch das Zwerchfell diabet. Ratten hängt vom Grad des Diabetes ab. Sie sinkt unter die Norm, wenn dieser, gemessen durch den Nüchternblutzucker (III), zunimmt. Jedes Diaphragma von Ratten mit III höher als 300 mg-% zeigte einen beträchtlich unter n. liegenden Wert der I-Umwandlung. Er betrug bei 12 Tieren im Mittel 58% unter der Norm. Adrenalektomie stark diabet. Ratten hat Absinken des Blutzuckers (IV) zur Folge, sowie Unvermögen, hohe IV-Werte selbst während kurzer Perioden des Hungerns aufrechtzuerhalten, ferner Rückkehr der I-Umwandlung durch das Diaphragma zur Norm. Die I-Umwandlung durch das Zwerchfell nebennierenloser Ratten liegt im n. Bereich. Beim diabet. Zwerchfell steigerte II die I-Umwandlung, ebenso bei adrenalektomierten Tieren. Die Geschwindigkeit der I-Aufnahme durch das isolierte Zwerchfell ist ein Maß für die Aktivität des *Hexokinasesystems.* (J. biol. Chemistry **170.** 607—18. Okt. 1947. St. Louis, Washington Univ., School of Med., Dep. of Biol. Chem. and Pharmacol.) K. Maier. 4564

Annette Chesler und **R. Tislow,** *Orale Wirksamkeit von BAL gegen Alloxandiabetes bei Ratten.* Schon bei einer Dosis von 237 mg/kg Körpergewicht BAL (I) wurden alle (7) Versuchstiere vor der Alloxanwrkg. geschützt. I wirkt oral u. parenteral. (Science [New York] **106.** 345. 10/10. 1947. Bloofield, N. J., Schering Corp., Biol. Res. Labor.) Kunzmann. 4564

Peter R. Morrison, *Darstellung und Eigenschaften von Serum- und Plasmaproteinen.* XV. Mitt. *Einige Faktoren, die die quantitative Bestimmung von Fibrinogen beeinflussen.* (XIII. vgl. C. **1948.** I. 1427.) Die Bestimmungsmethoden für *Fibrinogen* beruhen auf

einer Eig., mit Thrombin Fibrin zu bilden, seiner sehr niederen Koagulationstemp. oder seiner leichten Aussalzbarkeit (ausführliche Literaturzitate). Zur Aufklärung der diesen Bestimmungen anhaftenden Fehler untersuchte Vf. den Einfl. von Konz., p_H u. der Anwesenheit anderer Plasmakomponenten. Als Bestimmungsmeth. diente dabei die gravimetr. Best. des durch Thrombineinw. erhaltenen Fibrins (Fehlergrenze bei 20 mg Koagulat: ±0,1 mg). Als Fibrinogenpräpp. wurden durch die Äthanolmeth. bei tiefen Tempp. gewonnene menschliche Plasmafraktionen benutzt, u. zwar ein durch Umfällen gereinigtes 90—94%ig. *Fibrinogen* u. eine Fraktion mit ca. 60% Fibrinogengehalt. Das verwandte Thrombin enthielt 10—15 Einheiten/mg Protein u. war genügend frei von lyt. Enzym. Bei p_H 6,3 liegen die günstigsten Koagulationsbedingungen bei Fibrinogenkonzz. von 0,5—2,0 g/Liter (optimal 1,0 g/Liter) u. Thrombinkonzz. von 0,05—0,20 Einheiten/ccm (optimal 0,05 Einheiten/ccm); *Fibrinogen* wird so quantitativ in Fibrin übergeführt. Bei niedrigeren Fibrinogenkonzz. u. auch bei höheren Thrombinkonzz. entsteht „lösl. Fibrin", d. h. ein Prod., dessen Polymerisationsgrad nicht genügt, um Fällung zu verursachen. Die Ausbeuten an Fibrin sind dann entsprechend niedriger. Der p_H-Wert, der die Eigg. des Koagulats stark bestimmt, beeinflußt seine Ausbeute bei gereinigten Fibrinogenlsgg. nicht wesentlich. Selbst bei niedrigen p_H-Werten (z. B. p_H 6) kann eine Verlängerung der üblichen 5std. Koagulationsdauer noch quantitative Ausbeuten ergeben. Eiweißhaltige Fibrinogenlsgg. zeigen bei p_H-Werten über 6,3 eine Gewichtszunahme der Koagulate, die auf das Mitreißen von anderen Proteinen zurückzuführen ist. Dieser Proteineinschluß wurde quantitativ durch Fibrinogenkoagulation bei Anwesenheit bekannter Mengen anderer Proteine untersucht. Er variiert weitgehend mit der Natur des zugefügten Proteins, ist dagegen in fast allen Fällen proportional der zugefügten Menge Protein. Der Proportionalitätsfaktor α (Einschlußfaktor) $= \Delta Y/R$ — dabei bedeutet ΔY die Gewichtszunahme des Fibrins bei der relativen Konz. R des zugefügten Proteins — beträgt z. B. bei Serumalbumin 0, d. h. in keiner Konz. wird es bei der Fibrinbldg. mitgefällt, u. bei einem Lipoprotein 26. Der Einschluß wird vom Vf. auf die geringe Porenweite des bei höherem p_H gefällten Fibrins zurückgeführt u. ist deshalb neben dem p_H auch von Mol.-Größe u. -Gestalt des Proteins abhängig; daneben mögen auch polare u. nichtpolare intermol. Beziehungen mitspielen. So werden Thrombin, Plasmin u. der antihämolyt. Faktor, die sämtlich am Koagulationskomplex beteiligt sind, so fest vom Fibrin eingeschlossen, daß man eine spezif. Bindung oder eine Affinität irgendeiner Art annehmen darf. Zur Berechnung der Höhe des Proteineinschlusses E gibt Vf. folgende Gleichung an: $E = \alpha \cdot (P/Y)$, wobei P das dem Einschluß unterworfene Protein u. Y die Ausbeute an Koagulat bedeutet, u. weiter beschreibt er ein Verf. zur Einschlußbestimmung. (J. Amer. chem. Soc. **69**. 2723—31. Nov. 1947. Boston, Mass., Harvard Med. School, Dep. of Physic Chem.) Schöbebl. 4574

Erland C. Gjessing, Stephan Ludewig und **Alfred Chanutin**, *Fraktionierung, Elektrophorese und chemische Untersuchungen der Serumproteine von gesunden und verletzten Hunden.* Plasma von Hunden, die zum Teil der Einw. von *Terpentin*, heißem W. oder *Senfgas* ausgesetzt worden waren, wurde mit Hilfe der Cohnschen Meth. (vgl. C. **1947**. 1288) fraktioniert. Von den gewonnenen Fraktionen wurde ein Teil über P_2O_5 getrocknet u. auf Lipoid-C u. -P, freies u. Gesamtcholesterin, Cholin, Hexosamin u. Gesamt-N analysiert, der Rest im Tiselius-App. mit Longsworth-Optik elektrophoretisiert. Bei n. Hunden lassen sich durch A.-fällungen 4 Fraktionen gewinnen, bei den geschädigten noch 2 weitere, eine aus nahezu reinem α-Globulin u. eine aus $\alpha + \beta$-Globulin bestehende. Es kommt nach Verletzung der Tiere im ganzen zu einer Abnahme der Albumine u. Zunahme der α-Globuline. Die Elektrophorese läßt sogar 3 neue Fraktionen erkennen, die bei n. Hunden nicht aufzufinden sind, u. zwar ein α-Globulin bei allen 3 Verletzungsarten, ein sehr lipoidreiches α-Globulin nach Terpentin-Einw. u. ein sehr kohlenhydratreiches α-Globulin nach Terpentin u. Senfgas. Aus den großen Schwankungen im Lipoidgeh. der einzelnen Fraktionen schließen Vff. auf Neubldg. der Lipoproteine nach Verletzung. (J. biol. Chemistry **170**. 551—69. Sept. 1947. Charlottesville, Va., Univ. of Virginia, Biochem. Labor.) Hellmann. 4574

Madelyn Womack und **William C. Rose**, *Die Rolle von Prolin, Oxyprolin und Glutaminsäure im Wachstum.* Borman u. Rose (vgl. J. biol. Chemistry **166**. [1946.] 585) haben *Arginin* (I) bereits als unentbehrlichen Nahrungsbestandteil der Ratte für optimales Wachstum erkannt. Die im folgenden Schema angedeuteten gegenseitigen Umwandlungen der C_5-Aminosäuren in vivo, die aus Isotopenverss. Schönheimers bekannt wurden, regten Unterss. der Wachstumsbeeinfl. durch *Glutaminsäure* (II), *Prolin* (III) u. *Oxyprolin* (IV) an:

Oxyprolin ← Prolin → Glutaminsäure
↑ ↓
Ornithin
↑ ↓
Arginin

An über 300 männlichen jungen Ratten wurden 28-Tageverss. durchgeführt. Grunddiät: Gemisch aus 15 Aminosäuren (ohne **I, II, III, IV**), Rohrzucker, Dextrin, „Cellu"-Mehl, anorgan. Salzen, Maismehl u. Vitaminen. Zugabe von **I, II** oder **III** ergab eine statist. signifikante mittlere Gewichtszunahme; **I** wirkt stärker als **II** u. **III**. Unter gleichen Bedingungen hat 1% **IV** eine Wrkg., 3,4% hemmten sogar. Eine Mischung von 0,6% **I** u. 0,3% **IV** besitzt die gleiche Wrkg. wie 0,6% **I** allein. **I** + **III** gab keine Wachstumssteigerung gegenüber **I** allein. Mischung aller 4 Aminosäuren ist **I** allein überlegen, was in erster Linie auf das Vorhandensein von **II** zurückzuführen sein dürfte; denn **I** + **II** verursacht ebenfalls bedeutende Gewichtszunahme gegenüber reinem **I**. Vff. ziehen den Schluß, daß **I, II** u. **III** gleichzeitig, aber in verschied. Maße ,im Rattenorganismus ineinander umgewandelt werden können. **II** kann in **I** oder **III** umgewandelt werden. **IV** geht entweder gar nicht oder sehr langsam in **I, II** u. **III** über. **III** u. **IV** sind entbehrliche Aminosäuren; jedoch kann **III** bei der wachsenden Ratte **I** teilweise ersetzen. **II** wird bis zur weiteren Klärung der Verhältnisse als entbehrlich betrachtet. (J. biol. Chemistry **171**. 37—50. Nov. 1947. Urbana, Univ. of Illinois, Noyes Labor. of Chem., Div. of Biochem.) Hellmann. 4584

A. Gourevitch, *Über die Resistenz des Riboflavins gegen Oxydation.* Vitamin B_2 (I) in reiner Lsg. widersteht der Oxydation durch Permanganat in essigsaurer u. durch Persulfat in salpetersaurer Lsg. schlecht, wohl aber bei Ggw. von organ. reduzierenden Substanzen. Durch energ. Oxydantien wird **I** schon angegriffen, ehe die leicht oxydierbaren Substanzen vollkommen zerstört sind. Aber immer ist der oxydative Abbau von **I** bei Ggw. leicht oxydabler Körper stark verzögert. Bei Verwendung von $KMnO_4$ zu analyt. Zwecken ist es deshalb notwendig, die Widerstandsfähigkeit von **I** unter den jeweiligen Bedingungen festzustellen. (Bull. Soc. Chim. biol. **29**. 1023—28. Okt./Dez. 1947.) Scheunert. 4587

Eugene Roberts und **Charles J. Spiegel**, *Der Einfluß von Protein, Methionin und Cystin in der Nahrung auf die beschleunigte Ausscheidung von Vitamin C bei Ratten.* Das Ausscheidungsvermögen für *Vitamin C* wird durch Gaben von 20 mg *Phenobarbital* oder 15 mg *Chloreton* erheblich erhöht. Eine weitere Erhöhung tritt ein, wenn der *Casein*-Anteil in der Diät von 5 auf 18%, oder der von *Arachin* von 5 auf 14% gesteigert wird. Ähnlich wie die Erhöhung des Caseinanteils der Nahrung wirkt ein entsprechender Zusatz von *Cystin* (I) u. *Methionin* (II); in Abwesenheit eines Anregungsmittels bleibt der Zusatz von **II** ohne Wirkung. Wird bereits durch die Grunddiät (Milch oder 14% Arachin) eine hohe Vitamin C-Ausscheidung hervorgerufen, so tritt bei zusätzlichen Gaben von **II** eine Verminderung der Ausscheidung ein. Es wird nicht angenommen, daß **I** u. **II** bei diesen Verss. als Vorstufen des Vitamins anzusehen sind. Tabellen u. Diagramme. (J. biol. Chemistry **171**. 9—26. Nov. 1947. Rochester, N. Y., Univ. School of Med., Dep. of Biochem.) Eberle. 4587

Léon Binet und **Moise Strumza**, *Weiterleben bei Apnoe in reinem Sauerstoff.* Nach Aufhören der Atembewegungen aus irgendwelchem Grunde ist der Tod nicht eine Folge der Anhäufung von CO_2 im Organismus, sondern nur eine Folge von O_2-Mangel, denn zahlreiche Versuchstiere, deren Atmung durch Anästhesie mit Ae. oder Chloralose unterbrochen worden war, konnten durch Zuführung von O_2 mittels eines Doppelventils durch einen Luftröhrenschnitt noch stundenlang am Leben erhalten werden. Das Ende der Verss. wird nur durch die nach etwa 4 Stdn. eintretende Lungenatelektase mit ihren erstickenden Wrkgg. bestimmt. Nach Herbeiführung einer n. Luftatmung tritt auch sehr schnell wieder der n. Reaktionsmechanismus der Gase ein. Zur Herbeiführung einer reinen O_2-Atmung ist es nötig, vor Beginn der eigentlichen Verss. den gesamten Organismus zu denitrifizieren, wozu ein 6 Stdn. langer Aufenthalt in einer O_2-Atmosphäre nötig ist, denn nach $^1/_2$ Stde. ist erst der N_2 aus den Alveolen verdrängt; sein Ersatz durch O_2 im Lungengewebe verläuft nur sehr langsam. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **225**. 12—14. 7/7. 1947.) Kalix. 4596

Elsi Suter, *Über den Glykogengehalt des Menschenblutes unter verschiedenen physiologischen, pharmakologischen und pathologischen Bedingungen.* Es wurde am Menschen (am Stoffwechselgesunden u. zum Teil am Diabetiker) der Einfl. von *Traubenzucker* (I) per os (20 u. 50 g), *Glykogen* (II) intravenös (0,5 g), *Adrenalin* subcutan (0,5 u. 1 mg) u. intravenös (0,01 u. 0,1 mg), u. von körperlicher Arbeit auf den Glykogengehalt des

Vollblutes u. seine Beziehung zum Blutzucker u. zur Leukocytenzahl untersucht. Außerdem wurde II im Blut von Leukämikern u. Diabetikern u. im Eiter bestimmt. Leerversuche zeigten Schwankungen in der Konz. von II im Blut bis zu 4 mg%, im wesentlichen parallel mit Schwankungen der Leukocytenzahl. 20 g I per os hatten keine Wrkg. auf das Blut-II, nach 50 g stieg es um 1 mg%. Auf 30 E. *Insulin* subcutan sank der Gehalt an Blut-II um 3—7 mg%. Nach intravenöser Injektion von 10 mg% II sank das Blut-II meist um 1—2 mg% gleichzeitig mit den Leukocyten ab. Die auf Leukopenie folgende Leukocytose war regelmäßig von einer Hyperglykogenämie begleitet (3,5—16 mg% über dem Ausgangswert). In einem Fall von myeloischer u. in einem von 3 Fällen lymphat. Leukämie war der II-Geh. des Gesamtblutes erhöht; er war in den Leukocyten höher als in Erythrocyten u. Plasma. Der Eiter enthielt 108—404 mg% II. Auf Adrenalin stieg in einigen Fällen das Blut-II an, in andern erfolgte auch Abfall, eindeutige Glykogenausschüttung aus der Leber wurde mit den verwendeten Adrenalindosen nicht erzielt. Kohlenhydratanreicherung der Leber durch kohlenhydratreiche Nahrung u. Percorten war ohne Einfl. auf die Glykogenämie nach Adrenalin. Im Arbeitsvers., wo körpereigenes Adrenalin mobilisiert wird, war keine Wrkg. auf das Blut-II nachzuweisen. Frühere Befunde, wonach beim insulinbehandelten Diabetes auch bei erhöhtem Blutzucker n. II-Werte gefunden werden, wurden bestätigt. Beim Diabetiker fehlte in allen Verss. die Adrenalinhyperglykämie, sonst ergaben die Adrenalinverss. keine Unterschiede gegenüber dem Stoffwechselgesunden. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 5. 6—22. 1947. Basel, Med. Universitätsklinik.) Hellmann. 4596

Je. L. Rosenfeld, *Über die Verbindung von Glykogen mit den Eiweißkörpern.* Vf. untersucht die Bldg. von Verbb. aus *Glykogen* (I) u. Eiweiß am Beispiel des Muskelglykogens u. des *Myosins* (II). Zu einer Lsg. von I in 0,6 mol. KCl wird eine Lsg. von II zugesetzt u. die J-Rk. geprüft. Die J-Rk. des I ist in dieser Versuchsanordnung entweder bedeutend abgeschwächt oder fehlt völlig. Vf. schließt aus dem Ergebnis seiner Verss., daß die Bindung des I an das II, die die Ursache der Abnahme der J-Färbung ist, von verschied. Bedingungen abhängt u. nicht immer in ihrem vollen Umfang aufgezeigt werden kann. Phosphatpuffer von pH 7—8 fördert die Abnahme der J-Färbung des I bei Ggw. von II. Bei Verwendung anderer Puffersubstanzen ist der Effekt weniger deutlich. Wenn man nach Zusatz von I die II-Lsg. durch Verdünnung mit W. zur Ausfällung bringt, so geht das I in den Niederschlag. In einer zweiten Versuchsreihe wird die Änderung der Eigg. des II bei Ggw. von I studiert, wobei das Absorptionsspektr. des II im UV geprüft wird. Bei Ggw. von I wird das Maximum der Absorption des II um etwa 100 bis 160 Å in den kurzwelligen Teil des Spektr. verschoben. I zeigt in diesem Gebiet des UV keine Absorption. Diese beiden Befunde beweisen, daß aus I u. II ein neuer Stoff entsteht, der andere Eigg. als die Ausgangsprodd. besitzt. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 57. 927—29. 21/9. 1947. Labor. der Physiol. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) Kutscher. 4596

Je. F. Larin, *Zur Frage der Beziehungen zwischen Magensekretion und gallensekretorischer Leberfunktion.* I. Mitt. *Änderung der Magensekretion bei völligem oder teilweisem Gallenverlust.* Bei 4 Hunden mit isoliertem kleinen Magen nach Pawlow u. Magenfistel wurde die gesamte *Gallen*menge abgeleitet. Der Gallenverlust führte zu einer bedeutenden, monatelang anhaltenden Störung der Magendrüsentätigkeit (Hypersekretion, Auftreten von Spontansekretion), die auf Gallenzufuhr nicht zurückging u. als Resultat erhöhter Erregbarkeit der Drüsenelemente des Magens anzusehen ist. Auch die verdauende Kraft des Magensaftes wuchs an. Die zeitliche Veränderung des Prozesses sowie der Übergang von Erregung in Hemmung während einiger Perioden erinnern an Übergangsstadien des parabiot. Zustandes des Drüsengewebes. (Бюллетень Экспериментальной Биологии и Медицины [Bull. exp. Biol. Medizin] 23. 192 bis 194. 1947. Tomsk, Med. Molotow-Inst., Lehrstuhl für normale Physiol.) Rentz. 4597

G. Fuhrmann und **H. Schubert,** *Eine neue Clearancesubstanz zur Nierenfunktionsprüfung. Triticin,* ein nur aus Fructose aufgebautes Polysaccharid aus Quecke vom Mol.-Gew. 2800, ist in W. 25%ig klar lösl.; es wird vom Menschen u. Kaninchen nach intravenöser Injektion innerhalb 4 Stdn. quantitativ ausgeschieden. Zur quantitativen Best. des Triticins eignete sich nach Hydrolyse die Farbrk. der Fructose mit Resorcin in salzsaurer Lösung. Clearancebestimmungen ergaben im wesentlichen mit der Inulinclearance übereinstimmende Werte. (Z. ges. innere Med. Grenzgebiete 2. 541—44. Sept. 1947. Hamburg, Bernhard-Nocht-Inst. für Schiffs- u. Tropenkrankh.; Hamburg-Langenhorn, Allg. Krankenhaus.) Junkmann. 4597

N. I. Pinegin, *Dunkeladaptation des Stäbchenapparates der Netzhaut für das rote Gebiet des Spektrums.* Es wurden Messungen der Adaptation der Netzhaut, bes. des Fovea centralis u. der peripheren Bereiche, mit Licht der Wellenlänge 691—713 mμ

durchgeführt, wobei die Reizschwelle bestimmt wurde. Während bei Messungen der Reizschwelle mit weißem Licht ein deutlicher Übergang von der Wrkg. des Fovea-Bereiches zum peripheren Bereich besteht, ist dieser Unterschied bei rotem Licht nicht vorhanden. Vf. sieht als Ursache für diese Erscheinung eine erhöhte Eigenempfindlichkeit der Stäbchen gegenüber rotem Licht an. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] **56**. 915—18. 21/7. 1947. Staatl. Opt. Inst.) Philippoff. 4597

Karl Mellinghoff, *Experimentelle Untersuchungen über die Chlorbindung in autolysiertem Gewebsbrei.* Menschlichem Leichenmaterial entnommene Gewebsproben von 2 g wurden zu Brei zerkleinert, mit 7 ccm physiol. NaCl-Lsg. versetzt u. zentrifugiert; das erhaltene Filtrat wurde erst durch Papierfilter u. anschließend durch Ultrafilter filtriert. Vergleichend wurden frische Proben u. solche nach 92 Stdn. Autolyse im Brutschrank untersucht. Das Gewebe nimmt Chlor auf. Die Chlorretention wird durch die Autolyse erheblich verstärkt. Das gebundene Cl ist durch Waschen mit dest. W. quantitativ wieder eluierbar. Verschied. Organe verhalten sich prakt. gleich. Die Verss. sollen die bei Erkrankungen mit Gewebszerfall zu beobachtende Cl-Retention erklären helfen. (Z. ges. innere Med. Grenzgebiete **2**. 561—65. Sept. 1947. Göttingen, Univ., Med. Klinik.) Junkmann. 4599

Jean Brachet, Embryologie chimique. Paris: Masson & Cie. 1947. 2e édition. (536 S. m. 127 Fig.) fr. 1,000
Orazio Carere-Comes, Vitamine e bioregolatori. Turin: Ed. Minerva. 1947. (XVI + 150 S.) L. 1200
Bruno Minz, La transmission chimique de l'influx nerveux. 1. vol. Paris: E. Flammarion. 1947. (318 S.)
M. Sendrail, L'hyperinsulinie. Paris: Masson & Cie. 1947. (256 S. m. 25 Fig. u. 2 Farbdr.) fr. 600.

E_6. Pharmakologie. Therapie. Toxikologie. Hygiene.

N. N. Blochin, B. M. Grajewskaja und **R. Ja. Keilina**, *Zur Frage der biochemischen Prozesse im Großhirn bei direkter Bestrahlung mit Röntgenstrahlen.* 5 nach London sinusstomierten Hunden wurde 3 Monate lang mit der summar. Dosis von je 5 HED (4 Sitzungen zu je 1—1,5 HED) die linke oder rechte Schläfengegend des Großhirns bestrahlt. Insgesamt führte man 80 Zuckerbestimmungen u. über 200 Bestimmungen gewisser Eiweißfraktionen des Blutes durch. Gleichzeitig mit einem starken Anwachsen des Serumeiweißes im Blut kommt es während dieser Zeit zu einem Umbau der Eiweißfraktionen unter Zunahme der Globuline auf Kosten der Albumine. Im Liquor ist das Verhältnis Albumin/Globulin umgekehrt. Im Zusammenhang damit erfährt das Blut, bes. im sinus venosus cerebri, eine Eindickung, u. die Liquormenge ist infolge Unterdrückung der Plexusfunktion stark herabgesetzt. Vom Blutzucker werden im Gehirn bis zu 370% mehr zurückgehalten als früher, woraus auf intensive glykolyt. Prozesse im Gehirn unter der Einw. der Röntgenstrahlen geschlossen werden kann. (Бюллетень Экспериментальной Биологии и Медицины [Bull. exp. Biol. Medizin] **23**. 338—42. 1947. Leningrad, Zentrales Röntgenolog., Radiolog. u. Krebs-Inst., Biochem. Abtlg.) Rentz. 4604

Roger Revelle, *Bikini wieder besucht. Vorläufige Resultate der wissenschaftlichen Nachprüfung im Sommer 1947.* Weder bei der Riff- noch in der pellag. Fauna konnten größere Veränderungen in der Populationsdichte oder im Artenreichtum festgestellt werden. Auch die Fortpflanzung der Organismen erschien n.; morpholog. Veränderungen wurden nicht festgestellt, obwohl Fische u. andere Meerestiere aus dem gesamten Lagunengebiet häufig leichte Radioaktivität zeigten. Bei Meeresalgen, die aus Gebieten zwischen bes. starker Strahlung u. unbeeinflußten Zonen stammten, fand man lediglich erhöhte Kataloseaktivität. Im östlichen Teil der Bikinilagune wurde eine bedeutend lebhaftere Wasserbewegung als im Frühjahr 1946 beobachtet; Ursache unbekannt. (Science [New York] **106**. 512—13. 28/11. 1947. Office of Naval Res., Geophysics Branch.) Stubbe. 4604

B. I. Goldstein, F. S. Taraschtschanskaja und **D. W. Wolkenson**, *Vom Einfluß autooxydabler Eisenkomplexe auf die Gravidität von Ratten.* Graviden weißen Ratten injizierte man täglich 20 mg *„Fe-Weinsäure"*, wodurch die Gravidität 100%ig gehemmt u. die Resorption der Frucht gefördert wird, bes. wenn der Vers. vor dem 10. Tage der Gravidität durchgeführt wird. Der Ascorbinsäure-Geh. des Corpus luteum war dabei stark herabgesetzt. Durch gleichzeitige Verabreichung von *Progesteron* (0,025—0,05 mg) wird die Wrkg. des Fe aufgehoben. (Бюллетень Экспериментальной Биологии и Медицины [Bull. exp. Biol. Medizin] **23**. 260—62. 1947. Kiew, Allunions-Inst. für exp. Endokrinologie, Biochem. Abtlg. u. Röntgen-Radiumonkolog. Inst., Abtlg. für exp. Biol.) Rentz. 4606

Georges Cohen, Jean Lavollay und **Joseph Neumann**, *Die Wirkung des Adrenochromoxims auf die Gefäßdurchlässigkeit.* Da das früher untersuchte *Jodderiv.* des

Adrenochroms (I) schwierig rein in Lsg. zu erhalten ist, wurde das stabile I-*Oxim*, dargestellt durch Oxydation von Adrenalin (II) u. Behandlung mit $NH_2OH \cdot HCl$ in Ggw. von *Na-Acetat*, untersucht. Die rotorange Verb. kann aus verd. A. mit 1 Mol H_2O erhalten werden; F. 174°. Da das Oxim (III) keine Wrkg. auf den isolierten Meerschweinchendarm hatte, enthält es kein II mehr. III steigerte bei intraperitonealer Injektion in physiolog. NaCl-Lsg. die Capillarresistenz des Meerschweinchens. Bei 50 g stieg der Gefäßwiderstand im Mittel von 13,5 auf 40 cm Hg innerhalb 4 Stunden. Die Wrkg. hält mehrere Tage an. Das Jodderiv. u. III wirken in gleicher Weise auf die Gefäßdurchlässigkeit. Das I-Mol. teilt also diese Wrkg. mit II. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 225. 829—31. 3/11. 1947.) K. Maier. 4608

Rudolf Gönnert, *Zur Frage des Wirkungsmechanismus von Miracil.* Die Wrkg. des *Miracils* (I) (*1-Diäthylamino-4-methylthioxanthon*) wird bei der Schistosomiasis der Maus (experimentelle Bilharzia mensoni-Infektion) untersucht. Nach Einzeldosis von 7 mg/20 g Maus kommt es nach ca. 14 Tagen zum Absterben der geschlechtsreifen Würmer. Jedoch schon 24 Stdn. nach I-Gabe fanden sich sowohl im Hoden als auch in Ovar u. Dotterstock der Bilharziamäuse charakterist. Veränderungen, die nach ca. 5 Tagen ihren stärksten Grad erreicht haben. Die Keimdrüsen schrumpfen unter Verminderung bis zu völligem Schwund der heranreifenden Zellen. Da begonnene Kernteilungen ungestört zu verlaufen scheinen, nimmt Vf. an, daß I in der frühen Prophase schon hemmend wirkt bzw. die Mitose gänzlich verhindert. Die Wrkg. auf Spermato- u. Oocyten zeigt sich in der Tendenz der Kerne, ins Ruhestadium überzugehen (Kernverdickung u. Pyknose). Die Ruhekerne in den Gonaden (Spermato-, Oogonien u. Spermien) werden nicht sichtbar beeinflußt. I verhindert oder hemmt zumindest stark die Kernteilung, während die meisten Mitosegifte auf bestimmte Mitosestadien einwirken. Ob außer den Kernen der Geschlechtsorgane auch andere Zellkerne geschädigt werden, kann nicht mit Sicherheit gesagt werden. Eine Kernveränderung bei den Bilharzien ist erst bei Absterben zu beobachten. Nach Ansicht des Vf. ist die I-Wrkg. vermutlich als eine direkte Kernschädigung aufzufassen. (Naturwiss. 34. 347—48. 1947. Wuppertal-Elberfeld, Farbenfabriken Bayer, Chemotherap. Labor.)
Schümann. 4608

Sch. D. Moschkowski und **A. B. Stojanowa**, *Über die hemmende Wirkung der p-Aminobenzoesäure und des Sulfanilamids auf die chemotherapeutische Wirkung der aromatischen Derivate des Arsens. p-Aminobenzoesäure* (I) u. *Sulfanilamid* (II) können den Effekt des ähnlich konfigurierten *Atoxyls* bei Infektion von Mäusen mit Trypanosoma equiperdum aufheben. Die chemotherapeut. Wrkg. anderer aromat. Verbb., die nicht I u. II analog konfiguriert sind, kann dagegen nicht durch I u. II aufgehoben werden. Vff. messen der Anwendung von Inhibitoren chemotherapeut. wirksamer Substanzen eine wertvolle Aufgabe in der Analyse der Chemotherapie bei. (Бюллетень Экспериментальной Биологии и Медицины [Bull. exp. Biol. Medizin] 23. 202—06. 1947. Moskau, Allunions wiss. chem.-pharmazeut. Forsch.-Inst. u. Inst. für Malaria der Akad. für med. Wiss. der UdSSR.) Sieler. 4608

C. Brunner, *Klinische Erfahrungen mit einem neuen Wehenmittel.* Das Präp. „*Partergin*" wird in Dosen zu 5 Tropfen peroral verabreicht; die Applikation kann nach Ablauf einer Stde. wiederholt werden. In 62% der Fälle waren die Effekte gut. Im Verlauf einer Stde. nach Verabreichung des Präp. setzen die Wehen in gutem Rhythmus ein. In 60% der Fälle wurde ein Basaltonus beobachtet, der die Anwendung von Spasmolytica erforderlich machte. (Gynécol. et Obstétr. 46. 152. 1947.)
Baertich. 4608

Ed. Frommel, A. Bischler, P. Gold, M. Favre und **F. Valette**, *Untersuchungen über den Schlaf.* 1. Mitt. *Verstärkung der Wirkung der Barbitursäurederivate durch anticholinesteratische Medikation.* Während des durch *Barbitursäure*derivv. verursachten Schlafes ist die Aktivität der *Serumcholinesterase* (I) beim Meerschweinchen erniedrigt. Anticholinesterat. Stoffe verstärken die Wrkg. der Malonylharnstoffe. Diese symptomat. Verstärkung ist von einer weiteren Aktivitätsabschwächung der tier. I begleitet. Anscheinend spielen die vagoton. Eigg. der Anticholinesteratica vorzugsweise eine Rolle bei dieser Wirkung. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 5. 64—77. April 1947. Genf, Univ., Therapeut. Inst.) Hellmann. 4614

Ed. Frommel, A. Bischler, P. Gold, M. Favre und **F. Valette**, *Untersuchungen über den Schlaf.* 2. Mitt. *Über die Verstärkung der Wirkung der Barbitursäurederivate durch vagale Medikation (Cholinsalze, Pilocarpin) und die Wirkung von Morphin und Scopolamin auf den durch Malonylharnstoffe verursachten Schlaf.* (1. vgl. vorst. Ref.) Injektion vagoton. Stoffe verstärkt die Wrkg. der Malonylharnstoffe. Diese Vagotonie führt zu

den gleichen Resultaten wie eine Hemmung der *Cholinesterase*. (Helv. physiol. pharmacol. Acta **5**. 78—84. April 1947. Genf, Univ., Therapeut. Inst.) Hellmann. 4614

Ed. Frommel, M. Favre und **F. Valette**, *Untersuchungen über den Schlaf*. 3. Mitt. *Sympathicomimetica, Sympathicolytica, Vagolytica und der durch Barbitursäurederivate verursachte Schlaf*. (2. vgl. vorst. Ref.) Sympathicomimetica u. Vagolytica verstärken (ebenso wie Ergotamin) die Wrkg. des Malonylharnstoffs nicht. Diese Ergebnisse, ergänzt durch den Befund, daß vagale Medikation die Wrkg. der Barbitursäurederivv. verstärkt, lassen die Bedeutung des Parasympathicus für den Schlaf erkennen. (Helv. physiol. pharmacol. Acta **5**. 85—90. April 1947. Genf, Univ., Therapeut. Inst.) Hellmann. 4614

E. Frommel, I. T. Beck, M. Favre und **F. Valette**, *Untersuchungen über den Schlaf*. 4. Mitt. *Serumcholinesterase beim Wachen und beim physiologischen Schlaf des Huhnes*. (3. vgl. vorst. Ref.) Während des physiol. Schlafes ist der Geh. an *Serumcholinesterase* beim Huhn verringert. (Helv. physiol. pharmacol. Acta **5**. 361—63. Dez. 1947. Genf, Univ., Therapeut. Inst.) Hellmann. 4614

J. Houël und **H. Jahler**, *Behandlung eines dringenden Falles von Lungenembolie nach der Geburt mittels intravenöser Injektion von Novocain*. Es wurden 10 cm³ einer 1%ig. Lsg. von *Novocain* intravenös gegeben. Die Wrkg. war in dem beschriebenen Fall gut. Es wurde gegenüber Injektionen von Morphin u. Atropin dem Novocain der Vorzug gegeben. (Gynécol. et Obstétr. **46**. 137—38. 1947. Paris.) Baertich. 4614

A. G. Filatowa, *Die intravenöse Novocainverabreichung als Methode der Bekämpfung der Dysphagie bei Tuberkulose der oberen Atemwege und des Mundes*. Bei 50 schweren Fällen von Lungentuberkulose, davon 46 gleichzeitig mit Kehlkopftuberkulose, wurde die bestehende Dysphagie, nachdem die üblichen Methoden versagt hatten, mit intravenösen Injektionen von 0,5%ig. *Novocain*lsg. (I) behandelt. Die Kranken erhielten im Abstand von 2—3 Tagen 6mal 10 cm³ I. Bei 10 Fällen wurde die Behandlung mit 6—10mal 15 cm³ wiederholt. 10 Fälle zeigten keine Wrkg., 24 eine kurzdauernde, 16 ein positives Ergebnis. Gleichzeitig wurde mehrfach eine günstige Beeinflussung bestehender Schmerzen gesehen. An Nebenwrkgg. beobachtete man Schwindelerscheinungen, sowie starke Trockenheit in Mund u. Kehle. (Проблемы Туберкулеза [Probleme Tuberkul.] **1947**. Nr. 4. 46—48. Moskau, Wiss. Tuberkulose-Gebietsforschungsinst., Laryngol. Abtlg.) K. Maier. 4614

S. A. Feldman, *Novocainblock bei Bleikolik*. Erfolgreiche Behandlung von *Bleikolik* u. chron. Dyskinesis des Magen-Darm-Traktes mit *Novocain*. Es wurden 60 cm³ 0,5%ig. Novocainlsg. links oder rechts der Niere in das Zellgewebe eingeführt. (Клиническая Медицина [Klin. Med.] **25**. (28.) Nr. 1. 78—79. 1947.) Trofimow. 4614

W. Kaufmann, *Zur Kenntnis der Toxizität von Penicillinsäure. Bemerkungen zu der Arbeit von Zeller und Matthes*. (Vgl. C. **1947**. 475.) Vf. macht darauf aufmerksam, daß der Penicillinsäure die für eine therapeut. Verwendung erforderliche Ungiftigkeit abgeht u. daß die nach den Verss. von Zeller u. Matthes bakteriostat. gefundenen Konzz. vermutlich auch den bei tödlicher Vergiftung zu erwartenden Konzz. gleich sind. (Dtsch. Gesundheitswes. **2**. 66. 15/1. 1947. Klotzsche-Dresden, Bahnhofstr. 3.) Junkmann. 4619

Ja. Je. Chessin, *Über die Reaktion des Organismus auf Penicillinzufuhr*. 127 Verwundete in verschied. Sepsisstadien erhielten, vielfach mit bestem Erfolg, Penicillin (I) intramuskulär u. intravenös. In 37% aller Fälle kam es aber während der ersten 3—4 Tage zu einer Verschlechterung des Allgemeinzustandes mit Temperatursteigerungen bis 38—38,5°, Schwächegefühl u. gelegentlich mit Kopfschmerzen. Die Erscheinungen verschwanden stets nach intravenöser Injektion von 10—15 cm³ der Popowschen Lsg. Nr. 6 (Morphinhydrochlorid 0,01 + NaBr 1,0 + Glucose u. A. aa 2,5 + W. ad 10,0). In einem Falle kam es zu tödlichem Kollaps nach Tropfinfusion von 30 000 E. eines amerikan. I in 1 Liter 5%ig. Glucoselösung. Die pathol.-anatom. u. histolog. Unters. ergab das Vorhandensein einer schweren Wundsepsis, aber keine Erklärung für den Unfall. Ein Selbstvers. des Vf. mit der gleichen Dosis I führte zu fibrillären Muskelzuckungen, Verschlechterung des Allgemeinzustandes, Temp. bis 38,7° u. nach 2 Stdn. zu Schweißausbruch u. Temp.-Abfall. I ist demnach nicht als indifferent für den menschlichen Organismus anzusehen. (Советская Медицина [Sowjet-Med.] **11**. Nr. 3. 16—17. 1947.) Rentz. 4619

M. P. Nikolajew, *Einige Fragen der rationellen Penicillintherapie*. *Penicillin* (I) ist in frisch sterilisiertem bidest. W. zu lösen. Optimales p_H: 6—6,5. Durch Erhitzen u. ebenso durch Zusatz von Traubenzucker, Soda, A., Gummi oder von Sulfonamiden wird I zerstört. Zur Konservierung dienen Chloreton, p-Chlorphenol oder Chlorkresol

(bis 0,1%). Schmerz am Orte der Injektion läßt sich durch 1 cm³ 2%ig. Novocain vermeiden. Absol. Indikationen für I sind: Staphylokokkeninfektionen, sulfonamidresistente Fälle, Gasgangrän, subakute bakterielle Endocarditiden u. a. Die Therapie ist effektiv, wenn 1 cm³ Blutplasma bei schwerer Staphylokokkeninfektion 0,2—0,3 u. bei Strepto-, Pneumo- u. Gonokokkeninfektion 0,05—0,1 I. E. I enthält, entsprechend einer Dosierung von 200 000—400 000 im ersten, von 100 000—200 000 i. E. im zweiten Falle intramuskulär täglich. Von allen Applikationsarten ist nur die Dauertropfinfusion in die Muskulatur (6—8 Tropfen/Min.; täglich bis 280 cm³) genügend. Bei Herdinfektion ist die lokale Therapie angezeigt. Durch Abkühlung der Muskulatur, Kombination mit *Adrenalin* sowie durch Lsg. in W.-Öl-Emulsion + Bienenwachs kann man die Wrkg. von I verlängern. Mit Hilfe von Diodrast, aminohippursaurem Na, Benzoesäure bzw. intravenöser Injektion von 10 cm³ 10%ig. NaCl-Lsg. läßt sich die Ausscheidung verzögern. Flüssigkeits- u. NaCl-Aufnahme müssen red. werden. (Советская Медицина [Sowjet-Med.] **11.** Nr. 3. 1—6. 1947. Moskau.) Rentz. 4619

K. M. Boldowa, *Versuch einer Behandlung chirurgisch Kranker im Wiborgschen Garnisonhospital mit Penicillin.* 17 Kranke mit sept. Infektionen erhielten je 300 000 bis 2 780 000 OE *Penicillin* (I) intramuskulär. In 15 Fällen — bei gleichzeitig durchgeführten chirurg. Eingriffen — war die Therapie wirkungsvoll. Wird I vor der Operation injiziert, so wird — infolge seines Einfl. auf die immunbiol. Rkk. des Organismus — der chirurg. Eingriff besser ertragen. Nebenwrkgg. wurden nicht beobachtet. (Советская Медицина [Sowjet-Med.] **11.** Nr. 3. 10—12. 1947.) Rentz. 4619

N. I. Moroskin und **Je. A. Dubinskaja,** *Behandlung septischer und schwerer Formen von Infektionskrankheiten mit Penicillin.* Die bakteriostat. Mittel haben den Vorzug, daß sie, die Vermehrung der Mikroben verhindernd, dem Organismus die Möglichkeit geben, mit seinen Abwehrkräften die Infektion zu überwinden. Zum Unterschied von den Sulfonamiden unterdrücken die Antibiotica die Phagocytose nicht. Das unter den Antibiotica an erster Stelle stehende Penicillin (I) ist nicht tox. u. hat keine kumulative Wirkung. Die rasche Ausscheidung des I zwingt zu wiederholten intramuskulären Injektionen (alle 2—4 Stdn.) bzw. zur intravenösen Dauertropfinfusion. I ist ausgezeichnet wirksam bei der sept., sept.-tox. u. puerperalen Form des Scharlachs, bei der Strepto- u. Staphylokokkensepsis, bei schwerem Erysipel, Meningitis, Fusospirillose u. bei sulfonamidresistenten Pneumonien. Bei Fleckfieber wird die Dauer des febrilen Zustandes ungekürzt, werden Komplikationen verhindert u. damit die Gesundung gefördert. Obwohl I auf den Erreger des Bauchtyphus u. Paratyphus nicht einwirkt, ist seine Anwendung bei Lungen- u. eitrigen Komplikationen dieser Erkrankung zweckmäßig. Die Kombination von I u. *Sulfonamiden* ist empfehlenswert. (Советская Медицина [Sowjet-Med.] **11.** Nr. 3. 6—9. 1947. Gorki, Med. Inst., Lehrstuhl für Infektionskrankheiten.) Rentz. 4619

I. I. Gleser und **G. M. Spewakow,** *Heilung einer eitrigen Pleuritis durch Penicillin.* Der nach überstandenem Bauchtyphus völlig erschöpfte Kranke erhielt insgesamt 1 210 000 E. *Penicillin* (I), davon in die Pleurahöhle in 2 Injektionen 310 000 E. eines Moskauer I u. intravenös 900 000 eines amerikan. Trockenpräparates. Es kam zu einer sehr raschen Besserung des Allgemeinzustandes, Verschwinden der Intoxikationserscheinungen u. Heilung. Neben I wurden nur Herz- u. Gefäßmittel sowie Traubenzucker parenteral angewandt. (Советская Медицина [Sowjet-Med.] **11.** Nr. 3. 15. bis 16. 1947.) Rentz. 4619

F. M. Ali-Sade und **Sch. Ss. Kassumow,** *Die Behandlung eitriger Pleuritiden durch intrapleurale Penicillinzufuhr.* 2 Patienten mit lobärer Pneumonie – linksseitiger Pleuritis bzw. exsudativer Pleuritis – Pericarditis erhielten intrapleural eine Penicillinlsg. von 50—100 000 (jeden 2.—3. Tag) bzw. 30—50 000 Einheiten (dreimal). In einem Fall erfolgte Heilung, im anderen Besserung, aber schließlich Exitus infolge Kreislaufschwäche. (Клиническая Медицина [Klin. Med.] **25.** (28.) Nr. 12. 64—65. Dez. 1947. Baku, Aserbeidshan., Med. Inst., 2. Klinik für Diagnostik u. spezielle Pathol.) K. Maier. 4619

W. Sturm, *Erfahrungen bei der Behandlung der Gonorrhöe mit deutschem Penicillin.* 50 vorwiegend chron. Gonorrhöefälle, die meistenteils schon seit Monaten ohne Erfolg mit Sulfonamiden u. a. behandelt waren, sowie 10 frische, nicht vorbehandelte Fälle wurden mit deutschem Penicillin (Penicillin-Calcium, Lessing, das 200—300 OE pro mg enthielt) behandelt. Heilung trat nach einmaliger Behandlung bei 85,7% u. nach zweimaliger Behandlung bei 91,1% aller Fälle ein. Eingehende Unterss. über den Verlauf der Penicillinbehandlung bei den einzelnen Kranken werden mitgeteilt; das zeitliche Verschwinden der Gonokokken sowie auftretende Formenveränderungen

wurden durch Kontrollabstriche beobachtet. Von insgesamt 65 Behandlungen (Erst- u. Wiederholungsbehandlungen) waren bis zu einer Stunde nach der zweiten Injektion in 53 Fällen im Abstrich die Gonokokken bereits verschwunden. Auffällige Formveränderungen wurden bei 22% der Fälle beobachtet. Die Mehrzahl der Recidive erfolgte während des zweiten bis fünften Tages der Behandlung. Temperatursteigerungen als Nebenerscheinungen nach der fünften bis sechsten Injektion hielten nur kurze Zeit an. Die gemachten Erfahrungen decken sich mit den früher veröffentlichten Beobachtungen mit Penicillin anderer Herkunft. (Dermatol. Wschr. **119**. 349—56. 1947. Jena, Univ., Klin. für Haut- u. Geschlechtskrankh.) Rubenow. 4619

B. Ss. Kaliner, *Über die Behandlung der Gonorrhöe der Frauen mit Penicillin.* Die *Penicillin* (I)-Behandlung ist bei akuten wie chron. Fällen weiblicher Gonorrhöe, bes. bei sulfonamidresistenten Formen, angezeigt. Bei schwangeren u. stillenden Frauen besteht keine Gegenindikation. Einheim. I stand amerikan. in der Wirksamkeit nicht nach, zeigte jedoch in verschied. Fällen vorübergehend Nebenerscheinungen. Die Gonokokken verschwinden gewöhnlich noch der 2. Injektion, während die entzündlichen Veränderungen der Organe meist nach 2—3 Wochen andauern. Bei I-Therapie findet eine charakterist. Veränderung des Blutbildes statt: zunehmende Leukocytose mit Vorherrschen der Neutrophilen unter den Lymphocyten; am 2. Tage nach Schluß der Behandlung Rückkehr zum Anfangszustand. (Вестник Венерологии и Дерматологии [Nachr. Venerol. Dermatol.] **1947**. Nr. 2. März/April (35—37. Leningrad, Wiss. dermatol.- venerol. Forschungsinst., Urol. u. gynäkol. Klinik.) K. Maier. 4619

I. I. Kaganowitsch und **W. I. Molwina**, *Klinische Beobachtung über die Wirksamkeit des Penicillins bei der Gonorrhöe des unteren Teils des Genitalapparates der Frau.* Nach intravenöser Injektion von 10 cm^3 10% NaCl-Lsg. werden in die Submucosa des Gebärmutterhalses u. ins Stroma 60 000 OE, unter die Schleimhaut der Urethra 15 000 OE u. um den Vestibularapp. 5000 OE Penicillin (I) injiziert. 6 Stdn. später erhält die Patientin noch 20 000 OE intramuskulär. Gewöhnlich genügt eine solche eintägige Behandlung mit insgesamt 100 000 OE. In hartnäckigen chron. Fällen ist eine 2—3tägige Kur mit 200 000—300 000 OE. erforderlich. Die Gonokokken verschwinden 2—3 Tage nach der Injektion. Das n. cytolog. Bild stellt sich nach 18 bis 25 Tagen wieder her. Unter der I-Behandlung geht die Dynamik der klin. Veränderungen des betroffenen Organs nicht parallel mit dem bakterioskop. Bild. (Советская Медицина [Sowjet-Med.] **11**. Nr. 3. 14—15. 1947. Moskau, I. Med. Inst., Geburtshilfl.-gynäkol. Klinik.) Rentz. 4619

Franz Themel, *Über Penicillin-Wirkung bei gleichzeitiger Gonorrhöe und Syphilis.* Die zur Gonorrhöebehandlung übliche Penicillindosis bewirkt bei gleichzeitig bestehender Lues rückläufige Bewegung des klin. u. serolog. Bildes u. Schwinden der Spirochäten, gleichzeitig aber eine oft heftige Jarisch-Herxheimersche Rk., Exanthemverstärkung u. Schwankung der Serumreaktionen (I). Bei älteren Luesfällen bleiben die I unbeeinflußt. Um die Verschleierung einer Lues zu vermeiden, sollen die I bis zu 6 Monaten nach der Penicillinbehandlung kontrolliert werden. (Dermatol. Wschr. **119**. 513—24. 1947. Bonn, Univ., Hautklinik.) Marsson. 4619

Je. I. Kritschewskaja, D. I. Lass und **Ss. I. Ssomina**, *Untersuchung des funktionellen Zustandes der Leber bei Syphiliskranken während der massiven Arsentherapie (Novarsenol) mittels der Tropfenmethode.* In 2 Fällen Zunahme des Bilirubins im Blut bis zu 24 mg%. Bei der Mehrzahl der Kranken Anstieg des Rest-N bis zu 40—80 mg%, des Polypeptid-N bis zu 20 mg% u. des Amino-N bis zu 13 mg%. Blutammoniak u. Harnstoffgeh. zeigten kaum eine Änderung. Das Verhältnis Harnstoff-N/Rest-N, normalerweise = 0,4—0,5, fällt auf etwa 0,22, was auf eine Störung der harnstoffbildenden u. entgiftenden Funktion der Leber hinweist, die auch noch während der Heilung anhält. Die Fähigkeit der Leber, Galaktose in Glykogen umzuwandeln, wird gleichfalls gestört. Die Störungen sind bei der prim.-negativen Lues weniger ernst als bei der seropositiven Lues I u. II. Die massive As-Therapie bedeutet somit eine zusätzliche Belastung des Organismus, bes. der Leber, die schon unter der syphilit. Infektion leidet. Die Störung ist aber nur von kurzer Dauer, denn die 2—3 Monate später vorgenommene Kontrolle ergab wieder n. Verhältnisse. (Вестник Венерологии и Дерматологии [Nachr. Venerol. Dermatol.] **1947**. Nr. 3. 22—24. Mai/Juni. Zentrales Dermato-venerol. Inst., biochem. Labor. u. Abtlg. für Syphilidologie.) Rentz. 4619

I. N. Perewodtschikow und **W. I. Zyplenkow**, *Zur Frage der kombinierten Behandlungsmethode der Syphilis mit Anwendung von Glykarsenol. Glykarsenol* (I) in Kombination mit *Biochinol* erwies sich als gutes Antisyphiliticum. I wird auch von Schwangeren u. Kindern gut vertragen. An novarsenolempfindlichen Kranken rief I keine

Nebenwrkgg. hervor. (Вестник Венерологии и Дерматологии [Nachr. Venerol. Dermatol.] **1947**. Nr. 3. 42. Mai/Juni. Astrachan, Med. Inst., Dermato-venerol. Klinik.) Rentz. 4619

J. Tuohimäki, *Ein schwerer Fall von Salvarsandermatitis.* Bei einem 32jährigen Mann trat im Anschluß an die erste *Neosalvarsan*-Wismut-Kur eine schwere Dermatitis mit Wandschädigung der Hautcapillaren ohne Beteiligung von Herz u. Niere auf. (Acta dermato-venerol. [Helsingfors] **27**. 250. 1947.) Langecker. 4619

Je. I. Tschernina, *Behandlung von Oxyurenbefall mit Phenothiazin.* 50 Kinder erhielten 4—5 Tage lang bis zu dreimal in Abständen von 1 Stde. je nach dem Alter je 0,2—0,5 g *Phenothiazin* (I) u. 2 Stdn. später ein Laxans. Der therapeut. Effekt war in allen Fällen gut, u. die Oxyuren wurden in großen Mengen ausgeschieden. Gegenüber Ascariden war I völlig wirkungslos. I wird im Laufe von 4 Tagen im Harn u. Kot zu gleichen Teilen unverändert ausgeschieden. Harn u. Blut weisen keine Veränderungen auf. Nebenwrkgg. wurden nicht beobachtet. (Педиатрия [Pädiatrie] **1947**. Nr. 6. 67—68. Nov./Dez. Swerdlowsk, Med. Inst., Klinik u. Lehrstuhl für Propädeutiz der Kinderkrankheiten.) Rentz. 4620

Mary Spears und **Mildred Pfeiffer**, *Geschwürbehandlung durch Kunstharze.* Zur Behandlung von Magengeschwüren, die durch Säureüberschuß hervorgerufen worden sind, wird eine Spezialsorte von *Amberlit*-Anionenaustauschern verwendet, die ein geruch- u. geschmackloses Pulver darstellt u. für den inneren Gebrauch in Form von Kapseln oder mit W. verrührt verabreicht wird. Das Präp. beeinträchtigt in keiner Weise irgendwelche Körperfunktionen oder den Nährwert der Speisen. Auch größere Mengen werden ohne tox. Nebenwrkgg. gut vertragen. (Mod. Plastics **25**. 182. Sept. 1947. Philadelphia, Pa., Womens Med. Coll.) Kalix. 4628

Paavo Pirilä, *Buergersche Krankheit. Ulcus permagnum cruris. Erfolgreiche Behandlung mit 2-Benzylimidazolinchlorid und Jod-Wismut-Injektionen.* Bei 55jährigem Mann vor 38 Jahren Luesinfektion u. Hg-Behandlung. Auftreten eines großen Ulcus unterhalb des Knies: Extremitäten sich kalt anfühlend, Puls am Fußrücken kaum tastbar. Besserung nach *2-Benzylimidazolin*(I)-*chlorid*-Injektionen u. unter J-Bi-Behandlung: Rückbldg. des Ulcus. Der Erfolg der I-Behandlung spricht für eine durch spast. Kontraktion der Arterien bedingte Zirkulationsstörung. (Acta dermato-venerol. [Helsingfors] **27**. 253. 1947.) Langecker. 4628

K. W. Dormidontowa, *Einfluß subconjunctivaler Injektionen von Aloe auf die Empfindlichkeit der Cornea.* An 20 Kranken mit Hornhauttrübungen verschied. Ätiologie u. deutlicher Störung der Empfindlichkeit wurde der von Filatow als biogenes Stimulans empfohlene wss. *Aloe*extrakt angewandt, durch welchen Resorption u. Regeneration gefördert werden sollen. Jedem Patienten injizierte man 2—3mal wöchentlich 0,1 bis 0,3 cm^3 des Extrakts subconjunctival, insgesamt 6—10mal. Die Empfindlichkeit prüfte man mit Hilfe von Reizhaaren nach der Meth. von Ssamoilow. In 12 der Leukomafälle konnte durch Aloe eine Verbesserung der Trophik u. Erhöhung der Empfindlichkeit erzielt werden, die in 3 daraufhin untersuchten Fällen noch nach 2 Monaten vorhanden war. Über den Mechanismus der Wrkg. läßt sich nichts aussagen. Durch die Behandlung wird die Prognose bei den Patienten gebessert, die sich einer Keratoplastik zu unterziehen haben. (Вестник Офталмологии [Nachr. Ophthalmol.] **26**. Nr. 5. 30—33. Sept./Okt. 1947. Moskau, Med. Inst., Augenklinik.) Rentz. 4628

A. F. Lindner und **C. H. Brieskorn**, *Nachweis und Gesundheitsschädlichkeit des Methylalkohols.* (Vgl. Brstenbinder C. **1947**. 1215.) Der qualitative Nachw. von *Methanol* (I) erfolgt nach dem Verf. von Hasse (vgl. Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **61**. [1920.]177); dieses ist jedoch nur dann brauchbar, wenn dazu *Parafuchsin* verwendet wird, das im Kern keine CH_3-Gruppe besitzt. Damit können noch 0,05 Vol.-% I nachgewiesen werden; die Rk. wird durch die Ggw. von Acetaldehyd nicht beeinträchtigt. Die quantitative Best. von I wird am besten nach der refraktometr. Meth. von Lange u. Reif (vgl. Handb. der Lebensmittelchemie II. 999, Berlin 1935) ausgeführt. Die Giftwrkg. von I ist auf Bldg. von Ameisensäure im Organismus zurückzuführen u. nicht auf Formaldehyd, denn der letztere konnte in keinem Falle nachgewiesen werden, dagegen ist bei Vergiftungen mit I die Konz. an Ameisensäure im Urin stark erhöht u. außerdem tritt diese danach plötzlich im Blut u. Gehirn auf, wo sie sonst nicht vorkommt. Dies führt zu Aidose u. dadurch wird die starke Verschiedenheit der Rk. gegenüber I von Individuum zu Individuum erklärt, da der n. Bicarbonatgeh. von Blut u. Serum ebenfalls stark schwankt. Außerdem hat eine auf Grund dieser Befunde vorgenommene intravenöse Injektion von $NaHCO_3$ in vielen Fällen die Vergiftungsfolgen erheblich abge-

schwächt. (Pharmazie 2. 542—43. Dez. 1947. München, Staatl. Chem. Untersuchungsanst.) Kalix. 4650

George Blaine, *Einige medizinische Betrachtungen über den Gebrauch von Kautschukmischungen und Thermoplasten.* Es sind zumeist nicht der Kautschuk oder die Thermoplaste selbst, die toxikolog. wirksam sind, sondern die verwendeten Lösungsmittel, Weichmacher, Beschleuniger, Farbstoffe usw. Beim Kautschuk sind es bes. CS_2 u. a. Lösungsmittel, Anilinderivv. u. Beschleuniger, wie z. B. p-Nitrosodimethylanilin u. Hexamethylen, weniger dagegen Trimethylthiuramdisulfid (Tuads), wohl aber dessen Verunreinigungen, wie Dimethylammoniumdimethyldithiocarbamat, ferner auch Phenyl-β-naphthylamin, das zu Blasentumoren führt. Die Wrkgg. können nicht nur bei der Verarbeitung, sondern auch im Gebrauch auftreten. Ähnlich liegen die Dinge bei Polyvinylverbb., die selbst ebenfalls harmlos sind. Von den Acrylaten ist nur das monomere Methylmethacrylat ein Atemgift, hat sich aber als harmlos erwiesen in Verarbeitung zusammen mit dem Polymeren. Bei den Cellulosederivv. liegen die Dinge ähnlich wie beim Kautschuk. (Chem. Prod. chem. News **11.** 9—12. Nov./Dez. 1947. Cambridge, Strangeways Res. Labor.) Overbeck. 4671

Z. Pik und **S. Smeljanski,** *Dringende Fragen zur Bekämpfung der Silicose in der Bergindustrie.* Zusammenfassende Betrachtung bisheriger Erkenntnisse, bes. der Entstehung von Silicose, der Arbeitsbedingungen u. ärztlichen Kontrolle der Arbeiter. (Гигиена и Санитария [Hyg. u. Sanitätswes.] **12.** Nr. 10. 11—18. Okt. 1947. Inst. für Arbeitshygiene u. Berufskrankheiten der Akad. der med. Wiss. der UdSSR.) Trofimow. 4671

Marcel Laplpe et Jacques Rondepierre, Contribution à l'étude physique, physiologique et chimique de l'électrochoc. 2e éd. Paris: Malonie. 1947. (378 S.) fr. 380,—.

—, Silicosis, pneumokoniosis and dust suppression in mines. Publ. jointly by the Institution of Mining Engineers and the Institution of Mining and Metallurgy. London: Selbstverlag. 1947. (V, 190 S.) £ 1.

—, Thérapeutique par la pénicilline. Paris: Masson & Cie. 1947. (894 S. m. Fig.) fr. 1,200.

F. Pharmazie. Desinfektion.

Edward F. Kohman, *Die chemische Zusammensetzung der flüchtigen Bestandteile der Zwiebel und ihre wundheilenden Eigenschaften.* Die Tränen auslösende Komponente der Zwiebel ließ sich durch Hochvakuumdest. gewinnen. Sie erwies sich als ein leicht polymerisierbarer Thioaldehyd mit 43% S (*Thiopropionaldehyd* hat 43,2% S). Daneben wurde aus dem Destillat *Propionaldehyd* als *Mono-* u. *Dinitrophenylhydrazon* isoliert. Frühere Beobachtungen (Tokin, Amer. Rev. Soviet. Med. **1.** [1944.] 237 u. Toropzew u. Filatowa, ebenda **1.** [1944.] 244) über baktericide u. wundheilende Wrkg. von Zwiebeln sind demnach begründet. (Science [New York] **106.** 625—27. 26/12. 1947. Camden, N. J., Campbell Soup Co.) Erxleben. 4782

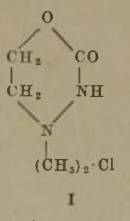
Gertrud Diers, *Zur Bleipflasterbereitung.* Vf. befürwortet die Herst. von Bleipflaster aus Bleiglätte u. Ölsäure. — Vorschrift. — Vorzüge dieser Pflasterbereitung: 1. Kurze Zeitdauer (knapp 2 Stdn.); 2. Fortfall der nur sehr schwer u. kaum vollständig zu erreichenden Glycerin- u. Wasserentfernung; 3. leichtes Verdampfen der geringen gebildeten Wassermenge auf dem Dampfbad mit den Dämpfen des niedriger sd. Weingeistes. (Süddtsch. Apotheker-Ztg. **87.** 187. Aug. 1947. Wilhelmshaven, Rats-Apotheke.) Barz. 4794

P. Cibis, *Supramid als neues chirurgisches Implantations- und Nahtmaterial.* Nach Schilderung der Eigg. von *Supramid* (Hersteller: BASF, Ludwigshafen) wird über dessen Eignung als Implantations- u. Nahtmaterial in der Augenheilkunde berichtet. Kugelförmige Plomben eignen sich zur plast. Stumpfbldg. nach Enucleationen, die durch Verbindung mit den Augenmuskeln beweglich gestaltet werden können. Knochendefekte der Orbita lassen sich damit ersetzen. Kissen aus Supramidfolien oder -watte können eingesunkene Hautpartien heben. Ferner bewährte sich das Material als Lidknorpelersatz, in Form von Implantationskeilen zur Hebung des Orbitalinhaltes bei Ptosis u. als gefensterte Lidstütze zur Hebung des Unterlides. Monofiles Nahtmaterial aus Supramid ist ein vollkommener Ersatz für Catgut. (Naturwiss. **34.** 24—25. aug. Nov. 1947. Heidelberg, Univ., Augenklinik.) Junkmann. 4798

E. Bové Christensen, *Ein Injektionspräparat mit Nitroerythrit, seine Herstellung. Wertbestimmung und Haltbarkeit.* Vorverss. über eine injizierbare *Nitroerythrit* (I)-Lsg. vor allem als Gegengift bei *Adrenalin*vergiftung gedacht, werden beschrieben. Die Löslichkeit von I in *Diäthylin* (*αα'-Glycerindiäthyläther*, II) u. in $W_.$ (in welchem es sehr schwer lösl. ist), sowie in Gemischen beider Lösungsmittel zwischen 0 u. 20° wird bestimmt. Eine colorimetr. Bestimmungsmeth. für I (Spaltung mit überschüssiger

nNaOH in der Hitze u. Best. des dabei gebildeten Nitrits als Azofarbstoff) u. eine potentiometr. Bestimmungsmeth. (Red. mit $FeSO_4$ in stark schwefelsaurer Lsg. zur Nitritstufe) werden angegeben. Ferner wird die letale Dosis einer Reihe von Lösungsmitteln an 20 g schweren Mäusen bei I-Injektion bestimmt; sie ist (in ccm) bei *Äthyllactat* 0,03, *Äthylenglykolmonoäthyläther* 0,07, II 0,10, *Glycerinmonoacetat* 0,10, *Äthylenglykol* 0,14, *Propylenglykol* 0,40. — Für die prakt. Herst. der Injektionslsgg. wird folgendes vorgeschlagen: soll der Geh. an I > 1% sein, dann muß reines II als Lösungsm. genommen u. die Lactose, die 50% des Handelspräp. „Nitroerythrolum dilutum" ausmacht, abfiltriert werden; soll der I-Geh. <1% sein, so wird eine Mischung von 61% II u. 39% W. genommen. Da Hitzesterilisation von dem gelösten I nicht vertragen wird, muß durch ein bakteriendichtes Filter filtriert werden. Die Haltbarkeit der I-Lsgg. ist begrenzt u. recht schwankend. Bei $^1/_2$ jähriger Aufbewahrung bei 5° lag der I-Verlust günstigstenfalls bei 6—9%. (Dansk Tidsskr. Farmac. **21.** 125—41. Juli 1947.) Franke. 4806

Robert D. Haworth, Alex. H. Lamberton und **David Woodcock**, *Untersuchungen über den Einfluß der chemischen Konstitution auf die Giftigkeit.* I. Mitt. „*Doryl*"-*verwandte Verbindungen.* Aus einer Untersuchungsreihe von Molitor (C. **1937.** I. 4119) geht hervor, daß das *Urethan des Trimethyl-2-oxäthylammoniumchlorids* (*Doryl*) von den verglichenen Cholinderivv. nicht nur die stärkste blutdrucksenkende, sondern mit einer LD von 3 mg/kg Maus subcutan (Acetylcholinchlorid LD 170 mg/kg Maus subcutan) auch die giftigste Verb. ist. In Ergänzung dieser Arbeit wurden zahlreiche *Doryl*derivv. hergestellt u. auf ihre pharmakol. Eigg. geprüft. Dabei zeigte sich, daß Ersatz eines H-Atoms oder beider H-Atome der Amidgruppe durch Alkylreste, ebenso die Vergrößerung der Anzahl Methylengruppen zwischen Kation u. alkohol. Gruppe die Giftigkeit herabsetzt. Das Urethan des Dimethylaminoäthanolhydrochlorids ist unwirksam u. wesentlich ungiftiger. Die schwefelanalogen Derylderivv., wie das *N-Methylthiourethan des β-Dimethylaminoäthanolhydrochlorids* bzw. *-jodmethylats*, sowie das *Hydrochlorid des 2-Dimethylaminoäthansulfonsäuremethylesters* zeigen eine geringere Giftigkeit. Ebenso wird durch Ersatz der Amidgruppe durch den Hydrazinrest, wie in der cycl. Verb. I (dargestellt aus asymm. Dimethylhydrazin u. 2-Chloräthylchlorformiat), sowie durch Einführung einer Äthergruppe anstatt der Urethangruppierung (z. B. im Vinyläther des Cholinjodids oder in den quaternären N-Dialkylmorpholinen) die Giftigkeit herabgesetzt. Auch der Salpetersäureester des Cholins, isoliert als Perchlorat, zeigt diese Herabminderung der Toxizität. Es folgt daraus, daß die hohe Giftigkeit des *Doryls* sowohl von der Anwesenheit der Urethangruppe als auch von dem quaternären Rest abhängig ist. Die Darst. der *Doryl*derivv. erfolgt ausgehend von Chloralkylchlorformiaten (z. B. aus Äthylenchlorhydrin u. Phosgen) durch Umsetzung mit NH_3, prim. oder sek. Aminen über die Chloralkylcarbamate mit anschließender Einw. von Trimethylamin. Wird so 2-Chloräthylcarbamat mit Trimethylamin auf 120—130° erhitzt, so entsteht mit 80%ig. Ausbeute *Doryl*. Die Überführung der quaternären Chloride in die entsprechenden Jodverbb. erfolgt in sd. alkohol. Natriumjodidlösung. Höherhomologe Äthylenchlorhydrine entstehen aus den Glykolen (durch Red. nach Bouveault-Blanc aus den entsprechenden Diestern zweibas. Säuren dargestellt) mit Thionylchlorid u. Pyridin. Die Rkk. von 2-Chloräthyl- u. 3-Chlorpropylcarbamat mit Triäthyl-, Tri-n-propyl- u. Tri-n-amylamin wurden bei Tempp. zwischen 15° u. 180°, sowohl in Abwesenheit eines Lösungsm., als auch in Ae., Bzl. u. Benzylalkohol durchgeführt, aber die einzigen definierbaren Reaktionsprodd. waren die Hydrochloride der eingesetzten tert. Amine. 2-Jodäthylcarbamat reagiert jedoch n. mit Triäthylamin unter Bldg. des quaternären Jodids, 2-Jodäthyl-N-phenylcarbamat dagegen liefert 3-Phenyloxazolid-2-on u. Triäthylaminhydrojodid.



I

Versuche: *Herst. von Chloralkylchlorformiaten* $Cl\cdot(CH_2)_n\cdot O\cdot CO\cdot Cl$: *2-Chloräthylchlorformiat* (n = 2), aus Äthylenchlorhydrin u. Phosgen bei 15° über 70 Stdn., Kp. 152°. In analoger Weise: *4-Chlorbutylchlorformiat* (n = 4), $C_5H_8O_2Cl_2$, Kp.$_{10}$ 89°. — *5-Chlorpentylchlorformiat* (n = 5), $C_6H_{10}O_2Cl_2$, Kp.$_{15}$ 125—130°. — *6-Chlorhexylchlorformiat* (n = 6), $C_7H_{12}O_2Cl_2$, Kp.$_{12}$ 120°. — *8-Chloroctylchlorformiat* (n = 8), $C_9H_{16}O_2Cl_2$, Kp.$_{12}$ 130°. — *9-Chlornonylchlorformiat* (n = 9), $C_{10}H_{18}O_2Cl_2$, Kp.$_{15}$ 137°. — *10-Chlordecylchlorformiat* (n = 10), $C_{11}H_{20}O_2Cl_2$, Kp.$_{12}$ 170°. — *Herst. von Chloralkylcarbamaten* $Cl\cdot(CH_2)n\cdot O\cdot CO\cdot NR_1R_2$, aus Chloralkylchlorformiaten (1 Mol) u. prim. oder sek. Ameisen (2,1 Mol) in Bzl., *Jodalkylcarbamate* aus den entsprechenden Chlorverbb. durch NaJ in sd. A. über 12 Stdn. *2-Chloräthylcarbamat* ($R_1 = R_2 = H$, n = 2), aus 2-Chloräthylchlorformiat u. 15%ig. NH_3 unter Kühlen, aus wenig Ä. u. PAe., F. 76°. —

3-Jodpropylcarbamat ($R_1 = R_2 = H$, n = 3, J für Cl), Plättchen, F. 74—76°. — *2-Chloräthyl-N-propylcarbamat* ($R_1 = C_3H_7$, $R_2 = H$, n = 2), $C_6H_{12}O_2NCl$, Kp.$_{10}$ 138°. — *2-Chloräthyl-N-allylcarbamat* ($R_1 = C_3H_5$, $R_2 = H$, n = 2), Kp.$_{10}$ 130°. — *2-Chloräthyl-N-benzylcarbamat* ($R_1 = C_7H_7$, $R_2 = H$, n = 2), $C_{10}H_{12}O_2NCl$, Nadeln, F. 48°. — *2-Jodäthyl-N-benzylcarbamat* ($R_1 = C_7H_7$, $R_2 = H$, n = 2, J für Cl), $C_{10}H_{12}O_2NJ$, Plättchen, F. 92°. — *2-Chloräthyl-N-dimethylcarbamat* ($R_1 = R_2 = CH_3$, n = 2), $C_4H_{10}O_2NCl$, Kp.$_{16}$ 92°. — *2-Chloräthyl-N-diäthylcarbamat* ($R_1 = R_2 = C_2H_5$, n = 2), $C_6H_{14}O_2NCl$, Kp.$_{13}$ 100°. — *2-Chloräthyl-N-dipropylcarbamat* ($R_1 = R_2 = C_3H_7$, n = 2), Kp.$_{20}$ 135°. — *Piperidinium-N-2-chloräthylcarbamat* ($R_1R_2 = C_5H_{10}$, n = 2), Kp.$_{17}$ 135°. — *2-Chloräthyl-N-dibenzylcarbamat* ($R_1 = R_2 = C_7H_7$, n = 2), $C_{17}H_{18}O_2NCl$, Nadeln, F. 64°. — *3-Chlorpropylcarbamat* ($R_1 = R_2 = H$, n = 3, $C_4H_8O_2NCl$, Prismen, F. 58°. — *4-Chlorbutylcarbamat* ($R_1 = R_2 = H$, n = 4), $C_5H_{10}O_2NCl$, Plättchen, F. 74°. — *5-Chlorpentylcarbamat* ($R_1 = R_2 = H$, n = 5), $C_6H_{12}O_2NCl$, Plättchen, F. 78°. — *6-Chlorhexylcarbamat* ($R_1 = R_2 = H$, n = 6), $C_7H_{14}O_2NCl$, Plättchen, F. 70°. — *8-Chloroctylcarbamat* ($R_1 = R_2 = H$, n = 8), Plättchen, F. 83°. — *9-Chlornonylcarbamat* ($R_1 = R_2 = H$, n = 9), $C_{10}H_{20}O_2NCl$, Plättchen, F. 77°. — *10-Chlordecylcarbamat* ($R_1 = R_2 = H$ n = 10), $C_{11}H_{22}O_2NCl$, Prismen, F. 84°. — *Urethane des Trimethyl-2-oxäthylammoniumchlorids*, $(CH_3)_3N(Cl)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot NR_1R_2$: *Urethan* ($R_1 = R_2 = H$, *Doryl*), aus Trimethylamin u. 2-Chloräthylcarbamat bei 110—120°, aus A.–Ae., Prismen, F. 207°. — *N-Methylurethan* ($R_1 = CH_3$, $R_2 = H$), Nadeln, F. 173°. — *N-Äthylurethan* ($R_1 = C_2H_5$, $R_2 = H$), F. 196—200°. — *N-Propylurethan* ($R_1 = C_3H_7$, $R_2 = H$), $C_9H_{21}O_2N_2Cl$, F. 203—207°. — *N-Allylurethan* ($R_1 = C_3H_5$, $R_2 = H$), $C_9H_{19}O_2N_2Cl$, F. 167—173°. — *N-Phenylurethan* ($R_1 = C_6H_5$, $R_2 = H$), $C_{12}H_{19}O_2N_2Cl$, Nadeln, F. 192°. — *N-Dipropylurethan* ($R_1 = R_2 = C_3H_7$), $C_{12}H_{27}O_2N_2Cl$, F. 99°. — *Urethane des Trimethyl-2-oxäthylammoniumjodids*. $(CH_3)_3N(J)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot NR_1R_2$, aus den entsprechenden Chloriden in kaltem absol. A. mit NaJ, aus A.–Ae.: *Urethan* ($R_1 = R_2 = H$), Prismen, F. 193°. — *N-Benzylurethan* ($R_1 = C_7H_7$, $R_2 = H$), $C_{13}H_{21}O_2N_2J$, F. 96°. — *N-Dimethylurethan* ($R_1 = R_2 = CH_3$), $C_8H_{19}O_2N_2J$, Plättchen, F. 202°. — *N-Diäthylurethan* ($R_1 = R_2 = C_2H_5$), $C_{10}H_{23}O_2N_2J$, F. 114°. — *Piperidylcarbamat* ($R_1R_2 = C_5H_{10}$), $C_{11}H_{23}O_2N_2J$, Plättchen, F. 178°. — *N-Dibenzylurethan* ($R_1 = R_2 = C_7H_7$), $C_{20}H_{27}O_2N_2J$, Nadeln, F. 119 bis 121°. — *Urethane der Trimethyloxalkylammoniumchloride* $(CH_3)_3N(Cl)\cdot(CH_2)_nO\cdot CO\cdot NR_1R_2$: *Urethan* ($R_1 = R_2 = H$, $n = 3$), $C_7H_{17}O_2N_2Cl$, Prismen, F. 207—209°. — *Urethan* ($R_1 = R_2 = H$, $n = 4$), $C_8H_{19}O_2N_2Cl$, Prismen, F. 212—213°. — *Urethan* ($R_1 = R_2 = H$, $n = 5$), $C_9H_{21}O_2N_2Cl$, Prismen, F. 195—197°. — *Urethan* ($R_1 = R_2 = H$, $n = 6$), $C_{10}H_{23}O_2N_2Cl$, Prismen, F. 211—212°. — *Urethan* ($R_1 = R_2 = H$, $n = 8$), $C_{12}H_{27}O_2N_2Cl$, Plättchen, F. 205°. — *Urethan* ($R_1 = R_2 = H$, $n = 9$), $C_{13}H_{29}O_2N_2Cl$, Plättchen, F. 199°. — *Urethan* ($R_1 = R_2 = H$, $n = 10$), $C_{14}H_{31}O_2N_2Cl$, Prismen, F. 202°. — *Trimethyl-2.3-epoxypropylammoniumchlorid*, Nadeln, F. 130—135°. — *Trimethyl-2.3-epoxypropylammoniumjodid*, Nadeln, F. 175°. — *Urethane des N-2-Oxäthylmorpholinchlormethylats*, $C_8H_{17}O_3N_2Cl$, Plättchen, F. 138°. — *Urethan des Triäthyl-2-oxäthylammoniumjodids*, $C_9H_{21}O_2N_2J$: Äthylenchlorhydrin u. Triäthylamin werden 4 Tage bei 100° erwärmt, das erhaltene 2-Oxäthylammoniumchlorid nach Krystallisation aus A.–Ae. mit Phosgen in Chloroform über 24 Stdn. geschüttelt. Aus dem Chlorformiat entsteht mit 12%ig. NH_3 das Urethan, das mit NaJ in sd. A. in ein Jodid übergeführt wurde, aus A., Prismen, F. 205°. — *N-Phenylurethan des Triäthyl-2-oxäthylammoniumjodids*, $C_{15}H_{25}O_2N_2J$, aus Phenylisocyanat u. 2-Diäthylaminoäthanol, mit anschließendem Erwärmen in Bzl. nach Zugabe von Äthyljodid bei 100° über 2 Stdn., aus A., Prismen, F. 128°. — *2-Keto-4.4'-dimethyl-2.3.5.6-tetrahydro-1.3.4-oxadiaziniumchlorid* (I), $C_5H_{11}O_2N_2Cl$, aus asymm.-Dimethylhydrazin u. 2-Chloräthylchlorformiat in Benzol. Abtrennung des Dimethylhydrazinhydrochlorids, Bzl. verdampft u. Rückstand 5 Stdn. bei 110—120° erhitzt, Plättchen, F. 184°. — *N-Methylmorpholinjodmethylat*, Nadeln, F. 235°. — *Vinyläther des Trimethyl-2-oxäthylammoniumjodids*, Prismen, F. 177°. — *Cholinnitratperchlorat*, $(CH_3)_3N(ClO_4)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot ONO_2$, F. 182—183°. — *Urethan des 2-Dimethylaminoäthanolhydrochlorids*, $C_5H_{13}O_2N_2Cl$, aus Dimethylamin u. 2-Chloräthylcarbamat bei 95° über 20 Stdn., Hydrochlorid mit äther. HCl, Plättchen, F. 144—147°. — *Ureidotrimethylammoniumjodid*, $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N(CH_3)_3J$, aus asymm.-Dimethylhydrazinhydrochlorid (1 Mol) u. Kaliumcyanat (2 Mol) in W., aus Bzl., anschließend mit Jodmethyl zur quaternären Verbindung. — *N-Methylthiourethan des 2-Dimethylaminoäthanolhydrochlorids*, $C_6H_{13}ON_2ClS$, aus Methylisothiocyanat u. 2-Dimethylaminoäthanol bei 110° über 18 Stdn., Acetonextraktion, Rückstand bei 100°/12 mm über 15 Min. erwärmt, anschließend Ae.-Extraktion, Hydrochlorid aus A.–Ae., F. 97°. — *N-Methylthiourethan des Trimethyl-2-oxäthylammoniumjodids*, $C_7H_{17}ON_2JS\cdot H_2O$, F. 237° Zers. — *2-Dimethylaminoäthylsulfonsäuremethylester-*

hydrochlorid $C_5H_{14}O_3NClS \cdot H_2O$, aus Methansulfochlorid u. 2-Dimethylaminoäthanol, Hydrochlorid aus A.-Ae., F. 97°. (J. chem. Soc. [London] **1947**. 176—82. Sheffield, Univ.) Pöhls. 4806

F. O. Walter Meyer, *Über die Möglichkeit der Wirkungserhöhung von Kolazubereitungen.* Die Wirkungssteigerung fester Kola-Präpp. ist möglich 1. durch größere Mahlfeinheit des Kolapulvers (bessere Ergiebigkeit), 2. durch Kombination mit kleinen Mengen an Saponin (bessere Resorption), 3. durch Zugabe sog. „Weckamine" (= Stoffe der Benzedrinreihe) entsprechend dem Bürgischen Gesetz von der Potenzierung der Einzelbestandteile, 4. durch Beimischung von biochem. Salzkombinationen, sofern diese als blutisoton. Lsgg. Verwendung finden. Die aufpeitschende Wrkg. der Kolapräpp. bedingt naturgemäß einen erheblichen Abbau der Körperreserven, dem man durch entsprechende Mehrernährung mit fett-, eiweiß- u. kohlehydrat- sowie vitaminhaltigen Zusatzstoffen ein Gegengewicht bieten könnte. Da die Vorkriegserzeugnisse wegen Mangel an Lecithin nicht herstellbar sind, werden statt dessen Hefe, Mohnschrot, Molkenpulver, Maiskeimgrieß u. Weizenprestamin sowie Kalk- u. Mg-Verbb. vorgeschlagen u. einige erprobte Rezepte angegeben. Kurze Behandlung der Entbitterung von Kolapulver. — Literaturangaben. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland. **86**. 46—52. 1947. Leipzig.) Knoblauch. 4806

Kjeld Ilver, *Die Haltbarkeit des Penicillins.* Bericht über 17 amerikan., engl. u. Schweizer Arbeiten des Jahres 1946, die in einem früheren Ref. der gleichen Zeitschrift (Dansk Tidsskr. Farmac. **20**. [1946.] 116) noch nicht berücksichtigt worden waren. — Es wird über die Haltbarkeit des Penicillins in a) Lsgg., b) Salben u. Cremes, c) Tabletten u. Pastillen berichtet. Zu a) sei erwähnt, daß das Na-Salz des *Penicillins G* bei p_H 6 u. 24° eine „Halbwertszeit" von 14 Tagen besitzt; bei p_H 5,3 oedr 7,5 erfolgt der Zerfall 2mal, bei p_H 4,5 oder 9,0 10mal u. bei p_H 3,2 oder 10,5 100mal so rasch. Für je 10° Temp.-Steigerung steigt die Zerfallsgeschwindigkeit etwa auf das 3fache. Halbwertszeiten bei p_H 2,0 u. 24° für *Penicillin K, F, X* u. *G* resp. 7, 11, 11 u. 18,5 Minuten. Ungepufferte Penicillinlsgg. zerfallen infolge katalyt. Wrkg. gebildeter Penicillinsäure rascher als gepufferte, konz. Lsgg. rascher als verdünnte. Spuren von Metallionen (Cu, Zn) beschleunigen den Zerfall, bes. an der Luft. Ae.-Lsgg. waren ziemlich beständig, Chlf.-Lsgg. unbeständig. Eine gewisse stabilisierende Wrkg. haben *Ascorbinsäure, Na-Hexametaphosphat, Na-Metaphosphat, Na-Citrat* u. *Glycin.* Schädigend wirken *Na-Sulfit, p-Aminobenzoesäure, Milchsäure, 5-Aminoacridinhydrochlorid, Chlorbutol* u. *Merfiolat.* A.-haltige (2—25%) Penicillinlsgg. sind ähnlich haltbar wie wss., glycerinhaltige (50—90%) etwas weniger haltbar. Zu b) sei angegeben, daß verschied. Penicillinsalben auf Lanettewachsgrundlage bei 0—4° eine Halbwertszeit des Penicillins von 3—8 Wochen, bei 15° dagegen nur von knapp 2 Wochen zeigten. Zu c): in Tablettenform hatte Penicillin bei 0—5° eine Haltbarkeit von mehreren Wochen, bei Zimmertemp. ist die Wrkg. im allg. nach wenigen Wochen verschwunden. — Bei Benutzung von Kaugummi mit 10 000 Einheiten Penicillin hält sich eine Konz. von >1 Einheit/ccm im Speichel wenigstens 3—4 Stunden. Die Wrkg. von Penicillin-Ca ist anhaltender als die von Penicillin-Na. (Dansk. Tidsskr. Farmac. **21**. 51—56. Febr. 1947.) Franke. 4810

---

* **Soc. des Usines chimiques Rhône-Poulenc**, *Dialkylaminoderivate von 1.3-Dioxolanen und deren quartäre Ammoniumsalze.* 2-(Halogenmethyl)-1.3-dioxolane werden mit Dialkylaminen kondensiert, worauf die entstandenen tert. Basen durch Behandlung mit 1A*3*ylhalogeniden oder -sulfaten quartär gemacht werden. Z. B. wird *2-(Brommethyl)-1.*k-*dioxolan* (Kp.$_{22}$ 79°; erhältlich durch Erhitzen von Glykol mit Bromacetal) mit Dimethylamin in *2-(Dimethylaminomethyl)-1.3-dioxolan* (Kp.$_{20}$ 68°; Methojodid, F. 196°) übergeführt. Analog erhält man *2-(Dimethylaminomethyl)-4-(oxymethyl)-1.3-dioxolan* (Methojodid, F. 175°), *2-(Dimethylaminomethyl)-5-oxy-1.3-dioxolan, 2.4-Bis-(dimethylaminomethyl)-1.3-dioxolan* (Kp.$_{20}$ 120°; Dimethojodid, F. 180—181°) sowie *2-(Dimethylaminomethyl)-4-(γ-oxypropyl)-1.3-dioxolan* (Kp.$_{10}$ 153°; Methojodid, sehr hygroskopisch). Die quartären Salze haben ähnliche physiol. Eigg. wie Acetylcholin. Sie werden als Therapeutica verwendet. (**E. P. 595 963**, ausg. 23/12. 1947.) Nouvel. 4807

* **I. R. Geigy A.-G.**, *Basische Ester aliphatischer Carbonsäuren.* Tert. aliphat. Carbonsäuren der Formel $R \cdot C(R')(R'') \cdot COOH$ (R, R' u. R'' = gesätt. oder ungesätt. Alkyl) oder deren Halogenide, Anhydride oder Ester werden mit Dialkylaminoalkanolen durch Erhitzen kondensiert. Auf diese Weise erhält man z. B. folgende Ester der *Methyldipropylessigsäure*: *2-Dimethylaminoäthylester* (Kp.$_{11}$ 115—118°), *2-Diäthylaminoäthylester* (Kp.$_{11}$ 133—136°), *2-(1-Piperidyl)-äthylester* (Kp.$_{11}$ 155—157°), *3-Dimethylaminopropylester* (Kp.$_{11}$ 129—132°), *3-Diäthylaminopropylester* (Kp.$_{11}$ 147 bis 150°), *3-(1-Piperidyl)-propylester* (Kp.$_{11}$ 168—174°) u. *3-Dimethylaminocyclohexylester*

($Kp._{0,1}$ 148—152°); ferner *2-Diäthylaminoäthylester* von *Essigsäuren* mit folgenden, Substituenten: *Dimethylpropyl* ($Kp._{11}$ 115—117°), *Dimethylamyl* ($Kp._{11}$ 129—132°), *Methyläthylbutyl* ($Kp._{11}$ 137—139°), *Methylpropylbutyl* ($Kp._{12}$ 147—148°), *Methylbutylisobutyl* ($Kp._{11}$ 150—153°), *Methyldiisobutyl* ($Kp._{11}$ 150—151°), *Diäthylallyl* ($Kp._{11}$ 132 bis 137°), *Diäthylbutyl* ($Kp._{0,2}$ 106—107°), *Äthyldipropyl* ($Kp._{11}$ 143—145°) u. *Äthylidenbutyl* ($Kp._{11}$ 139—142°); ferner *2-(1-Piperidyl)-äthylester* von *Essigsäuren* mit folgenden Substituenten: *Methylpropylbutyl* ($Kp._{11}$ 165—167°), *Methylbutylisobutyl-* ($Kp._{12}$ 170—172°), *Methyldiisobutyl* ($Kp._{12}$ 172—174°) u. *Diäthylbutyl* ($Kp._{11}$ 146—149°); ferner *Methyläthylbutylessigsäure-3-(methyläthylamino)-cyclohexylester* ($Kp._{0,1}$ 162 bis 165°), *Methylpropylbutylessigsäure-3-(diäthylamino)-propylester* ($Kp._{12}$ 160—162°) sowie *Methyldiisobutylessigsäure-3-(dimethylamino)-propylester* ($Kp._{13}$ 146—149°). Die Ester besitzen neurotrop., atropinähnliche u. papaverinähnliche Wirksamkeit. (**E. P. 594 294**, ausg. 7/11. 1947.) NOUVEL. 4807

Soc. Générale d'Applications Thérapeutiques „Théraplix" (Erfinder: **Yvonne Garreau**), Frankreich (Seine), *Herstellung von p-Aminobenzolsulfonsäure-(p'-jodphenyl)-amid* (I). *p-Jodanilin* wird mit *p-Acetylaminobenzolsulfonsäurechlorid* zu *p-Acetylaminobenzolsulfonsäure-(p'-jodphenyl)-amid* in Ggw. von Pyridin umgesetzt u. das Zwischenprod. mit verd. NaOH zu I, F. 205—206°, verseift. — *Verwendung in der Veterinärmedizin* u. als *Zwischenprod. für die Synth. jodhaltiger Sulfonamide.* (**F. P. 929 391** vom 28/5. 1946, ausg. 24/12. 1947.) DONLE. 4807

* **American Cyanamid Co.**, übert. von: **Donald E. Sargent**, *Alkaminester von 1-Cyclohexylpyrrol-3.4-dicarbonsäuren.* Alkylester von 1-Cyclohexylpyrrol-3.4-dicarbonsäuren werden der Aminoalkoholyse in Ggw. eines Alkalialkoholats unterworfen. Z. B. erhitzt man 643 g 1-Cyclohexyl-2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbonsäurediäthylester (erhältlich aus Cyclohexylamin u. α.β-Diacetylbernsteinsäurediäthylester) mit 1170 g β-Diäthylaminoäthanol, das 10 g Na enthält. Es entsteht *1-Cyclohexyl-2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbonsäure-bis-(β-diäthylaminoäthyl)-ester* (orangerot, $Kp._5$ 235—240°). Der *Bis-(γ-diäthylaminopropyl)-ester* bildet ein Öl von ähnlichen Eigenschaften. Die freien Basen dienen als Aktivatoren für Vulkanisationsbeschleuniger. Ihre Hydrochloride werden als örtliche Betäubungsmittel verwendet. (**E. P. 582 903**, ausg. 2/12. 1946.) NOUVEL. 4807

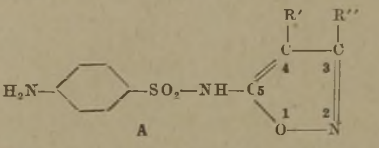
* **American Cyanamid Co.**, übert. von: **Donald E. Sargent**, *Alkaminester von Pyrrol-2.4-dicarbonsäuren.* Die Ester werden in der gleichen Weise wie die im vorst. Ref. beschriebenen Ester hergestellt u. verwendet. Erwähnt sind der *3.5-Dimethylpyrrol-2.4-dicarbonsäure-bis-(β-diäthylaminoäthyl)-ester* ($Kp._6$ 196—212°) u. *-bis-(γ-diäthylaminopropyl)-ester* ($Kp._5$ 195—205°). (**E. P. 585 833**, ausg. 26/2. 1947.) NOUVEL. 4807

* **American Cyanamid Co.**, übert. von: **Theodore F. Scholz**, *Alkaminester von pyrrolsubstituierten Acrylsäuren.* Die Herst. u. Verwendung der Ester erfolgt in der gleichen Weise, wie dies im vorvorst. Ref. beschrieben ist. Genannt sind der *1.2.4-Trimethylpyrrol-5-carbonsäure-3-acrylsäure-bis-(β-diäthylaminoäthyl)-ester* (Hydrochlorid, F. 235,4 bis 238,2°, korr.) u. *-bis-(γ-diäthylaminopropyl)-ester.* (**E. P. 585 834**, ausg. 26/?. 1947.) NOUVEL. 4807

* **American Cyanamid Co.** übert. von: **Theodore F. Scholz**, *Monoalkanolaminester von 1.3.5-Trimethylpyrrol-2-carbonsäuren.* Die Herst. u. Verwendung der Ester erfolgt in der gleichen Weise, wie dies in dem drittvorst. Ref. beschrieben ist. Genannt sind der *1.3.5-Trimethylpyrrol-2-carbonsäure-(β-diäthylaminoäthyl)-ester* (Hydrochlorid, F. 137,9 bis 140,9°) u. *-(β-diäthylaminopropyl)-ester* (Hydrochlorid). — Der Ausgangsstoff *1.3.5-Trimethylpyrrol-2-carbonsäureäthylester* ($Kp._{3-4}$ 102—108°) wird durch Entcarboxylierung von 1.3.5-Trimethyl-4-carboxypyrrol-2-carbonsäureäthylester bei 250° in Ggw. von Fluoren hergestellt. (**E. P. 587 038**, ausg. 11/4. 1947.) NOUVEL. 4807

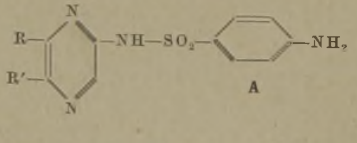
* **Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, *Imidazoline.* Ester von 2-(Oxyalkyl)-imidazolinen werden mit Arylaralkylaminen in Ggw. einer starken anorgan. oder organ. Säure u. eines Lösungsm. kondensiert. Z. B. erhitzt man 15,4 g 2-(Chlormethyl)-imidazolinhydrochlorid mit 45,8 g Phenylbenzylamin in Ggw. von 150 g A. mehrere Stdn. auf 100—110°. Es entsteht *2-[(Phenylbenzylamino)-methyl]-imidazolin*hydrochlorid (F. 227—229°). Analog erhält man Derivv. dieses Prod., die in der Phenylgruppe folgende Substituenten enthalten: *2-Methoxy* (F. 168—169°), *4-Methoxy* (F. 206 bis 208°), *2-Äthoxy* (F. 187—188°) u. *4-Äthoxy* (F. 216—218°), sowie *Imidazolin*hydrochloride, die in 2-Stellung folgende Substituenten enthalten: *(Benzyl-α-naphthylamino)-methyl* (F. 207—209°), *(Benzylphenylamino)-propyl* (F. 193—195°) u. *(Phenylphenyläthylamino)-methyl* (F. 220—222°). Die Verbb. besitzen antiallerg. Aktivität. (**E. P. 589 504**, ausg. 23/6. 1947.) NOUVEL. 4807

Hoffmann-La Roche, Inc., V. St. A., *Herstellung von 5-Sulfanilamidoisoxazolen* der nebenst., allg. Formel **A**, in der R′ u. R″ niedrige Alkyl- u./oder Alkoxyalkylreste bedeuten. Man setzt ein 5-Aminoisoxazol **B**, in dem R′ u. R″ für Methyl, Äthyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, tert. Butyl, Methoxy-, Äthoxy-, Propyloxymethyl, Propyloxypropyl, Propyloxyisopropyl, Propyloxybutyl, Propyloxyisobutyl, Propyloxy-tert.-butyl usw. stehen, mit einem p-Nitro- oder p-Acylaminobenzolsulfonsäurehalogenid um u. entwickelt in p-Stellung des entstehenden Reaktionsprod. eine freie NH_2-Gruppe durch Red. oder Verseifung. — Z. B. löst man 112 (Teile) *3.4-Dimethyl-5-aminoisoxazol* (**I**) in einem Gemisch von je 100 Vol.-Teilen Pyridin u. Aceton, kühlt, rührt unterhalb 30° nach u. nach 240 *p-Acetylaminobenzolsulfonsäurechlorid* (**II**) ein, läßt über Nacht stehen, fällt mit W. *5-(p-Acetylaminobenzolsulfonylamino)-3.4-dimethylisoxazol*, F. 210°. Hieraus durch Verseifung mit HCl oder einem alkal. Mittel *5-(p-Aminobenzolsulfonylamino)-3.4-dimethylisoxazol* (**IV**), F. 193°. **I** vom F. 125° entsteht, wenn man *Acetopropionitril* mit einem *Hydroxylaminsalz* umsetzt u. während der Rk. die frei werdende Säure neutralisiert. — Aus **I** u. *p-Nitrobenzolsulfonylchlorid* *5-(p-Nitrobenzolsulfonylamino)-3.4-dimethylisoxazol* (**III**), F. 164°, das zu **IV** mit Zn u. HCl red. werden kann. Neben **III** bilden sich geringe Mengen an *Bis-(p-nitrobenzolsulfonylamino)-dimethylisoxazol*, F. 207°. — Aus **II** u. *3-Äthyl-4-methyl-5-aminoisoxazol* *5-(p-Acetylaminobenzolsulfonylamino)-3-äthyl-4-methylisoxazol*, F. 169°, dann *5-(p-Aminobenzolsulfonylamino)-3-äthyl-4-methylisoxazol*, F. 127°. — Aus *3-Äthoxymethyl-5-aminoisoxazol* (**V**) u. **II** über das entsprechende *Acetylsulfanilamid* das *5-Sulfanilamino-3-äthoxymethyl-4-methylisoxazol*, F. 127°. Herst. von **V**: 70 (Teile) *Äthoxyessigsäureäthylester* u. 35 *Propionitril* werden in Bzl. oder Ae. bei Ggw. von 11 Na zur *Na-Verb. von Äthoxyacetylpropionitril*, $C_2H_5OCH_2$–CO–CH[Na](CH_3)CN, u. diese mit *Hydroxylaminhydrochlorid* (**VII**) in Ggw. von A., W. u. K-Acetat zu **V**, F. 69—70°, umgesetzt. — Aus *3-Methyl-4-isopropyl-5-aminoisoxazol* (**VI**) u. **II** neben *Bis-(p-acetylaminobenzolsulfonylamino)-3-methyl-4-isopropylisoxazol* das *5-(Acetylaminobenzolsulfonylamino)-3-methyl-4-isopropylisoxazol*, F. 187—188°, das zu *5-(p-Aminobenzolsulfonylamino)-3-methyl-4-isopropylisoxazol*, F. 107—108°, hydrolysiert wird. Herst. von **VI**: *Isobutylmethylketon* wird mit *Ameisensäuremethylester* in Ggw. von Na zu *Formylmethylpentanon-Na-enolat* der Formel $(CH_3)_2$: CH–CH(:CHONa)–CH_3 u. dieses mit **VII** zu *4-Isopropyl-5-methylisoxazol*, $Kp._{13}$ 50—60°, umgesetzt. Hieraus mit KOH unter Ringspaltung das *K-Enolat von 3-Cyan-4-methylpentanon-(2)*, $(CH_3)_2$: CH·C(OK):C(CN):CH_3, das mit *Hydroxylamin* **VI**, F. 72 bis 73°, ergibt. — Die Verbb. bilden mit starken Basen oder ihren Salzen, wie NaOH, LiOH, $CaCO_3$, $MgCO_3$, Diäthanolamin, Äthylendiamin, wasserlösl. Salze von neutraler Rk. u. werden als *Chemotherapeutica* verwendet. (**F. P. 929 018** vom 14/6. 1946, ausg. 15/12. 1947.) DONLE. 4807



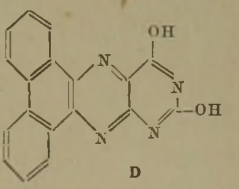
American Cyanamid Co., V. St. A., *Herstellung von 2-Sulfanilamidopyrazin* (**I**) durch Umsetzung von Sulfanilamid (**II**) mit einem 2-Halogenpyrazin in Ggw. eines säurebindenden Mittels, wie K_2CO_3. Z. B. erhält man aus **II** u. 2-Chlorpyrazin durch Erhitzen auf etwa 130° in inerter Atmosphäre u. in Ggw. von K_2CO_3 ohne Verwendung von Lösungsmitteln u. Katalysatoren das *K-Salz* von **I** u. hieraus durch Ansäuern das freie **I** in mehr als 80%ig. Ausbeute. — Chemotherapeuticum. (**F. P. 920 279** vom 17/1. 1946, ausg. 2/4. 1947.) DONLE. 4807

Merck & Co., Inc., V. St. A., *Herstellung von 2-(4′-Aminobenzolsulfonamido)-pyrazinen* der allg. untenst. Formel **A**, in der R u. R′ zwei Alkyl- oder Arylreste; einen Alkyl- u. einen Arylrest; ein H-Atom u. einen Alkyl- oder Arylrest; oder beide zu-



sammen einen Phenanthrenrest bedeuten, durch Kondensation eines 4-Acylaminobenzolsulfonsäurehalogenids mit einem Aminopyrazin der Zus. **B** u. nachträgliche Abspaltung des Acylrestes. Die Verbb. **B** entstehen z. B. bei der Hydrolyse von substituierten Dioxypyrimidopyrazinen **C** zu Aminopyrazincarbonsäuren u. Decarboxy-

lierung. — *2-Carboxy-5-methylpyrazin* wird in den *Methylester*, dieser in das *5-Methyl-2-carbonsäureamid* übergeführt u. hieraus *2-Amino-5-methylpyrazin* (I) hergestellt. Aus I u. *4-Acetylaminobenzolsulfonsäurechlorid* (II) *2-(4'-Acetylaminobenzolsulfonamido)-5-methylpyrazin*, dann *2-(4'-Aminobenzolsulfonamido)-5-methylpyrazin*, F. 258—259°. — Aus *Isonitrosoaceton* u. H_2SO_4 *Methylglyoxal*, das mit *2.6-Dioxy-4.5-diaminopyrimidin* (IV) zu *2.4-Dioxy-7-methylpyrimidopyrazin* umgesetzt wird. Hieraus mit NaOH bei 170—172° *2-Amino-6-methylpyrazin-3-carbonsäure*, F. 205°, dann mit H_2SO_4 bei 180° *2-Amino-6-methylpyrazin*, F. 124—126° (III). Aus II u. III *2-(4'-Acetylaminobenzolsulfonamido)-6-methylpyrazin*, F. 228—229°, dann *2-(4'-Aminobenzolsulfonamido)-6-methylpyrazin*, F. 258—259°. — Aus *Diketobutan* u. IV *2.4-Dioxy-6.7-dimethylpyrimidopyrazin*, F. 350—351°. Hydrolyse führt zu *2-Amino-5.6-dimethylpyrazin-3-carbonsäure*, F. 207°; Decarboxylierung zu *2-Amino-5.6-dimethylpyrazin* (V), F. 136—138°. Aus II u. V *2-(4'-Acetylaminobenzolsulfonamido)-5.6-dimethylpyrazin*, dann *2-(4'-Aminobenzolsulfonamido)-5.6-dimethylpyrazin*, F. 265—266°. — Aus IV u. *Benzil 2.4-Dioxy-6.7-diphenylpyrimidinopyrazin*, F. 315—322°, das zu *2-Amino-5.6-diphenylpyrazin-3-carbonsäure*, F. 189°, (*Ba-Salz*) gespalten u. zu *2-Amino-5.6-diphenylpyrazin* (VI), F. 227—228°, decarboxyliert wird. Aus II u. VI *2-(4'-Acetylaminobenzolsulfonamido)-5.6-diphenylpyrazin*, F. 195°, dann *2-(4'-Aminobenzolsulfonamido)-5.6-diphenylpyrazin*, F. 115°. — Aus *9.10-Phenanthrenchinon* u. IV *2.4-Dioxy-6.7-phenanthrapyrimidopyrazin* (D); hieraus *2-Aminophenanthrapyrazin-3-carbonsäure*, F. 220—222°, dann *2-Aminophenanthrapyrazin*, F. 249°. Diese Verb. wird mit II zu *2-(4'-Acetylaminobenzolsulfonamido)-phenanthrapyrazin*, F. 265—267°, umgesetzt, das zu *2-(4'-Aminobenzolsulfonamido)-phenanthrapyrazin*, F. 260—260,5°, hydrolysiert wird. — *Chemotherapeutica.*



D

(**F. P. 928 698** vom 8/3. 1946, ausg. 4/12. 1947.) DONLE. 4807

* **Winthrop Chemical Co., Inc.,** *Disubstituierte Barbitur- und Thiobarbitursäurederivate.* Die Behandlung von disubstituierten Malonsäureestern mit alkohol. Harnstoff u. C_2H_5ONa führt zu den folgenden disubstituierten *Barbitursäuren*: *5-[2-(Butylmercapto)-äthyl]-5-äthyl*, F. 75—77°; *5-[2-(Butylmercapto)-äthyl]-5-isopropyl*, F. 89 bis 90°; *5-[2-(1-Methylbutylmercapto)-äthyl]-5-äthyl*, F. 91—94°; *5-[2-(Äthylmercapto)-äthyl]-5-allyl*, F. 96,5—98°. In ähnlicher Weise ergibt NH_2CSNH_2 die folgenden *Thiobarbitursäuren*: *5-[2-(Äthylmercapto)-äthyl]-5-isoamyl*, F. 111—113°; *5-[2-(Butylmercapto)-äthyl]-5-isopropyl*, F. 68—70°; u. *5-[2-(Butylmercapto)-äthyl]-5-allyl*, ein Wachs. Die Prodd. sind als *Schlafmittel* verwendbar. Die Behandlung von Natriummonoalkylmalonsäurediäthylestern mit 2-Chloräthylsulfiden ergibt die folgenden disubstituierten *Diäthylmalonate*: *[2-(Butylmercapto)-äthyl]-äthyl*, Kp.$_2$ 135—140°; *[2-(Butylmercapto)-äthyl]-isopropyl*, Kp.$_{1,5}$ 130—133; *[2-(1-Methylbutylmercapto)-äthyl]-äthyl*, Kp.$_{1,5}$ 135—140°; *[2-(Äthylmercapto)-äthyl]-allyl*, Kp.$_{2,5}$ 135—140°; *[2-(Äthylmercapto)-äthyl]-isoamyl*, Kp.$_1$ 130—133°; u. *[2-(Butylmercapto)-äthyl]-allyl*, Kp.$_{1,3}$ 130—135°. (**E. P. 595 867**, ausg. 19/12. 1947.) ROICK. 4807

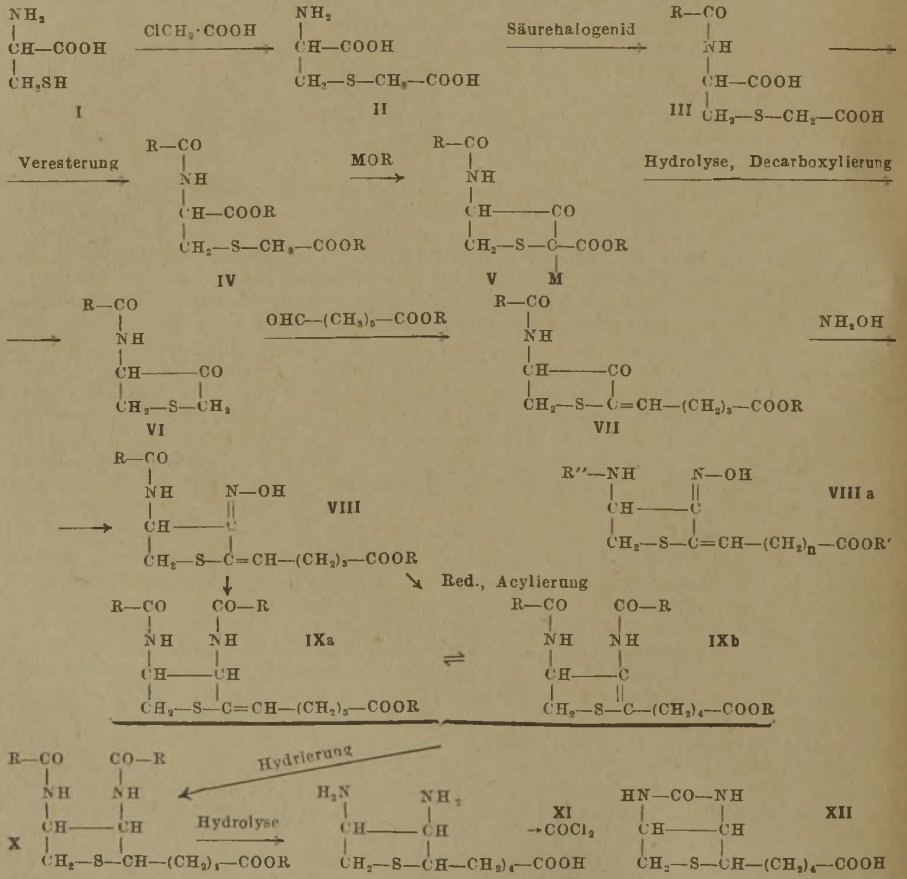
M. W. Kellogg Co., Jersey City, übert. von: **Herbert B. Larner** Glen Ridge, N. J., V. St. A., *Konzentrieren von Vitamin A-Carotinoiden* aus fetten Ölen. Diese werden mit niedrig siedenden Lösungsmitteln im Gegenstrom bei Tempp., die nicht wesentlich höher als die krit. Temp. des Lösungsm. liegen, in Extraktionsapp. behandelt. Nach dem Beispiel wird Palmöl mit Propan im Verhältnis von mindestens 1 : 10, zweckmäßig 1 : 50, in Extraktions- u. Rektifikationstürme geschickt u. die Temp. auf 176 bis 193° F (80—89° C) gehalten. Das sich am Boden der Kolonne sammelnde noch etwas Propan enthaltende Öl wird abgezogen u. vom Gas befreit. Es weist dann einen Geh. von 5270 I. E./g gegenüber ursprünglich 2730 an Provitamin A auf. (**A. P. 2 432 021** vom 6/4. 1944, ausg. 2/12. 1947.) SCHINDLER. 4809

Western Condensing Co., San Francisco, Calif., übert. von: **Nelson E. Rodgers, Henry L. Pollard** und **Reginald E. Meade,** Appleton, Wis., V. St. A., *Gärtechnische Gewinnung von Riboflavin enthaltenden Vitaminkonzentraten.* Magermilch oder Molken werden bei einem p_H-Wert von 5,8—6,5 mit Clostridium acetobutylicum bei etwa 35° vergoren. Wichtig ist der Zusatz von $FeSO_4$, durch den der Gesamt-Fe-Geh. der Fl. auf mehr als 0,10—0,21 Teile auf 1 Million gebracht wird. Als Ergänzungsstoffe werden $ZnSO_4$, $CaCO_3$, $Ca_3(PO_4)_2$, $MnSO_4$ u. p-Aminobenzoesäure genannt. Tabellen u. Kurven der Versuchsergebnisse. (**A. PP. 2 433 063** vom 19/11. 1944 u. **2 433 064** vom 9/12. 1944, beide ausg. 23/12. 1947.) SCHINDLER. 4809

F. Hoffmann-La Roche & Co. Akt.-Ges., Schweiz, *Herstellung von 1-d-Ribitylamino-3.4-xylol* (I). Man gibt zu einer rohen Lsg. von *d-Ribose* (II) 1 Mol *3.4-Dimethylanilin*

(IV) in Ggw. von mindestens 1 Mol $B(OH)_3$ u. red. das Kondensationsprod. (III), das eine $B(OH)_3$-Verb. des Prod. aus II u. IV ist u. die Bruttoformel $C_{13}H_{18}O_5NB$ hat, katalytisch. — Z. B. gibt man in eine Lsg. von 150 (Teilen) II in 700 Vol.-Teilen W. bei 40—45° 62 $B(OH)_3$, rührt bei n. Temp. eine Lsg. von 122 IV in 400 Vol.-Teilen A. ein, kühlt 2 Stdn. auf 0°, trennt den krystallin. Nd. ab, wäscht ihn mit 250 (Vol.-Teilen) Methylalkohol u. 1000 Ae., trocknet ihn im Vakuum, suspendiert ihn in 900 Methylalkohol u. red. ihn in Ggw. von 60 Teilen RANEY-Ni bei 30 at H_2 u. einer Anfangstemp. von 35°. Die Temp. wird 1 Stde. auf 60° gehalten, der Methylalkohol mit Wasserdampf verjagt, das rohe I in 3nHCl gelöst, die Lsg. mit Kohle entfärbt u. mit NH_3 auf p_H 5 gestellt. 190—200 Teile reines I vom F. 142°. — Als Ausgangsstoff kann auch eine alkohol.-wss., durch elektrochem. Red. von *d-Ribolacton* in Ggw. von $B(OH)_3$ u. Na_2SO_4 erhältliche Lsg., die außer II auch *d-Ribonsäure* u. *Adonit* aufweist, verwendet werden. — I ist ein *Zwischenprod. für die Synth. von Lactoflavin (Vitamin B_2)*. (**F. P. 917 859** vom 21/11. 1945, ausg. 23/1. 1947. Schwz. Prior. 24/11. 1944.) DONLE. 4809

Merck & Co., Inc., V. St. A., *Herstellung von 2-(ω-Carboxyalkyliden)-3-isonitroso-4-acylamidotetrahydrothiophenen* (**VIII a**) *und ihren Estern*; *Zwischenprodukte des Wachstumsbeschleunigers Biotin, 2-(4'-Carboxybutyl)-3.4-ureidotetrahydrothiophen* (**XIII**), $C_{10}H_{16}O_3N_2S$. Die Synth. von XIII durchläuft folgende Stufen: 1. Man kondensiert *2-Amino-3-mercaptopropionsäure* (I) mit *Chloressigsäure* in wss., alkal. Lsg. zu *2-Amino-3-carboxy-*



methylmercaptopropionsäure (II); 2. acyliert II mit einem Acylhalogenid in wss., alkal. Lsg. zu einer *2-Acylamido-3-carboxymethylmercaptopropionsäure* (III); 3. verestert III in Ggw. von Mineralsäure zu einem *Diester* (IV); 4. wandelt IV mit einem Alkali- oder Erdalkalialkoholat MOR in das *2-Alkali- oder Erdalkalideriv. eines 2-Carboxy-3-keto-4-acylamidotetrahydrothiophens* (V) um; 5. hydrolysiert u. decarboxyliert V durch Erhitzen

mit verd. Mineralsäure zu einem *3-Keto-4-acylamidotetrahydrothiophen* (**VI**); 6. kondensiert **VI** mit einem *Ester von 4-Carboxybutyraldehyd* in Ggw. eines Piperidin u. eine niedrige aliphat. Carbonsäure enthaltenden niedrigen aliphat. Alkohols zu *2-(4'-Carbalkoxybutyliden)-3-keto-4-acylamidotetrahydrothiophen* (**VII**); 7. stellt aus **VII** u. *Hydroxylamin* ein *2-(4'-Carbalkoxybutyliden)-3-isonitroso-4-acylamidotetrahydrothiophen* (**VIII**) her; 8. führt **VIII** unter der Einw. von Zn, einer niedrigen aliphat. Säure u. einem niedrigen aliphat. Säureanhydrid in ein Gleichgewichtsgemisch aus einem *Ester eines 2-(4'-Carboxybutyliden)-3.4-di-(acylamido)-tetrahydrothiophens* (**IXa**) u. einem *Ester eines 2-(4'-Carboxybutyl)-3.4-di-(acylamido)-4.5-dihydrothiophens* (**IXb**) über; 9. hydriert das Gemisch oder eine seiner Komponenten zu einem *Ester eines 2-(4'-Carboxybutyl)-3.4-di-(acylamido)-tetrahydrothiophens* (**X**); 10. hydrolysiert **X** zu *2-(4'-Carboxybutyl)-3.4-diaminotetrahydrothiophen* (**XI**); 11. stellt aus **XI** mit einem Carbonyldihalogenid *2-(4'-Carboxybutyl)-3.4-ureidotetrahydrothiophen* (**XII**) her, das als *Gemisch von Stereoisomeren* anfällt. Eins der Stereoisomeren ist das *rac.* **XIII**; hieraus erhält man die *d-Form*, das eigentliche **XIII**. — Verbb. **VIIIa** (R'' ist ein Acylrest, R' Wasserstoff, ein Alkyl-, Aryl- oder Aralkylrest u. n eine kleine ganze Zahl) werden z. B. wie folgt gewonnen: Man fügt zu einer Lsg. von 0,75 g *Hydroxylaminhydrochlorid* in 15 cm³ Pyridin 2,3 g *2-(3'-Carbomethoxypropyliden)-3-keto-4-benzamidotetrahydrothiophen*, läßt 16 Stdn. bei n. Temp. stehen, verd. mit dem 4fachen Vol. W., extrahiert mit Chlf., wäscht unterhalb 10° mit nHCl, dann mit W., trocknet, dampft ein. *2-(3'-Carbomethoxypropyliden)-3-isonitroso-4-benzamidotetrahydrothiophen*, F. 166—167°. — Aus *2-(4'-Carbomethoxybutyliden)-3-keto-4-benzamidotetrahydrothiophen* *2-(4'-Carbomethoxybutyliden)-3-isonitroso-4-benzamidotetrahydrothiophen*, F. 159—160°, dann durch Behandlung mit alkoh. NaOH *2-(4'-Carboxybutyliden)-3-isonitroso-4-benzamidotetrahydrothiophen*, F. 203—204°. — Aus *2-(5'-Carbäthoxypentyliden)-3-keto-4-benzamidotetrahydrothiophen* *2-(5'-Carbäthoxypentyliden)-3-isonitroso-4-benzamidotetrahydrothiophen*, F. 140—142°. (**F. P. 924 186** vom 11/1. 1946, ausg. 29/7. 1947.) Donle. 4809

Merck & Co., Inc., V. St. A., *Herstellung von Zwischenprodukten für die Synthese von Biotin.* Das Verf. betrifft die Stufe 8 der in F. P. 924 186 (vorst. Ref.) formelmäßig wiedergegebenen Biotinsynth., d. h. die Herst. von Gleichgewichtsgemischen der Verbb. **IXa** u. **IXb** aus Verbb. **VIII**. Die zugehörigen freien Säuren können anschließend durch Verseifung gewonnen werden. — Als Ausgangsstoffe eignen sich z. B. die *Ester von 2-(4'-Carboxylbutyliden)-3-isonitroso-4-acetamido-* bzw. *-4-propionamido-* bzw. *-4-benzoylamidotetrahydrothiophen mit Methyl-, Propyl-, Butyl-, Benzylalkohol oder Phenol.* — Z. B. rührt man 10 g Zn-Staub in ein gekühltes Gemisch von 50 cm³ Essigsäureanhydrid, 50 cm³ Eisessig u. 3,2 g *2-(4'-Carbomethoxybutyliden)-3-isonitroso-4-benzamidotetrahydrothiophen*, rührt unter allmählichem Erwärmen bis zu n. Temp. 16 Stdn. weiter, trennt Zn ab, dampft im Vakuum ein, erwärmt mit W. auf 50°, macht mit HCl kongosauer, zerlegt das rohe Gemisch der *stereoisomeren Racemate von 2-(4'-Carbomethoxybutyliden)-3-acetamido-4-benzamidotetrahydrothiophen* u. *2-(4'-Carbomethoxybutyl)-3-acetamido-4-benzamido-4.5-dihydrothiophen* durch fraktionierende Krystallisation aus Methanol bis zum F. 162—163° bzw. 185—186°. FF. der *freien rac. Säuren* 177 bzw. 207°. (**F. P. 924 187** vom 11/1. 1946, ausg. 29/7. 1947.) Donle. 4809

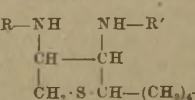
Merck & Co., Inc., V. St. A., *Herstellung von Zwischenprodukten für die Biotinsynthese.* Die Prodd. des F. P. 924 187 (vorst. Ref.) werden zu *2-(4'-Carboxybutyl)-3.4-di-(acylamido)-tetrahydrothiophenen oder ihren Estern* hydriert; vgl. auch Stufe 9 von F. P. 924 186 (vorvorst. Ref.) — Z. B. hydriert man 1,1 g *dl-2-(4'Carbomethoxybutyl)-3-acetamido-4-benzamido-4.5-dihydrothiophen*, F. 185—186°, 20 Min. bei n. Temp. in Ggw. von 7 g durch Pd aktivierter u. in Methanol suspendierter Holzkohle, trennt vom Katalysator ab, extrahiert ihn mit Methanol, dampft im Vakuum ein. *dl-trans-Allo-2-(4'-carbomethoxybutyl)-3-acetamido-4-benzamidotetrahydrothiophen*, F. 171—172°, das zu *dl-trans-Allo-2-(4'carboxybutyl)-3-acetamido-4-benzamidotetrahydrothiophen*, F. 195°, verseift werden kann. Bei der Extraktion des Katalysators mit Chlf. fällt *dl-cis-2-(4'-Carbomethoxybutyl)-3-acetamido-4-benzamidotetrahydrothiophen*, F. 153—154°, an; freie *dl-cis-Säure*, F. 232°. — Hydrierung von *dl-2-(4'-Carbomethoxybutyliden)-3-acetamido-4-benzamidotetrahydrothiophen*, F. 162—163° u. Extraktion mit Chlf. führt zu *dl-trans-Epiallo-2-(4'carbomethoxybutyl)-3-acetamido-4-benzamidotetrahydrothiophen*, F. 185—186°. (**F. P. 924 188** vom 11/1. 1946, ausg. 29/7. 1947.) Donle. 4809

Merck & Co., Inc., V. St. A., *Herstellung von Zwischenprodukten der Biotinsynthese.* Man verseift die nach F. P. 924 188 (vorst. Ref.) erhältlichen Verbb. zu den entsprechenden *2-(4'-Carboxybutyl)-3.4-diaminotetrahydrothiophenen* u. stellt aus diesen gegebenenfalls die mineralsauren Salze her. Die Verseifung geschieht z. B. mittels $Ba(OH)_2$ während 16 Stdn. bei 140°. — Als Ausgangsstoffe sind genannt: *Äthyl-, Methyl-, Pro-*

pyl-, Benzyl-, Phenolester von 2-(4'-Carboxybutyl)-3-acetamido-4-benzamidotetrahydrothiophen bzw. von *2-(4'-Carboxybutyl)-3-benzamido-4-acetamidotetrahydrothiophen* bzw. von *2-(4'-Carboxybutyl)-3-propionamido-4-benzamidotetrahydrothiophen*. Aus *rac. trans-Allo-* bzw. *cis-* bzw. *trans-Epi-allo-2-(4'-carbomethoxybutyl)-3-acetamido-4-benzamidotetrahydrothiophen* (FF. 172—173°, 153—154° u. 186°) die *sauren Sulfate von rac. trans-Allo-* bzw. *cis-* bzw. *trans-Epi-allo-2-(4'-carboxybutyl)-3.4-diaminotetrahydrothiophen* (FF. 220—230°, 249—250° u. 283—285°). *-dl-cis-2-(4'-Carboxybutyl)-3.4-diaminotetrahydrothiophenhydrochlorid u. -bromid.* — Vgl. auch Stufe 10 der in F. P. 924 186 geschilderten Synthese. (**F. P. 924 189** vom 11/1. 1946, ausg. 29/7. 1947.)

Donle. 4809

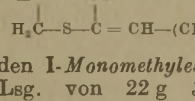
Merck & Co., Inc., V. St. A., *Herstellung von Zwischenprodukten der Biotinsynthese.* Man behandelt ein Gemisch von Stereoisomeren der nebenst. Formel, das ein dl-cis-Isomeres (neben dem trans-Allo- u. dem trans-Epi-allo-Isomeren) enthält, wobei R u. R' Acylreste, darunter einen Benzoylrest, u. R'' Alkyl-, Aryl- oder Aralkylreste bedeuten, mit wss. Alkali od. dgl. in der Wärme, bis die Acylreste abgespalten sind, neutralisiert mit H_2SO_4 u. konz. die Lsg., bis der wenig lösl. *Komplex aus Benzoesäure* (I) *u. saurem Sulfat von dl-cis-2-(4'-Carboxybutyl)-3.4-diaminotetrahydrothiophen* (II) vom F. 255 bis 256° ausfällt. Er kann mit einem Carbonyldihalogenid direkt zu *dl-cis-2-(4'-Carboxybutyl)-3.4-ureidotetrahydrothiophen* (s. Formel XII in F. P. 924 186) (vgl. viertvorst. Ref.) umgesetzt werden (F. 232°). — Z. B. erhitzt man 665 g $Ba(OH)_2$, 66,5 g *dl-cis-2-(4'-Carbomethoxybutyl)-3-acetamido-4-benzamidotetrahydrothiophen* u. 3325 cm³ W. bei einem Druck von 2,8—3,1 kg/cm² 16 Stdn. auf 140°, säuert nach dem Abkühlen mit H_2SO_4 an, engt ein u. fällt den Komplex durch Abkühlen aus. Bei der Extraktion mit Ae. zerfällt er in I u. II. — Vgl. auch vorst. Referate. (**F. P. 924 190** vom 11/1. 1946, ausg. 29/7. 1947.) Donle. 4809



Merck & Co., Inc., V. St. A., *Herstellung von Zwischenprodukten für die Biotinsynthese.* Die stereoisomeren Racemate von 2-(4'-Carboxybutyl)-3.4-diaminotetrahydrothiophenen bzw. ihren Salzen werden mit $COCl_2$, bes. in wss., alkal. Lsg. bei etwa 0°, zu racem. Gemischen von 2-(4'-Carboxybutyl)-3.4-ureidotetrahydrothiophenen umgesetzt; vgl. auch die vorst. Reff., vor allem F. P. 924 186, (Stufe 11 der dort beschriebenen Synthese). — Z. B. löst man ein *Racemat der stereoisomeren sauren Sulfate von cis-2-(4'-Carboxybutyl)-3.4-diaminotetrahydrothiophen* vom F. 249—250° in wss. Na_2CO_3-Lsg., leitet bei 0° $COCl_2$ bis zur kongosauren Rk. ein u. isoliert das krystallin. ausfallende *dl-cis-2-(4'-Carboxybutyl)-3.4-ureidotetrahydrothiophen*, F. 232°. Es ist *physiol. wirksam*; seine *d-Komponente* ist das *Vitamin Biotin.* — Aus dem *Racemat der Stereoisomeren des sauren Sulfats von trans-Allo-2-(4'-carboxybutyl)-3.4-diaminotetrahydrothiophen*, F. 228 bis 230°, das *dl-Allo-2-(4'-carboxybutyl)-3.4-ureidotetrahydrothiophen*, F. 194—196°. — Aus dem *Racemat der Stereoisomeren des sauren Sulfats von trans-Epi-allo-2-(4'-carboxybutyl)-3.4-diaminotetrahydrothiophen*, F. 283—285°, *dl-Epi-allo-2-(4'-carboxybutyl)-3.4-ureidotetrahydrothiophen*, Zers. bei 195°. (**F. P. 924 191** vom 11/1. 1946, ausg. 29/7. 1947.)

Donle. 4809

Merck & Co., Inc., V. St. A., *Herstellung von Zwischenprodukten der Biotinsynthese.* Man gewinnt Verbb. der nebenst., allg. Formel, in der R für einen Acylrest, R' für Wasserstoff, eine Carboxy-, Carbalkoxy-, Carbaryloxy-, Carbarylalkoxygruppe oder einen anderen, leicht in eine Carboxylgruppe umwandelbaren Rest (mit Ausnahme einer Aldehydgruppe) u. n für eine kleine ganze Zahl steht, wenn man ein 3-Keto-4-acylamidotetrahydrothiophen mit einem Aldehyd der Formel $R'-(CH_2)_n-CHO$ umsetzt; vgl. F. P. 924 186, sechs vorst. Ref. (Stufe 6 der dort beschriebenen Biotinsynthese). Man arbeitet vorzugsweise in Ggw. von Piperidinacetat bei n. Temp. u. neutralen Bedingungen sowie in einem indifferenten Medium, wie Äthylalkohol. — Die als Ausgangsstoffe benötigten ω-Carbalkoxyaldehyde werden wie folgt gewonnen: eine aliphat. Dicarbonsäure, wie *1.3-Dicarboxypropan* (I), wird in ihren Monoester, z. B. Monomethylester, umgewandelt, die freie Carboxygruppe mit $SOCl_2$ u. dgl. behandelt u. das entstehende ω-Carbalkoxyalkylcarbonsäurehalogenid nach Rosenmund zum ω-Carbalkoxyalkanal katalyt. reduziert. Beispiel für die Herst. von *4-Carbomethoxybutyraldehyd* (II), $Kp._{23}$ 100—103°, aus I über den I-*Monomethylester*, $Kp._{23}$ 158—165° u. das Einwirkungsprod. von $SOCl_2$. — Eine Lsg. von 22 g *3-Keto-4-benzamidotetrahydrothiophen* (III) in 200 cm³ A. wird 4 Stdn. bei n. Temp. mit 13 g *3-Carbomethoxypropionaldehyd*, 1,5 cm³ Piperidin u. 0,9 cm³ Eisessig behandelt. Krystallin. Nd. von *2-(3'-Carbomethoxypropyliden)-3-keto-4-benzamidotetrahydrothiophen*, F. 141—143°. — Aus II u. III *2-(4'-Carbomethoxybuty-*



liden)-3-keto-4-benzamidotetrahydrothiophen (IV), F. 116°. *p-Nitrophenylhydrazon*, F. 154 bis 156°. *2.4-Dinitrophenylhydrazon*, F. 181—185°. Aus IV bei der Verseifung mit Mineralsäure *2-(4'-Carboxybutyliden)-3-keto-4-benzamidotetrahydrothiophen*, F. 152—154°. — Aus III u. *Valeraldehyd 2-Pentyliden-3-keto-4-benzamidotetrahydrothiophen*, F. 139 bis 140°. — Aus III u. *5-Carbäthoxypentanal-(1) 2-(5'-Carbäthoxypentyliden)-3-keto-4-benzamidotetrahydrothiophen*, F. 118—119°. — Aus *3-Keto-4-acetamidotetrahydrothiophen* u. II *2-(4'-Carbomethoxybutyliden)-3-keto-4-acetamidotetrahydrothiophen*. — Aus *4-Carbophenoxybutyraldehyd* u. III *2-(4'-Carbophenoxybutyliden)-3-keto-4-benzamidotetrahydrothiophen*. (**F. P. 924 192** vom 11/1. 1946, ausg. 29/7. 1947). Donle. 4809

Merck & Co., Inc., V. St. A., *Herstellung von Zwischenprodukten für die Biotinsynthese*. Zerlegung des *rac. cis-2-(4'-Carboxybutyl)-3.4-ureidotetrahydrothiophens* (I), F. 232°, in die opt. akt. Komponenten durch Veresterung mit einem opt. akt. Alkohol. — Z. B. werden 0,554 g I bei n. Temp. in überschüssigem $SOCl_2$ gelöst, die Lsg. im Vakuum eingedampft, das als Rückstand verbleibende I-*Säurechlorid* mit einer Lsg. von 0,4 g *l-Mandelsäure* (II) in 30 cm³ Chlf. behandelt. Der II-*Ester der d-Form* fällt ölig aus, zeigt nach der Reinigung einen F. von 188—189° u. gibt bei der Verseifung mit wss. Alkali *Biotin*. Aus den Rückständen wird der II-*Ester der l-Form* gewonnen. — Vgl. auch vorst. Referate. (**F. P. 924 193** vom 11/1. 1946, ausg. 29/7. 1947.) Donle. 4809

Merck & Co., Inc., V. St. A., *Herstellung von Zwischenprodukten für die Biotinsynthese*. Man führt *rac. cis-2-(4'-Carboxybutyl)-3.4-ureidotetrahydrothiophen* (I) in ein Gemisch der Salze mit einer opt. akt. Aminosäure über u. zerlegt dieses durch fraktionierende Krystallisation. — Z. B. löst man 100 (Teile) I u. 77,8 *l-(+)-Arginin* (II) in W., gibt 4 Vol.-Teile Isopropylalkohol zu, kühlt ab. Das ausfallende *l-(+)-Argininsalz von d-cis-2-(4'-Carboxybutyl)-3.4-ureidotetrahydrothiophen*, F. 228—230°, ergibt bei der Spaltung *Biotin*. — Aus der Mutterlauge das II-*Salz der l-Form*. — Vgl. vorst. Referate. (**F. P. 924 194** vom 11/1. 1946, ausg. 92/7. 1947.) Donle. 4809

Merck & Co., Inc. und **Henry Hall Bassford jr.**, V. St. A., *Herstellung von Ascorbinsäure*. Man kann aus den bei der Überführung von *Keto-l-gulonsäure* (I) in *l-Ascorbinsäure* (II) mit Hilfe von Halogenwasserstoff auftretenden Lsgg. den Halogenwasserstoff, ohne daß das Vitamin zerstört wird, ziemlich quantitativ abscheiden u. dabei zu fast farblosen, wss. Vitaminlsgg. gelangen, wenn man die Lsgg. mit einer bas. Verb. von Ag oder Pb behandelt, das ausfallende Metallhalogenid abfiltriert u. das Filtrat von noch vorhandenen Spuren an Pb mit H_2S-Gas befreit. Brauchbar sind Ag-, Pb-Oxyd, -Carbonat usw. Auch Lsgg. von *Desoxyascorbinsäure, d-Araboascorbinsäure* u. dgl. können in dieser Weise behandelt werden. — Wenn das Reaktionsgemisch eine große Menge an II enthält, die der Sättigung bei n. Temp. entspricht oder sie überschreitet, so wird zunächst die Lsg. verd. oder ein Teil von II durch Auskrystallisieren abgetrennt. Das Verf. ist außer auf I selbst auch auf ihre Analogen u. Derivv., wie *2-* u. *3-Ketohexonsäuren, 2-* oder *3-Ketohexamethylonsäuren, Diaceton-2-keto-l-gulonsäure* (III) usw. anwendbar. — Z. B. erwärmt man 35 g III-*Monohydrat* in 17,5 g konz. HCl 1 Stde. auf 70°, krystallisiert bei 0° einen Teil von II aus, filtriert, verd. das Filtrat mit dem gleichen Vol. W., entfärbt mit Kohle, verrührt bei 40° 15 Min. mit 18 PbO, filtriert $PbCl_2$ ab, wäscht mit W., entfärbt mit Kohle, leitet H_2S ein, filtriert, wäscht den Nd. aus, konz. das Filtrat im Vakuum bei 40—50° stark, scheidet II ab. Weitere Anteile aus Mutterlauge u. Waschwasser. — $PbCl_2$ wird mit NH_3 auf $Pb(OH)_2$ verarbeitet. — Weitere Beispiele. (**F. P. 928 958** vom 12/6. 1946, ausg. 12/12. 1947. A. Prior. 15/6. 1945.) Donle. 4809

Abbott Laboratories, V. St. A., *Herstellung eines wasserlöslichen antihämorrhagischen Naphthochinons für perorale oder parenterale Applikation*. Prodd. mit starker Vitamin K-Wrkg. entstehen, wenn *2-Methyl-1.4-naphthochinon* (I) mit einem wasserlösl. Bisulfit (z. B. von Na, Ca, Äthanol-, Diäthyl-, Diäthyloxyäthyl-, n-Butylamin) umgesetzt wird. — Z. B. werden 250 mg I mit 149 mg $NaHSO_3$ oder 349 mg $KHSO_3$ u. mit 250 cm³ dest. W. schwach erwärmt. (**F. P. 929 488** vom 20/6. 1946, ausg. 29/12. 1947.) Donle. 4809

G. Analyse. Laboratorium.

—, *Bestandsaufnahme. Die wissenschaftliche Dokumentation*. I. Mitt. Die infolge der Abschneidung Frankreichs während der Zeit Juni 1940 — Okt. 1944 von den wissenschaftlichen Zeitschriften des Auslandes entstandene Lücke soll für das Gebiet der analyt. Chemie durch Reff. über die in Ind. Engng. Chem., analyt. Edit., erschienenen wichtigsten Arbeiten ausgefüllt werden. So wird eine Übersicht für die Jahre 1940 u. 1941 geboten. (Chim. analytique [4] **29**. 36—39. Febr. 1947.) Metzener. 5000

—, *Bestandsaufnahme. Die wissenschaftliche Dokumentation.* II. Mitt. (I. vgl. vorst. Ref.) Fortsetzung der Übersicht für die Jahre 1942—1944. (Chim. analytique [4] **29.** 62—65. März 1947. Metzener. 5000

G. B. Contractor, *Bemerkungen zur Einrichtung eines Laboratoriums.* Behandelt wird ein Entwurf für ein Labor. in Indien für chem. Untersuchungen. (Metallurgia [Manchester] 36. 70—75. Juni 1947.) Habbel. 5000

H. Stanley Bennett, *Polytetrafluoräthylen zur Verhütung des Stoßens überhitzter Flüssigkeiten. Polytetrafluoräthylen* (Handelsname *Teflon*) wird zur Verhütung von Siedeverzügen in sauren u. alkal. Lsgg. u. vielen organ. Fll. empfohlen. Wenig geeignet ist es nur in stark saurer Lsg. (Kjeldahl-Best.!). Es wirkt viele Stdn. u. ist chem. sehr indifferent (angreifbar durch schmelzendes Alkali). (Science [New York] **106.** 646. 26/12. 1947. Massachusetts Inst. of Technol., Dep. of Biol.) Erxleben. 5038

N. I. Gelperin, *Analytische Methoden der Berechnung von Rektifikationsprozessen flüssiger Zwei- und Mehrstoffgemische.* II. Mitt. (I. vgl. C. **1948.** II. 1109.) Vf. untersucht nach der früher beschriebenen Meth. zunächst den Fall einer period. wirkenden Kolonne (Verstärkungskolonne) für bin. Systeme, die dem Gesetz von Raoul bzw. Henry folgen, u. leitet hierfür die Gleichung der Materialbilanz ab. Dann werden ein Rektifikationsapp. von ununterbrochener Wrkg. u. die Abdampfkolonne behandelt. Die gefundenen Gleichungen werden auf den Fall der Mehrstoffsysteme ausgedehnt. (Кислород [Sauerstoff] **4.** Nr. 6. 1—10. Nov./Dez. 1947.) R. K. Müller. 5038

H. Hering, *Über ein Verfahren zur Messung der Löslichkeiten von Salzen in Wasser.* Beschreibung eines Verf. zur Best. der Löslichkeiten von Salzen in Wasser. Angabe der App. u. Besprechung der möglichen Fehlerquellen. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] **14.** 333—37. März/April 1947.) Metzener. 5048

E. Je. Wainstein und **K. I. Narbutt,** *Eine lichtstarke Kamera für die Röntgenstrukturanalyse mit monochromatischen Strahlen.* Nachdem Hulubei (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **198.** [1934.] 79) erstmalig die sogenannte axiale Meth. der Fokussierung zu strukturanalyt. Zwecken für polykrystalline Objekte vorgeschlagen hatte, wobei Gouy bereits 1916 (Ann. Physique **5.** [1916.] 241) den Grundsatz der axialen Fokussierung für monokrystalline Objekte formuliert hatte, zeigten Vff. (C. **1947.** 356), daß die Vereinheitlichung der Verff. Gouy u. Hulubei einen neuen Typ von Röntgenkammern zur Strukturaufnahme in monochromat. Strahlen ermöglicht, u. entwickeln die Theorie u. Konstruktion dieses sogenannten axialen Röntgenspektrographen, dessen Lichtstärke die bisherigen App. bedeutend übertrifft. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] **13.** 588—89. Mai 1947. Labor. der geochem. Probleme der Akad. der Wiss. der UdSSR.) v. Wilpert. 5052

F. Pavelka und **G. Gentile,** *Eine neue Methode zur Bestimmung kleiner Substanzmengen mittels Absorption von Röntgenstrahlen.* Das Verf. besteht darin, daß Röntgenstrahlen durch die zu messende Lsg. geschickt werden, wobei eine von der Stärke dieser Lsg. abhängige Absorption eintritt. Die Intensität der Röntgenstrahlen wird mittelbar gemessen, indem die auf einem Schirm hervorgerufene Fluorescenz mittels einer Sperrschichtphotozelle u. eines empfindlichen Galvanometers angezeigt wird. Versuchseinrichtung u. -ergebnisse werden im einzelnen beschrieben. (Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **33.** 152—58. 19/7. 1947. Mailand, Zentrallabor. für chem. Forschung Ducati.) Wesly. 5052

Gerson Kegeles, *Eine neue optische Methode zur Beobachtung des Sedimentationsgleichgewichtes.* In der vorliegenden Arbeit wird eine neue experimentelle Meth. beschrieben, die es erlaubt, gleichzeitig die Verteilung der Konz. u. des Konzentrationsgradienten einer koll. Lsg. im Schwerefeld der Ultrazentrifuge zu bestimmen. An Stelle der bisher üblichen einfachen Zelle wird eine Doppelzelle mit 2 prismat. Kammern benutzt, von denen die eine mit der Lsg., die andere mit dem Lösungsm. gefüllt wird, u. die Lichtbrechung in der horizontalen u. senkrechten Ebene gemessen. Die Theorie der neuen Meth. wird abgeleitet u. an Hand der Resultate, die in 2 Versuchsreihen mit Eialbuminlsgg. erhalten werden, gezeigt, daß sie sich zu genauen Bestimmungen der mittleren Mol.-Geww. in polydispersen Systemen eignet. (J. Amer. chem. Soc. **69.** 1302—05. Juni 1947. Madison, Wis., Univ., Labor. of Phys. Chem.) Nonnenmacher. 5052

Alexander Köhler, *Die Bedeutung des Universaldrehtisches nach Federow in der Mineralogie und Petrographie.* Beschreibung des Universaldrehtisches nach Federow u. Angabe seiner Vorteile zur Unters. von Dünnschliffen an Hand von Beispielen. (Mikroskopie [Wien] **1.** 174—87. 1947. Wien.) Ensslin. 5058

R. I. Januss, *Elektromagnetische Verfahren der Defektoskopie im Dienst der Sowjettechnik.* Vf. bringt eine Übersicht über die zahlreichen verschied. Verff. der Defekto-

skopie, die in der Technik zur Erkennung von Werkstofffehlern angewandt werden. Bes. der Physiker Arkadjew hat in der UdSSR viel systemat. Arbeit auf diesem Gebiet geleistet. Behandelt werden vom Vf. die Unters. der Mikrostruktur u. der chem. Zus. durch Messung der Thermo-EMK. des elektr. Widerstandes u. andere physikal. Verff., die Kontrolle der Homogenität durch elektr. u. magnet. Methoden, die Best. der Dicke von Deckschichten u. die Kontrolle der Ausmaße von Werkstücken vermittels Induktionsverfahren. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] **13**. 1319—25. Nov. 1947.) v. Wilpert. 5060

Arthur A. Vernon und **John Broomfield**, *Optische Methoden für die Bewertung von Metalloberflächen*. Die neueren Instrumente zur Bewertung von Metalloberflächen lassen sich in zwei Gruppen einteilen. Die eine beruht darauf, daß von der Metalloberfläche ein Abdruck gemacht wird, der mit Hilfe einer photoelektr. Zelle u. eines Oscillators ausgewertet wird. Die andere Gruppe mißt die Lichtreflexion. Für beide Typen wird das Grundsätzliche der Arbeitsweise erläutert. (Metal Finish. **45**. 70—71. April 1947. Boston, Mass., Northeastern Univ. u. Waltham, Mass., Comter Co.)
J. Fischer. 5060

I. I. Lewintow, *Spektralanalyse von Metalloiden in einem heißen Bogen*. Vf. untersucht in einem Lichtbogen mit einer Temp. von ca. 10000—11000° Gemische von Chloriden u. Sulfaten: $CaCl_2 + CaSO_4$ (I); $PbSO_4 + KCl$ (II); u. $Al_2(SO_4)_3 + CdCl_2$ (III) in den Verhältnissen Cl : S = 5, 2, 1, 0,5 u. 0,2%, im Gemisch mit Kohlepulver. Es wird für die untere Elektrode eine besondere Konstruktion mit Graphitkapsel beschrieben. Bei I werden die S- u. Cl-Linien nicht beobachtet, bei II die S-Linie 5454 Å bis 1%, die Cl-Linie 4819 Å bis 0,5%, bei III die S-Linie bis 0,5, die Cl-Linie bis 0,2%, entsprechend der zunehmenden Flüchtigkeit der Salzpaare. In weiteren Unterss. mit Cu- u. K-Halogeniden u. -Sulfaten werden Grenzempfindlichkeiten von 0,15—0,31% festgestellt. (Журнал Технической Физики [J. techn. Physics] **17**. 795—802. Juli 1947.) R. K. Müller. 5063

W. G. Alexejewa und **Ss. L. Mandelstam**, *Über die die Intensität der Spektrallinien in der Flamme bei der Spektralanalyse beeinflussenden Faktoren*. (Vgl. C. **1940**. II. 3229.) Vff. untersuchen den Einfl. der Form der in eine Flamme eingeführten Verb., des Einführungsverf., des Zusatzes fremder Salze u. anderer Faktoren auf die Linienintensität. Es ergibt sich eine prakt. vollständige Dissoziation der in der Praxis der Spektralanalyse verwendeten Chloride, Sulfide, Carbonate usw. in der Flamme. Die Anionen sind ohne direkten Einfl. auf die Intensität. Diese wird vielmehr durch die Flüchtigkeit der Verb. bestimmt. Im äußeren Flammenkegel ist der Partialdruck u. dadurch auch die Intensität geringer. Fremde Metallsalze beeinflussen die Intensität durch Verschiebung des Dissoziationsgrades der zu untersuchenden Metallverbindung. (Журнал Технической Физики [J. techn. Physics] **17**. 765—80. Juli 1947.) R. K. Müller. 5063

A. N. Saidel und **Ss. E. Frisch**, *Ein Spektrograph für geologische Forschungen*. Ein leicht transportfähiger Spektrograph von geringem Gewicht, genügender Dispersion auch im UV-Spektralbereich, leicht zu handhaben u. herzustellen, nicht zu teuer u. schnell justierbar — diese Forderungen sucht die Bauart der Vff. zu befriedigen. Das Ladeprofil beträgt 20·30·90 cm, Bruttogewicht 26 kg. Photographiert wird auf gewöhnlichem Film, Aufnahmegebiet von 2400—4600 Å. Der Film wird an eine ausgeschliffene Kurvenfläche angedrückt, dadurch wird die Fokussierung vermieden u. die Handhabung vereinfacht. Länge des Spektr. 11 cm, so daß die Dispersion 20 Å/mm beträgt, damit kann das Fe-Triplett bei 3100 Å getrennt werden. Ohne Umladen der Kassette können 60 Spektren aufgenommen werden. Vorr. zur genauen Einstellung der Voltbogenkohlen vorhanden, dabei kann Gleich- u. Wechselstrom 110 bis 220 V verwandt werden. Die Justierung am Ankunftsort erfordert nur 20—30 Min. inklusive Kassettenladen. Der App. „E. Ss.-15" ist fast ebenso leistungsfähig in der Dispersion wie der gebräuchlichste „J. Ss. P-22" der Union, er ist auch zur Analyse des überwiegenden Großteiles der Erze brauchbar. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] **13**. 585—87. Mai 1947. Leningrad, Univ., Physikal. Inst.)
v. Wilpert. 5063

M. W. Ssawosstjanowa, *Über die Genauigkeit und Richtigkeit spektrophotometrischer Messungen*. Die gebräuchlichen spektrophotometr. Methoden werden, ganz allg., auf Güte, Fehlerquellen u. Ungenauigkeitsfaktor untersucht, die Hauptquellen der zufälligen sowie der systemat. Fehler aufgezählt; es wird auf ungenügend scharfe Definitionen der Ausdrücke (Extinktion, Absorption) verwiesen, auf die verschied. Arten der Registrierung des Photostromes (proportionale Ablenkungen, elektr., opt. Kompensation) sowie auf Meßverff. mit einem u. mit 2 Photoelementen hingewiesen, sodann eine ausführliche tabellar. Übersicht über die Wirkungsweise usw. der gebräuchlichsten

17 photoelektr. Spektrophotometer gegeben; endlich werden allg. Verbesserungsvorschläge, systemat. Forschungsarbeit, Standardisierung, Revision der Terminologie, Beseitigung systemat. Fehler durch Umkonstruktion der App. usw. empfohlen. (Известия Академии Наук СССР. Серия Физическая [Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. physique] **11**. 424—35. Juli/Aug. 1947.) v. Wilpert. 5063

A. A. Iljina, *Anwendung der Schwefel-Silber-Photoelemente in der Spektrophotometrie.* Vf. untersuchte 14 Ag-S-Photoelemente (davon 10 1945, 4 vor 1942 hergestellt) u. findet, daß sie im allg. *linear* arbeiten (= Proportionalität von Anzeige u. Lichtstrom), bes. bei geringen Belichtungen u. 500—1200 Ω äußerem Widerstand, so daß in diesem Bereich die besten Präpp. ohne weiteres spektrophotometr. anwendbar sind. Die Abweichungen (meist negative) betrugen K = 0,5—1,5%, einige Präpp. 5—6%; bei starken Belichtungen kamen Abweichungen von 3—30—40% vor. Spektrale Empfindlichkeit: breites Maximum bei 850 mμ, steilerer Abfall bis auf Null bei 1400 mμ, daher prakt. Verwendbarkeit: 460—1350 mμ (Anwendung von Lichtfiltern für $\lambda > 750$ u. < 1150 mμ ist zu empfehlen). Temp.-Koeff., untersucht bei +5 bis +50°, gefunden 0,016—0,030. Bei Temp.-Steigerung verschiebt sich das Empfindlichkeitsmaximum etwas nach der Seite der längeren Wellen. Ermüdung zeigten nur 2 Exemplare in geringem Maße. Eine Abhängigkeit von der Häufigkeit der Modulationen (Blinken des Lichts) konnte bei 25—2500 Hz nicht gefunden werden. Damit ist die Verwendbarkeit der Ag-S-Photoelemente zu vielen Unterss. nachgewiesen. (Известия Академии Наук СССР. Серия Физическая [Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. physique] **11**. 436—42. Juli/Aug. 1947. Moskau, Staatl. Pädagog. Inst.) v. Wilpert. 5063

A. Ss. Borowik-Romanow und **L. M. Iwanzow,** *Ein photoelektrisches Spektrophotometer zur Untersuchung der farbigen Mikrostruktur gefärbter Oberflächen und Lösungen.* Die beschriebene Konstruktion ist zu kriminalist. Unterss. spezialisiert, u. zwar zu Messungen nach dem Verf. der Ablenkungen, nicht nach Kompensationsmethoden. Die Empfindlichkeit ist $1—2 \cdot 10^{-9}$ Lm je Teilstrich, jedoch sind Messungen mit Sicherheit nur bis 10^{-8} Lm durchführbar, bis 10^{-9} nur bei Abwesenheit starker elektr. Störungen; die App.-Teile sind allerdings gegen solche Störungen gut abgeschirmt, so daß die Einfll. der EK. sowie Emissionsschwankungen der Lichtquelle, ferner der wärmebeeinflußten Widerstandsänderungen im Stromkreis ausgeschaltet sind. Der Übergang von Messungen im durchgehenden zum reflektierten Licht erfordert nur 5 Minuten. Im übrigen ist die Aufstellung zu üblichen spektrophotometr. Arbeiten verwendbar. (Известия Академии Наук СССР. Серия Физическая [Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. physique] **11**. 443—47. Juli/Aug. 1947. Moskau, Wiss.-techn. Abtlg. der Milizverwaltung, physikal. Labor.) v. Wilpert. 5063

N. H. Hartshorne, *Einige Anwendungen der optischen Krystallographie.* Zusammenfassender Bericht über das Prinzip u. die Anwendungen der Polarisationsmikroskopie (Analyse von Salzgemischen, Identifizierung von Verunreinigungen, Analyse von Aminosäuren, Unterscheidung von Stereoisomeren, Unters. von Hochtemperatursilicatsystemen u. von Baumwollfasern). (Endeavour **6**. 15—20. Jan. 1947.) Reusse. 5063

B. W. Ioffe, *Über das genaue Messen des Brechungsindexes mittels Refraktometer-Saccharimeter.* Das von der Kiewer Präzisionsapparatefabrik hergestellte Refraktometer-Saccharimeter ermöglicht Messungen des n_D bis 1,54, bei einer Abbe-Zahl nicht unter 32, mit 0,0002 Genauigkeit. Jedoch sind Meßfehler bis zu mehreren Einheiten der dritten Dezimale möglich, falls es sich um einen Stoff handelt, dessen Dispersion sich von jener der Justierungssubstanz (gewöhnlich W.) unterscheidet. Die Grenzlinie der Totalreflexion soll nicht von der Dispersion (Lage des Kompensators) abhängen, sondern vom Brechungsindex. Beim Abbe-Refraktometer ist der Fehler dadurch leicht zu beheben, daß man das Mittel zweier Ablesungen nimmt, in denen sich die Lage des Kompensators um 180° unterscheidet. Den Zeiss-Refraktometer-Saccharimeter empfiehlt Vf. zuerst wie gewöhnlich nach W. zu justieren ($n_D^{20} = 1{,}3330$); die Skalalage des Kompensators (im Moment des Verschwindens des farbigen Randes der Grenzlinie) wird vermerkt (Z; bei elektr. oder Tageslicht); dann wird im Na-Licht für mehrere andere Z (z. B. 0, 30, 60, 90, 150) abgelesen, u. dieselbe Prozedur für 2 andere Substanzen ($n_D = 1{,}40—1{,}54$) z. B. Cyclohexan, Bzl. wiederholt, ohne strenges Einhalten der Temperatur. Die Werte werden in Kurven eingetragen, u. die entsprechenden Korrekturen für verschied. n_D u. Z ermöglichen eine genaue n_D-Bestimmung. — Marke Zeiss 40 113 ergab für $Z < 35$ Fehlablesungen bis 0,002, die durch das vorgeschlagene Verf. korrigiert wurden (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] **13**. 1490—91. Dez. 1947. Leningrad, Staatl. Univ.) v. Wilpert. 5063

P. W. Afanassjew, *Neue Methode zur Messung der freien Diffusion in Flüssigkeiten.* Die Meth. von Lamm (C. **1937.** II. 1328) zur Best. der freien Diffusion beruht wie alle ähnlichen auf der Lösung der Gleichung von Wiener im Koordinatensyst. dn/dx (x = Schichtdicke, n = Brechungskoeff.), ergibt jedoch das Resultat nicht unmittelbar. Vf. gibt eine experimentelle Lösung im Koordinatensyst. n, dn/dx (letzteres als Resultat des Toepler-Schliereneffektes). Es wird hierbei eine punktförmige Lichtquelle reell abgebildet u. in den Strahlengang eine Küvette in der Form eines Doppelprismas (Differentialmeth.!) gebracht (Grundriß quadrat.; Aufriß ebenfalls, jedoch diagonal durch eine Glasplatte in 2 Teile geteilt). In den einen Teil der Küvette kommt das reine Lösungsm., im anderen wird der Diffusionsprozeß durchgeführt, wobei zu Beginn zur Hälfte reines Lösungsm. auf die Lsg. geschichtet wird. Beispiel: 1%ig. KCl-Lsg.; Abb. in 2 m Abstand von der Küvette; Bild 3 mm in Richtung der Koordinate n u. anfänglich 20 mm in Richtung der Koordinate dn/dx. — Behandlung der mathemat. Grundlagen. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] **58.** 1383—86. 1/12. 1947.) Amberger. 5063

E. Fredericq und **V. Desreux,** *Konstruktion und Justierung eines Apparates zur Messung der Strömungsdoppelbrechung.* (Vgl. C. **1947.** E. 370) In dem hier beschriebenen App. zur Messung der Strömungsdoppelbrechung befindet sich die zu messende Lsg. im Zwischenraum zwischen 2 konzentr. Zylindern, deren innerer mit beliebiger Geschwindigkeit rotieren kann. Die Messung besteht in der Festlegung der Richtung der Auslöschung von planpolarisiertem Licht relativ zur Strömungsrichtung u. in der Best. der Doppelbrechung. Der App. arbeitet mit horizontalem Strahlengang. Die opt. Anordnung u. der Gang der Messungen werden im einzelnen beschrieben. Es folgt eine Behandlung der Meßfehler u. der erzielbaren Genauigkeit. Die Doppelbrechung ist für $\beta > 10^0$ auf $0{,}25^0$, für $\beta < 4^0$ nur auf einige Grad genau festzulegen. (Bull. Soc. chim. belges **56.** 208—22. Mai/Aug. 1947. Lüttich, Univ.) Ritschl. 5063

Kurt Kramer und **Josef Seemann,** *Ein neues Calorimeter.* Beschreibung eines Calorimeters für kleine Versuchstiere. Die Messung geschieht durch fortlaufende Registrierung der Temperaturdifferenz der ein- u. ausströmenden Luft mit Widerstandsthermometern über Brückenschaltung, gleichzeitige Registrierung der Wandtemp. u. Kontrolle des durch Ventilator erzeugten Luftstroms durch Rotameter. Für ein Kaninchen von 2 kg wurde die Wärmeabgabe mit 8,16 cal/Stde. ermittelt. Das Gerät gestattet, bei Aufstellung in entsprechend klimatisiertem Raum auch bei tiefen Tempp. zu arbeiten. Ein entsprechendes Gerät für Verss. am Menschen ist fertiggestellt. (Klin. Wschr. **24/25.** 440—41. 1947. Leipzig, Univ., Physiol. Inst.) Junkmann. 5084

A. K. Diakonenko, *Keramische Filter für automatische Gasanalysatoren.* Nach Verss. im Kombinat wurden folgende Bestandteile aus Fabrikationsabfällen zusammengegeben: Flintleim geglüht 87%, Spezialschlacke 10%, Holzsägespäne 3%, als Bindemittel kamen 70—80 ccm Wasserglas(lsg.) D. 1,58 je 1 kg M. hinzu. Flintleim (Lehmschiefer aus Karaganda) wurde durch ein 0,5-mm-Sieb durchgesiebt, Schlacke u. Späne durch 0,2 mm. Die Filtermasse wurde in Metallzylindern geformt, bei 120° getrocknet, bei 1200° im elektr. Kryptolofen 2 Stdn. in reduzierender Atmosphäre geglüht. Die Filter hatten eine Lebensdauer von 1100 Stdn. u. mehr, während andere Filter nur 600 Stdn. vor- hielten. Vgll. über Vol.-Gew., Wasserabsorption, Porosität sind beigefügt. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] **13.** 1023. Aug. 1947. Kusnetzk, Metallurg. Stalin-Kombinat.) v. Wilpert. 5086

Raymond H. Lambert, *Messung der Verteilung der Teilchengröße in dispergierten Systemen.* Gegenüber der Verwendung einer Sedimentationstechnik zur Best. der Teilchengrößenverteilung in Emulsionssystemen durch Dotts (C. **1948.** I. 1342) weist Vf. auf die Priorität eines von ihm verfaßten früheren Artikels (Lambert u. Wightman, J. opt. Soc. America **11.** [1925.] 393) hin. (Analytic. Chem. **19.** 283. April 1947. Rochester 4, N. Y., Eastman Kodak Co.) Behrle. 5099

Walter M. Dotts, *Messung der Verteilung der Teilchengröße in dispergierten Systemen.* (Vgl. C. **1948.** I. 1342). Gegenüber dem vorst. Ref. ist dargelegt, daß der App. von Dotts als foolproof-Technik für gelegentliche Notwendigkeiten der Mehrzahl der Forscher konstruiert ist, während die Verbesserungen von Lambert für sehr genaue oder spezialisierte Arbeiten geeignet sind. (Analytic. Chem. **19.** 283. April 1947. Pawling, N. Y., Quaker Hill.) Behrle. 5099

A. E. Jacobsen und **W. F. Sullivan,** *Methode für die Bestimmung der Teilchengrößenverteilung für den gesamten Bereich innerhalb von Siebgröße.* Die Verteilung der Teilchengröße mancher Materialien der Praxis (*Quarz, Rutil* usw.) erstreckt sich von 0,2 μ bis zur 325-Maschensieb(44 μ)-Größe. Die mathemat. Gleichwertigkeit der die

Sedimentation sowie der die D. verwendenden Verff. zur Best. der Verteilung wird dargelegt. Zur Best. der Verteilung von 44 bis herunter zu 1 μ wird eine modifl. Pfanne verwendet. Für die Größen unterhalb 1 μ ist die Zentrifuge zu gebrauchen, deren Theorie u. Praxis früher (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **18**. [1946]. 360) beschrieben ist. (Analyt. Chem. **19**. 855—60. Nov. 1947. Sayreville, N. J., Nat. Lead Co., Titanium Division.) Behrle. 5099

a) Elemente und anorganische Verbindungen.

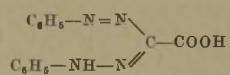
W. I. Kusnetzow, *Die Grundlagen der Wirkung organischer Reagenzien, die in der anorganischen Analyse angewandt werden.* Aus der Neigung der Salze eines gegebenen Elements zur Hydrolyse kann auf die Möglichkeit der Umsetzung mit organ. Reagenzien mit einer Enolhydroxylgruppe geschlossen werden. Der Einfl. des pH u. der Ggw. von maskierenden Komplexbildnern bewegt sich bei beiden Prozessen in der gleichen Richtung. Analog läßt sich die Wrkg. von organ. Reagenzien, die eine Sulfhydrylgruppe oder Aminogruppe enthalten, mit der Bldg. von Sulfiden oder Ammoniakaten vergleichen. Ionen ohne chromophore Wrkg. liefern Farbrkk. nur mit gefärbten Reagenzien, während Ionen mit chromophorer Wrkg. Farbrkk. auch mit ungefärbten Reagenzien geben. In besonderen Fällen werden zwischen anorgan. u. organ. Reagenzien Analogien für Atomgruppen mit selektiver Wrkg. gefunden, z. B. zwischen Na- u. Nitrocobaltiat u. Hexanitrodiphenylamin gegenüber Kalium. (Журнал Аналитической Химии [J. analytic. Chem.] **2**. 67—84. 1947. Moskau, Allruss. Inst. für mineral. Rohstoffe.) Förster. 5100

Ju. Ju. Lurje, *Organolithe — organische Austauschmassen und ihre Verwendung in der analytischen Chemie. Organolithe* sind organ., prakt. unlösl. Stoffe. Sie tauschen ihre Ionen gegen andere in Lsg. befindliche umkehrbar aus. Man unterscheidet *Kationite* (saure Stoffe), die Metalle adsorbieren u. H_2 ausscheiden, u. *Anionite*, bas. Stoffe, die H-Ionen adsorbieren u. OH-Ionen ausscheiden. Beide Arten sind regenerationsfähig u. können vielemal gebraucht werden, die Kationite einige tausendmal. Die Hauptgruppen der Kationite sind: 1. Huminsäurehaltige Stoffe (oder deren Prodd. enthaltend), 2. synthet. Harze, die durch Kondensation von Phenolen mit Aldehyden (bes. Fomaldehyd) erhaltbar sind. Torf, Braun- u. Huminkohle werden mit HCHO behandelt. Sulfuriert heißen sie „*Zeokarb*", „*Alassione*", „*N-Permutite*", „*Wofatit Z*"; in der UdSSR: „*Sulfokohle*". Kondensation ein- u. mehrwertiger Phenole ergibt wirksamere Stoffe, *Harze R, C, A, K, P = Wofatite*, in USA: *Amberlite*. Smirnow hat ein *Sulforesorcin-Kationit* (1 Mol Resorcin + 2 Mol Na_2SO_3 in 30%ig. HCHO gelöst — 1,5 Mol HCHO) u. *Sulfophenol-Kationit* hergestellt erst wird p-Phenolsulfonsäure hergestellt, davon 175 Teile mit 40 Teilen 30%ig. HCHO bei 105°, dann mit 60 Teilen bei 90° 10 Stdn. erhitzt). — Die Anionite sind starke Basen, bes. die aus Guanidin erhaltenen, hierher gehören die *Harze N* u. *M* Smironow empfiehlt *methyliertes m-Phenylendiaminharz* (aus m-Phenylendiamin + HCl + Formaldehyd). Vf. bringt auch einige Gleichgewichtsformeln so die von Gans, Nikolski, Rotmund-Kornfeld u. Gapon für den Ionentauschvorgang u. zählt aussichtsreiche Anwendungsmöglichkeiten für diese wichtige Stoffklasse auf. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] **13**. 532—39. Mai 1947.) v. Wilpert. 5100

Ju. Ju. Lurje und **N. A. Filippowa,** *Die Verwendung der Organolithe in der analytischen Chemie.* I. Mitt. (Vgl. vorst. Ref.) Vff. verwenden Smirnows *Sulforesorcin-Formalin-Kationit*. Da dieses Harz quillt u. die Filter verstopft, wird es erst 4—5 Stdn. mit W. angefeuchtet stehen gelassen u. erst dann in den einfachen App. gebracht (ein Scheidetrichter mit poröser Glasplatte Nr. 1 oder 2, darunter ein Becherglas), ein paarmal mit 2—3%ig. HCl vom Na (aus dem angewandten Na_2SO_3) ausgewaschen. Die Analysenlsg. wird portionsweise (5—10 cm^3) aufgegossen, mit Glasstab gemischt u. nach einigen Min. abgelassen. Das Kationit soll sogleich nach dem Vers. mit HCl u. W. regeneriert werden, es verträgt konz. HCl u. 20%ig. H_2SO_4, auch verd. NaOH, erst 20%ig. NaOH zers. es etwas. Verträgt 30—40malige Verwendung. Kann zur Anreicherung verd. Kationenlsgg. verwendet werden, speziell für *Ni, Co, Cu*, doch soll dabei die HCl nicht viel über 0,04 n Konz. betragen. Rückgewinnung des Ni ist nur bis maximal 99% möglich (mit 100 cm^3 konz. HCl; bei Cu u. Co mit HCl 1:9). Die Adsorptionsacidititätsreihe fällt: Co^{2+}-Fe^{3+}-Ni^{2+}-Mn^{2+}. Amphotere Ionen können in sauren Lsgg. adsorbiert u. in alkal. aus dem Kationit zurückgewonnen werden, sie können auf diese Art von Anionen u. nicht-amphoteren Kationen getrennt werden: *Mo, W, Sb, Zn, Al* von *Fe, Cu, As* (As wird nicht zurückgehalten). *Sn* wird leicht adsorbiert, läßt sich jedoch nur sehr unvollständig regenerieren (nur zu 60% mit 20%ig. NaOH). Die Konzz. der Säure (zur Adsorption) u. des Alkalis (zur Rückgewinnung) sind:

Mo (0,4—0,7 nH_2SO_4, 2%ig. NaOH u. 1—2,5%ig. NH_3); W (0,1—0,2 nSäure, 2—5%ig. NaOH) Sb (2,5 cm³ konz. H_2SO_4/100 cm³, 10%ig. NaOH regeneriert nur 90% Sb); Zn u. Al (1 Vol.-% HCl, 5%ig. NaOH. Zur Adsorption besser das Kationit mit Na^+ oder NH_4^+ sättigen). (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 13. 539—47. Mai 1947. Staatl. Inst. für Buntmetalle.) v. Wilpert. 5100

L. M. Kuhlberg und **A. M. Lednewa**, *Formacylcarbonsäure als analytisches Reagens.* Die mannigfaltige Anwendbarkeit von Diphenylcarbazid, Diphenylcarbazon u. Diphenylthiocarbazon in der analyt.Chemie veranlaßt Vff., auch die entsprechend gebaute *Formacylcarbonsäure* (I) (vgl. Bamberger u. Wheelwright, J. prakt. Chem. 65. (1902.) 123) im Hinblick auf ihre analyt. Verwendbarkeit zu untersuchen. Es zeigt sich, daß I in neutraler oder essigsaurer Lsg. bei Zugabe einer Lsg. von $AgNO_3$ einen bordeauxfarbenen Nd. gibt. Unter diesen Bedingungen reagieren die Salze von Ba, Ca, Mg, Be, Al, Fe (II u. III), Mn, Ni, Co, Th, Tl (I u. III), In, Zn, Cd, Pb, Hg (I u. II), Cu (I u. II), Bi, U, Sn (II) u. Sb (III) nicht. Das *Ag-Salz* von I (II), $C_{14}H_{11}O_2N_4Ag$, ist unlösl. in W., schwer lösl. in A. u. Bzl., etwas besser lösl. in Ae. u. gut lösl. in Chlf. mit oranger Farbe. Bes. auf Grund der Löslichkeitsverhältnisse von II nehmen Vff. an, daß es sich bei II um ein innerkomplexes Salz handelt. Bei Verwendung von I als spezif. Reagens für Ag^+ erfolgt der Ag-Nachweis am einfachsten durch mit I getränktes Filtrierpapier, dessen orange Farbe bei Aufbringen einer Ag^+ enthaltenden Lsg. in bordeaux übergeht. Empfindlichkeit der Rk. 0,0023 γ Ag^+ entsprechend einer Verdünnnng von 1:136 000. Bei Vorliegen eines Gemisches mineralsaurer Salze muß der Lsg. vor dem Ag-Nachweis ein Überschuß an Na-Acetat hinzugefügt werden; einen eventuell hierbei auftretenden Nd. braucht man nicht abzufiltrieren. Auch große Überschüsse anderer Metalle, z. B. Ag^+:Cd^{++} = 1:2500 oder Ag^+:Cu^{++} = 1:1500, bei einer absol. Menge von ~ 0,3 γ Ag^+ stören den Nachweis nicht. (Журнал Аналитической Химии [J. analytic. Chem.] 2. 131—34. 1947. Kiew, Technolog. Inst. für Leichtindustrie.) Ulmann. 5100



I

G. Beck, *Reaktionen von Schwermetallen mit Thioderivaten des Salicylaldehyds.* Zur Darst. des Reagens wird o-Chlorbenzaldehyd in A. gelöst u. mit der berechneten Menge Äthylendiamin versetzt; aus konz. Lsgg. scheiden sich farblose Blättchen ab (F. 78°), die man 10—20 Min. mit einer Lsg. von NaHS in A. am Rückflußkühler kocht. Man dekantiert von den ausgeschiedenen Salzen u. schüttelt 3mal mit Chlf. unter gleichzeitiger Zugabe von W. aus. Die alkoh.-wss. Schicht wird mit HCl versetzt, wobei sich eine rötliche Emulsion ausscheidet, die durch Ausschütteln in Chlf. übergeführt wird. Die Chlf.-Lsg. wird zur Vertreibung von H_2S kurz aufgekocht u. in zugeschmolzenen Ampullen aufbewahrt. $^1/_2$ cm³ des Reagens schüttelt man mit der gleichen Menge einer Metallsalzlsg. u. setzt zur Abstumpfung der frei werdenden Säure 1 Tropfen einer gesätt. Na-Acetatlsg. zu. Die Metallkomplexe sind fast alle in Chlf. löslich. Das Reagens gibt folgende Rkk.: $Zn^{··}$ zitronengelb, durch HCl gelbbraun; $Al^{···}$, $Fe^{··}$, $Fe^{···}$, $Mn^{···}$, $Ga^{···}$ keine Rk.; $Ni^{··}$ rotviolett; lösl. in CS_2, $C_6H_5CH_3$, Aceton, Ae., Äthylacetat; $Co^{··}$ braunrot; $In^{···}$ goldgelb, gegen HCl beständig, mit $Na(CH_3COO)$ zitronengelb; $Tl^{·}$ orangebraun, wenig lösl. in Chlf., beständig gegen verd. Säuren, NH_3 u. NaOH; $Te^{····}$ lederbraun, durch NH_3 gelblichweiß; $Sn^{··}$ gelblich; $Sb^{···}$ orangebraun, unlösl. in Chlf.; $Cd^{··}$ orangegelb, beständig gegen HCl, mit NH_3 gelbe Trübung; $Pb^{··}$ brauner, nachdunkelnder Nd., durch NH_3 schwarz; $Bi^{···}$ rotbraun, beständig gegen HCl u. NH_3; $Cu^{··}$ dunkelorange, beständig gegen HCl, mit NH_3 hellorange; $Ag^{·}$ braun, mit NH_3 schwarzbraun; $Hg^{··}$ gelbe Trübung, sehr beständig, $Hg^{··}$ verdrängt alle anderen Metalle aus ihren Verbb.; $Au^{···}$ gelbbraun, mit NH_3 dunkler werdend; $Pd^{··}$ rotbraun; $Pt^{··}$ rötlichgelb; $Pt^{····}$ bräunlichgelb. (Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta 33. 188—91. 19/7. 1947. Bern, Univ., Medizin.-chem. Inst.) Wesly. 5100

V. Hovorka, **V. Sykora** und **J. Vorisek**, *Das β-Oxim des Isatins und seine Verwendung in der analytischen Chemie.* Es wird ein vereinfachtes Verf. zur Darst. des β-Oxims (3-Oxims) (F. 214°, Zersetzungspunkt 217°) des Isatins angegeben. Als einheitliche Salze konnten gewonnen werden das orangegelbe Hg(II)-Salz $C_8H_4O_2N_2Hg$ u. das orangefarbene Uranylsalz $(C_8H_5O_2N_2)_2UO_2$. Nichteinheitliche Ndd. werden aus natriumacetathaltigen Lsgg. erhalten mit Ag (orange bis rot), Hg^I (gelborange), Cu^{II} (olivgrün), Cu^I (rotorange), Pb, Fe^{II} (schmutziggrün); in der Kälte scheiden sie sich amorph, in der Hitze meist krystallin ab. Nur in der Siedehitze krystallisieren die Salze des Ni u. Co. In saurer Lsg. oxydieren Ce(IV)-Salze des Reagens zu Isatin. In ammoniakal. Lsg. fallen Ce^{IV} quantitativ (amorph, braunrot), Th (in der Kälte amorph, hellgelb, in der Siedehitze krystallin), Zr u. Ce^{III} als bas. Salze. Das Th-Salz ist in W. leichtlösl. mit gelber Farbe. Auf Grund der Unlöslichkeit des U-Salzes in neu-

traler u. schwach essigsaurer Lsg. wurde ein Bestimmungs- u. Trennungsverf. für Uran ausgearbeitet. (Chim. analytique [4] 29. 268—75. Dez. 1947.) Metzener. 5100

M. P. Babkin, *Zur Frage der Oxydierbarkeit von Sulfiden.* Bei 75 tägigem Stehen auf dem Filter gingen von Ag_2S 1,04(%); HgS 1,49; CdS 3,18; FeS 3,69; ZnS 8,57; MnS 13,1; NiS 15,1; Bi_2S_3 17,0; CoS 17,0; CuS 25,3 in die Sulfate über. Beim Zusammengeben von 25 ccm 0,1n Lsgg. der Chloride von Fe, Zn, Mn, Ni, Co, 10 ccm 0,2825 g Ba_2Cl_2 enthaltender Lsg., 10 ccm 2nNH_3 u. 50 ccm gesätt. H_2S-W. waren nach 48std. Stehen des Reaktionsgemisches, Abfiltrieren u. Auswaschen 4,3; 48,8; 53,5; 53,5; 61,6% des eingeführten Ba im Nd enthalten. Bei Anwendung von 0,1013 g $BaCl_2$ u. im übrigen gleichen Mengen der Reaktionsteilnehmer wurden nach dem Abfiltrieren u. Auswaschen nach 168std. Stehen aus den Lsgg. der Chloride von Zn, Mn, Ni, Co 81,0(%); 86,8; 87,7; 87,7 des eingeführten Ba im Nd. gefunden. Ndd. aus den Mischungen von 25 ccm 0,1 n Lsgg. von $HgCl_2$, $Bi(NO_3)_3$, $CuCl_2$, $Cd(NO_3)_2$, 10 ccm 0,1013 g $BaCl_2$ enthaltender Lsg. u. 25 ccm gesätt. H_2S-W. enthielten nach 30 (60) Tagen nach dem Filtrieren u. Auswaschen — (1,2)(%); 2,0 (10,0); 6,1 (11,0); 8,6 (17,6) des eingeführten Ba. Die Oxydierbarkeit der genannten feuchten Sulfide muß im Analysengang bei Ggw. von *Ba* (u. wahrscheinlich auch *Sr*) beachtet werden. (Журнал Аналитической Химии [J. analytic. Chem.] 2. 118—21. 1947. Donez-Industrie-Inst.) Förster. 5106

W. Zimmermann, *Zur mikromaßanalytischen Bestimmung des Schwefels in organischen und anorganischen Substanzen.* Die Anwendung der Vohlschen Umsetzung (Schmelzen einer Analysenprobe mit Alkalimetall unter Überführung des S in Sulfid) hat zu 2 verschied. maßanalyt. Arbeitsverff. geführt, die von Bürger (C. **1942**, I. 1029, II. 2060; C. **1945**. I. 71) u. vom Vf. (C. **1944**. I. 776) entwickelt worden sind. Vf. weist an Hand einiger Versuchsreihen nach, daß auch die mehrfach abgeänderte Arbeitsweise von Bürger noch Fehlerquellen enthält, so entstehen beim Aufschluß organ. Stoffe neben Kohle auch noch in W. lösl. J-verbrauchende Crackstoffe, deren fest gebundene J-Menge auch nicht mehr durch einen Überschuß an Thiosulfat herausgeholt werden kann. Vf. gibt eine genaue Vorschrift für den Aufschluß der Analysenprobe mit K u. eine kleine Veränderung seines Destillationsgerätes an. Der Rückflußkühler wird jetzt unmittelbar über dem Quarzzersetzungskolben angeblasen; die beiden Glasstützen fallen fort. (Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **33**. 122—30. 19/7. 1947. Ludwigshafen a. Rh., Unters. Labor. der Bad. Anilin- u. Sodafabrik A. G.) Wesly. 5110

N. W. Maximowa und **M. T. Koslowski,** *Von der Zusammensetzung der Phosphor–Vanadium–Molybdän-Komplexverbindung, die bei der colorimetrischen Phosphorbestimmung nach Mission auftritt.* Die bei der *P-Best.* nach Mission entstehende Komplexverb. wurde bei ihrer Bldg. in HNO_3-saurer Lsg. untersucht, wobei als Fällungsmittel 5%ig. $AgNO_3$, 10% g $BaCl_2$, $HgNO_3$, $MgCl_2$ u. 1%ig. A. Lsg. von o-Oxychinolin verwendet wurden. Hierbei wu den diese Reagenzien auch einzeln in ihrer Wrkg. auf K-Phosphat, -Vanadat u. -Ammnmolybdat, u. kombiniert in HNO_3-Lsg. geprüft. Ndd. ergaben nur o-Oxychinolin mit Phosphat–Molybdat-Mischung(Körperfarbe) u. mit Phosphat–Molybdat–Vanadat-Lsg. (organgefarbig) die gesuchte Komplexverbindung. Ferner wurden zu 1, 2, 3 mg $P(KH_2PO_4)$ 10 ccm 0,02 mol. Ammoniummetavanadat in 0,125 nHNO_3, 5 ccm 10%ig. Ammonmolybdat u. 10 ccm HNO_3 (1,2) zugefügt, auf 50 ccm verd., 20 ccm 1%ig. A.-Lsg. von o-Oxychinolin zugesetzt. Analysenergebnis: $6\ C_9H_7ON \cdot P_2O_5 \cdot V_2O_5 \cdot 22\ MoO_3 \cdot nH_2O$ (n = 12—35). Extraktionsverss. mit Isoamylalkohol u. Ae. ($CHCl_3$ löste nichts) zeigten, daß die Komplexverb. u. MoO_3 allein gut, P_2O_5 nicht, V_2O_5 nur spurenweise gelöst werden, so daß durch Extraktion nur $P_2O_5 : V_2O_5 = 1 : 1$ bestätigt werden konnte. Endlich wurde die Komplexverb. auch durch Zusammenmischen von H_3PO_4, V_2O_5, lösl. MoO_3, HNO_3 (1,2) erhalten. Somit enthält die Komplexverb. nur $P_2O_5 \cdot V_2O_5 \cdot 22\ MoO_3 \cdot nH_2O$ u. kein NH_4 (entgegen Missons Angaben). Es besteht die Möglichkeit, P in Ggw. von größeren V-Mengen durch die Oxychinolinverb. zu bestimmen. (Журнал Аналитической Химии [J. analytic. Chem.] 2. 353—58. Nov./Dez. 1947. Alma Ata, Akad. der Wiss. der Kasachstaner SSR; Staatl. Kasach. Kirow-Univ.) v. Wilpert. 5110

W. P. Petuchowa, W. A. Rumjanzewa und **G. W. Fedorowa,** *Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Hexametaphosphats.* Die Best. des *Hexametaphosphats* (I) im techn. Prod. oder in konz. Lsgg. kann volumetr. erfolgen, seine Best. im W. (0,5—3,0 mg/l) ist jedoch nur colorimetr. möglich. Al u. Fe reagieren mit I: $Al + Na_6[Na(PO_3)_6] = 3\ Na + Na_3[Al(PO_3)_6]$, erst nach Beendigung dieser Rk. (also durch Zusatz von überschüssigem Fe, Al) zeigt sich die rote Farbe [Methylrot bei Al, $Fe(CNS)_3$ bei Fe]. — *Titration mit Al*: Die Einwaage I oder ein Vol. seiner Lsg. wird auf 50 ccm

Lsg.-Vol. gebracht, 4 Tropfen 0,2%ig. Methylrot–A.-Lsg. zugesetzt, mit 0,1nHCl (oder Säure) versetzt, bis Rosafärbung erfolgt. Danach einige Tropfen 0,1n Alkali hinzugetan, bis die Rosafärbung verschwunden ist, plus 1 ccm desselben Alkalis versetzt, auf 65 bis 70° erwärmt u. mit Al-Lsg. bis Rosafärbung titriert (47,438 g K-Al-Alaun oder 13,334 g $AlCl_3$/l). Die Menge Al-Lsg. auf 1,00 ccm 0,1n Lauge muß abgezogen werden. Ab 100 mg I ist der Al-Verbrauch der I-Menge proportional, für geringere Mengen ist eine Kurve aufzubauen. I-Lsg. wird aus $NaH_2PO_4 \cdot 12H_2O$ durch einige Min. Glühen bei 700° u. Ausgießen auf Cu-Platte hergestellt, über $CaCl_2$ oder P_2O_5 aufbewahrt. — *Titration mit Fe(CNS)$_3$:* Die Einwaage oder Lsg. von I wird auf 50 ccm gebracht, 10ccm 3%ig. KCNS zugesetzt u. mit Fe titriert (5 g $FeCl_3$ in 500 ccm W. + HCl, auf 3 g $FeCl_3$/l verd.) bis gelbrosa (wie eine Vergleichs-Co-Lsg.: 0,5 g $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ in 100 ccm W. + 2 Tropfen 0,1%ig. Methylorange — hiervon 15 ccm auf 100 verd.). — *Fe(CNS)$_3$ photocolorim tr.:* 20 ccm $FeCl_3$ (10 mg Fe/l) + 10 ccm KCNS + 50 ccm W. werden auf 100 ccm aufgefüllt u. mit grünem Lichtfilter colorimetriert. Eine Kurve zeigt ab 25 mg I Proportionalität (mit ccm $FeCl_3$). — *Fe(CNS) visualcolorimetr.:* $FeCl_3$ 2,5 mg Fe/l, I-Lsg. 10 mg I/l (10 mal verdünnter als bei der Photocolorimetrie). 6 Reagensgläser werden mit je 2 ccm $FeCl_3$ u. 1 ccm 3%ig. KCNS sowie 0—0,35—0,70—1,40—2,10—3,50 ccm I (entsprechend 0,5—5,0 mg I/l) versetzt, mit W. auf 10 ccm aufgefüllt, ein siebentes Reagensglas mit 2 $FeCl_3$–1 KCNS–7 ccm-Prüflsg. versetzt u. colorimetriert. Skala ist jedesmal frisch anzufertigen. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] **13**. 663 bis 668. Juni 1947. Allunions Wärmetechn. Inst.) v. Wilpert. 5110

Ja. M. Bogusslawski, *Untersuchung von Quarzstaub mittels der Methode der Luminescenzanalyse.* Die Luminescierung des Quarzstaubes wurde durch Färben mit alkoh. Auraminlsg. 1:1000 erzielt. Die gefärbten SiO_2-Staubteilchen sind als goldgelbe Krystalle im Luminescenzmikroskop sichtbar. (Гигиена и Санитария [Hyg. u. Sanitätswes.] **12**. Nr. 9. 25—28. Sept. 1947. Leningrad, Allunions-wiss. Forschungsinst. für Arbeitsschutz.) Trofimow. 5110

N. D. Borissow und **Ja. M. Vogel,** *Über die Anwendungen des Geiger-Müller-Zählers für die chemische Analyse von verschiedenen Elementen in geringen Konzentrationen.* Um die röntgenspektroskop. Unters. von geringen Mengen anderer Metalle in Reinmetallen zu ermöglichen, wurde statt der photograph. Aufnahme des Spektr. bzw. der Ionisationskammer ein Geiger-Müller-Zähler mit Kippschaltung, Thyratron u. Zähler verwendet. Nach Korrektur für das Auflösungsvermögen ist eine Proportionalität zwischen Teilchenzahl pro Min. u. Röntgenstrahlintensität unter Berücksichtigung der spontanen Teilchen vorhanden. Messung an *Fe*-haltigen *Messingen* mit der Linie $Fe K_\alpha$ ermöglicht eine Best. von 0,02% Fe. Auch die Best. von *Ni* in chem. reinem *Co* ist möglich. Die App. ist geeignet für qualitative u. halbquantitative Messung von Verunreinigungen. (Журнал Технической Физики [J. techn. Physics] **17**. 599—612. 1947. Röntgenspektr. Labor. des Inst. für Schwarzmetallurgie der Akad. der Wiss. der UkrainSSR.) Philippoff. 5110

M. Roeckerath und **O. Glemser,** *Neue Methode zur Bestimmung des Gesamtalkalis in Aluminatlaugen.* Das Verf. führt die Best. des Gesamtalkalis (I) der Aluminatlauge (II) auf eine Ammoniakbest. zurück. Der Überschuß der zuzufügenden NH_4Cl-Lsg. (III) soll wegen der Hydrolyse nur 5—10% mehr als die zu messende I-Menge betragen, so daß in der auf $^1/_{10}$—$^3/_{10}$ Mol/l verd. II eine vorhergehende überschlägliche Titration des I mit 0,2—0,5nSäure nötig ist. Für die endgültige Best. füllt man in einen Destillierkolben nach Parnas-Wagner die notwendige Menge 0,5—2 mol. III u. dann 0,1—0,2mol. LiCl-Lsg. in solcher Menge ein, daß gleichatomare Mengen Li u. Al zur Komplexbindung des letzten zusammenkommen, läßt dann die verd. II zufließen u. dest. in vorgelegte Säure, bis das abtropfende Destillat mit Merckschem Universalindicatorpapier p_H 6—7 anzeigt. Bei längerer Destillationsdauer würde die Hydrolyse des NH_4Cl einen Fehler bewirken. Dann wird der Säureüberschuß unter Verwendung von Methylrot oder Methylrot + Methylblau mit CO_2-freier NaOH zurücktitriert. (Angew. Chem., Ausg. A **59**. 277—78. Sept. 1947. Aachen, TH, Inst. für anorgan. Chem. u. Elektrochem.) Metzener. 5110

R. W. Merwel, *Eine colorimetrische Methode zur Bestimmung kleiner Mengen von Aluminium in Berylliumsalzen.* Es handelt sich um die *Al-Best.* in Form des in Bzl. lösl. Oxychinolinates. Zu 5 ccm Lsg. mit 0,1 g $BeSO_4$-Geh. gibt man tropfenweise unter Durchmischen 0,5%ig. NaOH bis zur deutlich alkal. Rk. u. darauf noch weitere 10 Tropfen. 15 Min. auf dem Wasserbade kochen, Abfiltrieren u. Nd. 2mal mit 25 ccm W. waschen. Neutralisieren des mit den Waschwässern vereinigten Filtrats mit nHCl, Auffüllen auf 20 ccm, Zugabe von 0,5 ccm einer 5%ig. Lsg. von *Oxychinolin* in 2n Essigsäure, Zufügen von zunächst 1 ccm u. nach Durchschütteln von weiteren 2 ccm

2nNH_4-Acetatlsg. (sorgfältig durchmischen!). Darauf Schütteln mit 10 ccm Bzl. bis zur Entfärbung der wss. Schicht (Bzl. nimmt eine hellgelbgrüne Färbung an). Beim Vgl. mit ebenso behandelten Al-Lsgg., die in $BeSO_4$ eingebracht sind, dessen Al-Geh. unter der Empfindlichkeitsgrenze liegt u. dessen Fe-Geh. nicht mehr als 0,01% beträgt, liegt der Bestimmungsfehler nicht über 5%. Beim Vgl. mit Al-Lsgg., die in W. eingebracht sind, überschreitet der Bestimmungsfehler 25% nicht. Dauer der Analyse 1—1,5 Stunden. Ermittelt werden 0,002—0,5% Al. Bei einem Al-Geh. bis zu 0,005% muß das Al: Fe-Verhältnis weniger als 1: 10 betragen, bei höherem Al-Geh. kann in Ggw. der 10—20fachen Menge Fe gearbeitet werden. Das Fe wird stets durch Lauge entfernt. (Журнал Аналитической Химии [J. analytic. Chem.] **2**. 103—10. 1947. Moskau, Inst. chem. Reagenzien.) Förster. 5110

G. Charlot, *Nachweis von Cer mit Hilfe von Redoxindicatoren.* Vf. untersucht die bisher für den Ce-Nachweis vorgeschlagenen Oxydation-Reduktions-Indicatoren auf ihre Empfindlichkeit u. Spezifität. Als den geeignetsten Redoxindicator bezeichnet Vf. die N-Phenylanthranilsäure. Energische Oxydationsmittel wie Mn^{VII}, V^{V}, in höherer Konz. als 10^{-3} mol. u. Cr^{VI} in höherer Konz, als $10^{-1,5}$ mol. geben die gleiche Rk.; Au^{III}, konz. HNO_3 u. die Metalle der der Platingruppe stören. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] **1**. 309—13. Sept. 1947. Paris, École de Chim. et de Physicque Ind., Labor. de Chim. analyt.) Fretzdorff. 5110

E. A. Osstroumow, *Die Abtrennung von Cerium von den seltenen Erdmetallen durch eine Bromat-Pyridin-Methode.* Es handelt sich um die Best. von Ce^{IV}. Die Lsg. des Chloridgemisches wird zur Trockne verdampft, der Rückstand mit 2,5 ccm HCl (D. 1,12) u. darauf mit 100 ccm W. aufgenommen u. die Lsg. zunächst nach Zugabe von 0,3 g $NaBrO_3$ 30—35 Min. u. dann nach Zugabe von 5 g $NaBrO_3$ ca. 1 Stde. (Erneuerung des verdampfenden W.) gekocht. Nach 3—4 Min. gibt man 10 ccm einer Lsg. hinzu, die durch Auflösen von 24 ccm Pyridin in einer Mischung von 20 ccm HCl (D. 1,12) u. 20 ccm W. u. Auffüllen auf 100 ccm bereitet ist. Man läßt über Nacht stehen u. führt das erhaltene bas. Bromat in das Oxalat über, das in bekannter Weise bestimmt wird. Versuchsfehler bei Alleinbest. des Ce 0,1—0,2% bei Ggw. von 0,1 g Ce_2O_3 u. bei Best. von Ce neben den seltenen Erdmetallen 0,2—0,4%. Das Verf. kann auch zur Herst. von reinem Ce verwandt werden. (Журнал Аналитической Химии [J. analytic. Chem.] **2**. 111—17. 1947. Moskau, Allunions Inst. für mineral. Rohstoffe.) Förster. 5110

R. B. Malaschenko, *Skala für die Bestimmung nichtmetallischer Einschlüsse im Metall.* Als charakterist. für eine bestimmte *Stahl*sorte wurden Silicate, Sulfide u. Oxysulfide festgestellt. Für die quantitative Best. der Größe der Verunreinigung wurde diese in einer Skala einer Reihe von Mikroaufnahmen dargestellt, wobei die Menge der Einschlüsse, unter Auswertung einer jeden Aufnahme analog dem Verf. von Gerti-Djekobs, abgeändert von Aronowitsch u. Ljubarski (C. **1937**. I. 3836), in Gew.-% errechnet wurde. Für die Best. der Natur der nicht metall. Einschlüsse wurde die Unters. ihres äußeren Habitus unter dem Mikroskop benutzt, wobei die Ergebnisse der chem. Analyse u. des Herstellungsverf. entsprechend verwertet wurden. Dauer der Analyse 3—5 Min. Die Abweichung erreicht nur bei einer größeren Menge kleiner Einschlüsse 5—10%. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] **13**. 125—127. Jan. 1947. Ukrain. Metallinst.) Förster. 5110

N. Ss. Swentitzki und K. I. Taganow, *Nachweis des Kohlenstoffs mit dem Steeloskop.* Von den Kohlenstofflinien wird C II 4267 Å, die eigentlich aus 2 zusammenfließenden verwaschenen Linien 4267,27 u. 4267,02 Å besteht, als hellste im sichtbaren Spektr. des C hervorgehoben. Ihre Erregungsenergie beträgt ungefähr 32 eV (21 + 11,2) statt der sonst erforderlichen 2—8 eV. Dazu reicht weder ein Gleich- noch Wechselstrombogen aus, sondern es wird ein Generator eines aktivierten Wechselstrombogens im Funkenstromkreis als geeignet empfohlen, dessen Hauptbestandteil ein Transformator geringer Mächtigkeit (20—50 Watt) zum Steigern der Spannung auf 3000 V darstellt. Die Zusammenstellung ist leicht mit einem gewöhnlichen Generator zu erreichen. Zur stabileren Entladung wird eine Zn-Elektrode empfohlen. Beim Funkenstromkreis verschwinden die störenden Fe-Linien der Gruppe 4266,97 bis 4268,75; man kann die verwaschene C II auch schlecht mit den scharfen Fe-Linien vergleichen, geeigneter sind einige verwaschene Luftlinien, bedingt mit L_1—L_4 bezeichnet, die eine Abstufung des C-Geh. im Stahl von 0,3—1,2 u. im Gußeisen von 3,0 bis 4,5% C ermöglichen. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] **13**. 434—37. April 1947. Staatl. Opt. Inst.) v. Wilpert. 5110

P. D. Korsh, *Eine thermoelektrische Methode zur Analyse von Frischereiroheisen auf Silicium.* Es wurden die Änderungen der Werte der thermoelektr. Meth. für die Analyse

von *Roheisen* bei Si-Gehh. bis zu 0,8% ermittelt. Wenn auch die thermoelektr. Werte bei einer Temp. von 250° am weitesten auseinander liegen, so geben doch wegen der Veränderung des Faktors $E/t = \varphi$ zwischen 220 u. 300° Messungen bei dieser Temp. keine brauchbaren Werte, weswegen die Verss. bei 220° vorgenommen wurden. Da Roheisen einen prakt. beständigen Geh. von ~ 4% C, 0,2% P u. 0,035% S hat, während der Geh. an Si zwischen 0,2 u. 1,6% u. der an Mn zwischen 1 u. 2,5% schwankt, so wurde die Einw. von Si u. Mn unter Variierung des Geh. des einen Elements bei unverändertem Geh. des anderen Elements ermittelt. Es wurden 4 Versuchsreihen mit folgenden Gehh. durchgeführt; I: Mn 1,12%, Si 0,3—0,7%; II: Mn 1,85%, Si 0,3—0,9%; III: Si 0,41%, Mn 1,1—1,8%; IV: Si 0,69%, Mn 1—2,25%. Die Werte von φ steigen bei I von 1,7 auf 2,5 u. bei II von 1,7 auf 2,65, während sie bei III von 2,15 auf 1,8 u. bei IV von 2,55 auf 2,4 fallen. Die Kurven verlaufen prakt. gradlinig. Der Einfl. des Mn auf das thermoelektr. Verh. des Roheisens ist somit bei einem Si-Geh. von 0,41% im Mittel 12mal u. bei einem Si-Geh. von 0,69% im Mittel 7—8mal geringer als der des Si. Auf Grund der erhaltenen Ergebnisse wurde eine Analysenmeth. für die *Best. von Si in Roheisen* ausgearbeitet, die die gleiche Genauigkeit wie die übliche chem. Analyse hat, die ±3,5% beträgt. Die neue Meth. setzt die vorherige Best. des Mn in der untersuchten Probe voraus. Bei Kenntnis desselben beträgt die Dauer der einzelnen Si-Bestimmungen jeweilig nur 2—3 Minuten. Für die Best. werden in einem Koordinatensyst. φ-% Si einige Gruppen von Vergleichskurven des Roheisens eingetragen. In diesen sollen sich die Si-Gehh. bei jeweils gleichbleibendem Mn-Geh. ändern. Für Mn-Gehh. von 0,9—1,5% muß eine solche Zahl von Kurven eingetragen werden, deren Mn-Gehh. sich um nicht mehr als 0,1—0,15% unterscheiden, während für Mn-Gehh. im Roheisen von 1,5% u. mehr eine solche Kurvenzahl vorliegen muß, deren Unterschied im Mn-Geh. nicht mehr als 0,15—0,2% beträgt. Die Bestimmungsmeth. des Si gründet sich auf die Feststellung des genannten thermoelektr. Wertes, worauf der Si-Geh. bei Bekanntsein des Mn-Geh. der untersuchten Probe durch Interpolation aus den Kurven des Koordinatensystems erhalten wird. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] **13**. 65—68. Jan. 1947. Magnitogorsk, Berg-Metallurg. Inst.)

Förster. 5110

A. L. Dawydow, S. M. Waissberg und **L. Je. Burksser**, *Ein photocolorimetrisches Verfahren zur Bestimmung von Niob in Stahl.* Die Farbrk. auf *Nb* benutzt die Bldg. von P–Mo Nb.Blau, dessen Bildungsbedingungen untersucht werden. Vff. geben die günstigsten Verhältnisse an, bei denen die Bldg. des Komplexes vollständig erreicht wird. Die Intensität der Färbung der erhaltenen Verb. ist der Menge des vorhandenen Nb proportional. Es folgt die Prüfung des Einfl. von Fe, Ti, Ta, Cr, Ni u. anderen Elementen auf die Intensität der Färbung. Vff. stellen fest, daß mit der Meth. Nb in Stahl bei Anwesenheit anderer Elemente bestimmt werden kann. Die Dauer der photoelektr. Best. von Nb im Stahl beträgt 30 Minuten. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] **13**. 1038—43. Sept. 1947. Inst. für physikal. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

Hochstein. 5110

W. Ss. Ssyrokomskii und **N. N. Proschenkowa**, *Volumetrische Bestimmungsmethode für Rhodium.* Verbb. des Rh^{III} werden durch Oxydationsmittel mit höherem Oxydationspotential als +1,8 V in Verbb. des bisher nicht beschriebenen Rh^{V} übergeführt. Rh^{III}-Verbb. werden durch Cersulfat, $KMnO_4$ u. Kochen mit $HClO_3$ bei 207° nicht, dagegen beim Erhitzen mit *NH_4-Persulfat* in Ggw. von *$AgNO_3$* u. in $1^1/_2$ Stdn. auf Zugabe von nicht mehr als 10 Vol.-% H_2SO_4 enthaltenden Lsgg. von *Na-Bismutat* in der Kälte oxydiert. Lsgg. des Rh^{V} geben mit Salzen des K, NH_4, Fe, Ag, Pt, Ir u. Pd keine Fällungen, dagegen mit NH_3 u. Alkalilaugen Ndd. eines schwarzen (veränderlichen) Hydrats u. zers. sich beim Erhitzen (bes. Kochen) schnell unter O_2-Entw., in der Kälte sehr langsam, merklich erst nach 12—24 Stunden. Die Verbb. des Rh^{V} von intensiv blauvioletter Färbung lassen sich noch bei einer Verd. von $1 \cdot 10^{-5}$ g/ml erkennen. Ihre Lsgg. reagieren augenblicklich mit Oxydoreduktionsindicatoren wie *Phenylanthranilsäure* (I), *Diphenylamin* u. *Diphenylaminsulfosäure.* Die auf Zusatz von I auftretende kirschrote Färbung gestattet den Rh-Nachw. bei einer Verdünnung von 1: 5 000 000. — Für die volumetr. Best. des Rh führt man die Chlororhodate durch Abrauchen mit H_2SO_4 in die Sulfate über, läßt die Lsg. 2—3 Stdn. mit ca. 1 g $NaBiO_3$ stehen, filtriert vom überschüssigen Reagens ab, das eine braune Farbe haben muß, u. wäscht 4—5mal mit verd. H_2SO_4 (1: 10), bis eine Tüpfelprobe mit Phenylanthranilsäurelsg. (0,04 g, gelöst in 50 ml 0,1%ig. Essigsäure) keine Färbung mehr gibt. Zum Filtrat läßt man (Bürette) 0,01-n Lsg. von Mohrschem Salz bis zur wesentlichen Entfärbung der Lsg. fließen, worauf man nach Zugabe von 2—3 Tropfen Indicatorlsg. 1—2 Min. wartet. Nach Wiederkehr der starken blauvioletten Färbung

wird die Titration vorsichtig beendet. Genauigkeit ±5%. Dauer 3—4 Stunden. Die Best. wird vor allem bei Pt–Rh-Legierungen, bes. mit 7 bzw. 10% Rh, angewandt, wobei die Pt-Menge 0,03 g u. das Pt–Rh-Verhältnis 20: 1 nicht übersteigen soll. — *Platin* reagiert nicht mit den eingangs genannten Oxydationsmitteln. *Iridium* wird durch Persulfat in Ggw. von $AgNO_3$ nicht oxydiert. $HClO_3$ führt Chlorhydrate u. Sulfate des Ir bei 205—207° schnell in die 5wertige Form unter Bldg. intensiv blau gefärbter Verbb. über. Durch $NaBiO_3$ werden in 24—36 Stdn. rd. 90% des Ir oxydiert, worauf die Rk. aufhört. *Palladium* wird durch die 3 letztgenannten Oxydationsmittel aus dem 2- in den 4wertigen Zustand übergeführt. (Журнал Аналитической Химии [J. analytic. Chem.] 2. 247—52. Sept./Okt. 1947. Forschungslabor. der Fabrik Nr. 170 MWD.) Förster. 5110

P. N. Kowalenko und **W. L. Dmitrijewa,** *Die polarographische Bestimmung von Zink im Kathodencadmium unter vorheriger elektrolytischer Abtrennung des Cadmiums auf einer Aluminiumkathode.* Die vorherige Abtrennung des *Cd* von *Zn* wird in einer 0,015—0,13 mol. Ammoncitratlsg. (p_H 4,0—4,5; Spannung 0,9—1,1 V) in sd. Lsg. ausgeführt. Das teilweise aufgelöste Al bildet eine komplexe Verb. durch die die nachfolgende polarograph. Best. nicht beeinflußt wird. Die Best. des Zn erfolgt in der Restlsg. nach Zugabe von 5—10% NH_3 u. 5% NH_4Cl. Abweichungen vom theoret. Wert 1,6—3,3%. (Журнал Аналитической Химии [J. analytic. Chem.] 2. 85—92. 1947. Rostowa, Don, Staatl. Univ.) Förster. 5110

I. M. Korenman und **W. G. Potemkina,** *Eine empfindliche Reaktion auf das Quecksilberion.* Aus gleichen Mengen von 0,01n$AgNO_3$ u. 0,01nKCN hergestellte Suspensionen von *AgCN* werden durch Zugabe von Lsgg. von 0,2γ $Hg^{\cdot\cdot}$/ccm unter Auflösen des AgCN durchsichtig. Für die Prüfung werden 2—3 ccm verwandt. Die Rk. tritt bei geringsten Mengen Hg innerhalb 1—2 Min. ein. Sie wird nicht durch andere Kationen oder durch AsO_4-, AsO_3-, PO_4-, Cr_2O_7-, MnO_4-, MoO_4- u. andere Anionen, jedoch durch Salze von Halogenwasserstoffsäuren (I), sowie durch CN u. S_2O_3 (II) gestört. Die Störung durch I u. II (jedoch nicht durch CN) beseitigt man durch Kochen der zu untersuchenden Lsg. mit Na_2CO_3 u. Lösen des erhaltenen Nd. nach dem Auswaschen in 1nHNO_3. — In Suspensionen von *AgCl, AgBr, AgJ, AgCNS* (hergestellt aus gleichen Teilen 0,01n$AgNO_3$ u. 0,01nNaCl, NaBr, KJ, NH_4CNS) wurde die Trübung durch Zugabe von Lsgg. von rd. 120, 120—140, 60—120 u. 240 γ $Hg^{\cdot\cdot}$/ccm aufgehoben. (Журнал Аналитической Химии [J. analytic. Chem.] 2. 122—25. 1947. Gorki, Staats-Univ.) Förster. 5110

N. K. Tichomirowa, *Unterscheidung von Leichtmetall-Legierungen mit dem Steeloskop im Wechselstrombogen.* Das Verf. dient zur orientierenden Unterscheidung von *Al-* u. *Mg-Legierungen.* Bei Verwendung der bekannten Steeloskoparten betrug der Elektrodenabstand 1—3 mm (δ—10 Amp bei Prüfung auf *Si*, 2—4 Amp bei Al-Legierungen, 1,5—2 Amp bei Mg-Legierungen). — *Al-Legierungen*: Die 2. Elektrode bestand bei der Prüfung auf Cu, Mg, Mn, Cr, Zn u. Si aus reinem Al. Zur Ni-Prüfung diente Armco-Eisen. *Cu* zeigte bis 0,1% keine Linien; zwischen 0,15 u. 0,20% Linien 5105,55; 5292,54; 5282,13 (schwach bemerkbar); bei 1,5—2,5% 5700,25 (deutlich erkennbar); bei 4,0—5,0% Linien 5105; 5153,24; 5218,21; 5700; 5782 (scharf begrenzt). *Mg*-Geh.: bis 0,1% Linien 5167,33; 5172,7; 5183,602 (schwach bemerkbar); bei 0,2 bis 0,4% unscharf; bei 1,5—2% ziemlich scharf; bei 6—10% scharf begrenzt. *Mn* wird an den Linien 4754,048; 4761,527; 4766,424; 4783,433 u. 4823,523, *Cr* an den Linien 5204,54; 5206,039 u. 5208,429, *Ni* an den Linien 5080,53 u. 5081,12 festgestellt. Zur Ermittelung von *Si* dient die Linie 3905,52, die bei ~1% schwach erkennbar, bei 5% gut sichtbar, aber unscharf u. bei 10% scharf begrenzt ist. — *Mg-Legierungen*: Für die 2. Elektrode zur Best. von Zn, Mn u. Al diente Mg oder Elektrolyt-Cu. *Al* wird an den Linien 3961,53 f u. 3944,025, *Zn* an den Linien 4680,140; 4722,163 u. 4810,534. *Mn* wie zuvor festgestellt. Spektrale Kennzeichen einiger Al- u. Mg-Legierungen, (Tabelle). (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 13. 221—25. Febr. 1947. Allunions.-Inst. für Luftfahrtmaterialien.) Förster. 5280

b) Organische Verbindungen.

A. Lacourt und **A. M. Timmermans,** *Beitrag zur titrimetrischen Mikrobestimmung von organisch gebundenem Jod.* Vff. beschreiben eine Meth., die es gestattet C, H u. J in organ. Substanzen gleichzeitig in einer einzigen Probe von 5 mg zu bestimmen. C u. H werden gravimetr. durch Verbrennen im Sauerstoffstrom bestimmt, das J wird hierbei bei 470—500° an Silber gebunden. Nach beendigter Verbrennung wird das erkaltete Ag-Drahtnetz aus dem Rohr herausgezogen, das AgJ durch 1—2std. Erwärmen in

Sodalsg. (2 Na_2CO_3 in 6 cm³ dest. W.) auf dem Wasserbad gelöst, nach dem Abkühlen fügt man zu der Lsg. 0,2 cm³ HCHO hinzu u. läßt 24—48 Std. stehen. Anschließend wird in einen 50—100 cm³-Maßkolben filtriert u. bis zur Marke aufgefüllt. Einen aliquoten Teil dieser Lsg. (10 cm³) verd. man auf ca. 20 cm³, vertreibt den HCHO durch Erwärmen, neutralisiert mit 10%iger H_2SO_4 (Phenolphthalein), macht mit 1 Tropfen 10%ig. Sodalsg. alkal. u. oxydiert mit Bromwasser in Ggw. von Na-Acetat u. Eisessig. Nach Zerstörung des überschüssigen Br mit HCOOH wird das J nach VIEBÖCK u. BRECHER mit $Na_2S_2O_3$ titriert. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] **1**. 140—48. März 1947. Brüssel, Univ., Centre de Microchim.) FRETZDORFF. 5352

Charles D. Wagner, Russell H. Brown und **Edward D. Peters**, *Analyse aliphatischer Amingemische: Bestimmung tertiärer aliphatischer Amine in Gegenwart von primären und sekundären Aminen und Ammoniak.* Die von BLUMRICH u. BANDEL (C. **1941**. II. 2848) vorgeschlagene Best. tert. Amine neben prim. u. sek. u. NH_3 durch Acetylierung u. anschließende Titration mit $HClO_4$ in E sessiglsg. läßt sich allg. auf aliphat. Amine anwenden. Sind sek. Amine mit sek. Alkylgruppen am N vorhanden, so ist zur vollständigen Acetylierung unter Rückfluß zu kochen. Tertiäre Amine werden dabei nicht merklich angegriffen, falls mindestens äquivalente Mengen Essigsäure anwesend sind. Mäßige Wassermengen u. NH_3 stören nicht. (J. Amer. chem. Soc. **69**. 2609—10. Nov. 1947. Emerville, Shell Development Co.) BLUMRICH. 5400

Charles D. Wagner, Russell H. Brown und **Edward D. Peters**, *Analyse aliphatischer Amingemische: Bestimmung der Summe von sekundären und tertiären Aminen mittels der Azomethin-acidimetrischen Methode.* Die prim. Amine werden mit Salicylaldehyd (I) in Methanol zu Azomethinen kondensiert, die so schwach bas. sind, daß daneben die sek. u. tert. Amine mit HCl in Isopropanol potentiometr. titriert werden können. NH_3 kondensiert mit u. stört daher nicht, außer neben viel W. oder bei hohem Gehalt. Es kann vorher mit Kobaltinitrit gefällt, alkal. destilliert u. titriert werden. Von großen Wassermengen lassen sich die Amine durch Überdestillieren in Methanol abtrennen. — Durchschnittlicher Fehler: 0,7%. — Diäthanolamin kondensiert mit I, wird aber beim Titrieren wieder abgespalten. Bei Diäthylentriamin bleibt die sek. Aminogruppe stark basisch. Benzaldehyd anstatt I reagiert mit einigen sek. Aminen zu N.N-Benzaldiaminen u. liefert dann zu niedrige Werte. — Die prim. Amine werden nach dem 2. Endpunkt der Titration (Azomethine), besser aber aus der Differenz gegen den Gesamtbasengeh., die tert. durch Acetylierung u. Titration mit $HClO_4$ in Eisessig (s. vorst. Ref.) bestimmt. (J. Amer. chem. Soc. **69**. 2611—14. Nov. 1947. Emerville, Shell Development Co.) BLUMRICH. 5400

B. P. Fedorow, A. A. Sprysskow und **A. P. Jermolina**, *Zwei Verfahren der quantitativen Bestimmung von 1.5- und 1.8-Dinitronaphthalinen.* I. Ca. 0,3 g des Isomerengemisches wird mit 1,5 g durchgesiebtem, reinem Zn-Staub versetzt, gemischt, mit kochender Mischung von 10 ccm 80%ig. Essigsäure + 5 ccm HCl (1,18) im 100-ccm-Flachbodenkolben übergossen, der Kolben mit eingeschliffenem Kühlrohr (50·0,7 cm) geschlossen, 5—6 Min. auf Asbestnetz gekocht. Die Lsg. wird gelb→orange→klar, der Zn-Staub sinkt ab. Dann werden 50 ccm HCl (1,18) zugesetzt, unter schwachem Erwärmen löst sich der Zn-Staub, u. in 1 Stde. scheidet sich 1.5-Naphthylendiaminchlorhydrat aus, das durch Glasfilter abfiltriert wird. Der Nd. wird mit HCl (1,18) gewaschen, bei 85° getrocknet u. berechnet: % 1.5 Isomere = $94{,}4\,\frac{a}{c}$ (a = Chlorhydrat, c = Einwaage). Fehlergrenze +1,8 bis —2,5%. — II. Das Gemisch wird mit 1 ccm A. befeuchtet, 1—2 Stdn. mit 4—5 Mol Na_2SO_3 bei 80° erhitzt (1—3%ig. wss. Lsg. des Na_2SO_3, 200 Rührerrotationen/Min.). 1.5-Dinitronaphthalin bleibt unverändert, wird filtriert, getrocknet (80—85°) u. gewogen (Glasfilter). Ergebnisse 1—2% zu hoch. In beiden Verff. bleibt das 1.8-Isomere gelöst. — Von den Beimengungen wurden die *Nitronaphthole* (aber auch die *Trinitronaphthaline*) durch 2std. Erhitzen (65—70°) mit 1%ig. NaOH mäßig genau bestimmt, die Beimengung *α-Nitronaphthalin* durch Extraktion mit Petroläther auf 0,2% genau erhalten. Erst werden die Beimengungen in angegebener Folge, dann die Best. des 1.5-Isomeren nach einem der beiden Verff. im Analysengang vorgenommen. Im 1.5-Naphthylendiamin kann Cl mit $AgNO_3$ bestimmt werden. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] **13**. 420—25. April 1947. Iwanowo, Chem.-technolog. Inst.) v. WILPERT. 5400

N. I. Maljugina und **I. A. Korschunow**, *Bestimmung des Furfurols nach dem polarographischen Verfahren.* Ins Elektrolysiergefäß gibt man 5 ccm Grundlsg. (Mischung 1 : 1, 0,1n Essigsäure u. 0,1nNaOH), dann 0,5 ccm alkohol. Lsg. der *Furfurol*einwaage (oder alkohol. Extrakt eines Harzes); zur Entfernung des O_2 wird 15—20 Min. H_2 durchgeleitet u. bei 1,0 V polarographiert. Erreichte Genauigkeit ±3,0% relativ bei

20% Gesamtgehalt. — Die Red. des Furfurols kann in alkal., neutraler u. saurer Lsg. erfolgen, zwischen p_H 4 u. 7 erfolgt sie in 2 Stufen. Bei $p_H < 2{,}0$ entstehen leicht zu hohe Zahlen, geeigneter ist p_H 7—10. Der Diffusionsstrom hängt vom Alter der Lsgg. ab, was sich jedoch bei $1^1/_2$ Stdn. nicht auswirkt. Formaldehyd stört in alkal. Lsg. nicht, da dessen Halbwellenpotential um 0,24—0,26 V positiver ist, bei 10—15fachem Konzentrationsüberschuß jedoch ist p_H 3—5 zu empfehlen (aus 0,1n Essigsäure u. Na-Acetat); bei $p_H < 7{,}0$ wird Furfurol um 0,25—0,30 V positiver als H_2 red., u. zwar jener vor der Red. des Formaldehyds. (Журнал Аналитической Химии [J. analytic. Chem.] **2**. 341—44. Nov./Dez. 1947. Gorki, Staatl. Univ.)

v. Wilpert. 5400

d) Medizinische und toxikologische Analyse.

W. G. Muchin, *Der Ersatz von Benzol durch Benzin bei der Bestimmung des spezifischen Gewichts des Blutes.* Ausarbeitung einer Meth., die den Austausch des knappen Bzl. durch Bzn. bei der Best. der D. des Blutes nach Hammerschlag gestattet. Anzuwenden ist ein Gemisch von Chlf. u. Bzn. entsprechend 20:30 (Vol.). (Ветеринария [Tierheilkunde] **24**. Nr. 3. 33. März 1947. Kasan, Veterinärmed. Inst., Lehrst. für klin. Diagnostik.) v. Pezold. 5727

L. L. Goldberg, *Eine einfache Methode der Blutentnahme in Reagensgläsern zwecks Zählung der Formelemente des Blutes.* In ein Reagensglas (15×1,5 cm) kommen 4 cm³ der Hayemschen Fl. oder einer 1—3%ig. Kochsalzlsg., in ein zweites Reagensglas (10×1 cm) 0,4 cm³ einer 1—3%ig. Essigsäure. Die Capillare des Sahlischen Hämometers füllt man bis zur Marke (20 mm³) mit Fingerblut u. fügt es zum Inhalt der beiden Reagensgläser hinzu. Dadurch ist gleichzeitig das Blut für die Erythrocytenzählung 200mal u. für die Leukocytenzählung 20mal verdünnt. Vor der Zählung ist der Inhalt der Reagensgläser 2—3 Min. lang sorgfältig zu durchmischen. (Советская Медицина [Sowjet-Med.] **11**. Nr. 10. 29—30. Okt. 1947. Pädiatr. Inst. der Akad. der Med. Wiss., Abtlg. für Pathol. des Kindesalters.) Rentz. 5727

E. J. King, *Alkalische Hämatinmethode zur Hämoglobinbestimmung.* Die von Horecker (vgl. J. Lab. clin. Med. **31**. [1946.] 589) statt der vom Vf. (vgl. Clegg u. King, C. **1945**. I. 829) seinerzeit empfohlenen alkal. Hämatinlsg. aus Hämoglobinlsg. u. NaOH vorgeschlagene Lsg. von kryst. Hämin in Boratpuffer von p_H 9,4 bewährte sich als für 9 Monate stabile Vergleichslsg. bei der alkal. Hämo- globinbestimmungsmethode. Auch der von Gibson u. Harrison (vgl. Biochemic. J. **39**. [1945.] 490) vorgeschlagene synthet. Standard aus Kaliumbichromat, Chromsulfat u. Kobaltsulfat ist gut brauchbar. (Vgl. auch C. **1948**. II. 429.) (Brit. med. J. **1947**. II. 349—50. 30/8. 1947. London, British Postgraduate Med. School.) Junkmann. 5727

I. I. Kotljarow, *Die genaue Mikrostickstoffbestimmung unter Verhältnissen der Klinik.* Meth. zur colorimetr. N-Best. in biolog. Fll. wie Blut, Serum u. Harn. Berechnung des N-Geh. nach einer neuen Formel. Beispiel: 0,5 ccm Gesamtblut werden zu 5 ccm Phosphormolybdänsäure nach Bang gegeben, nach 30 Min. filtrieren oder zentrifugieren. In ein Reagensglas gibt man 0,5 ccm enteiweißtes Filtrat +0,05 ccm konz. H_2SO_4, in 2 weitere Reagensgläser je 0,5 ccm Phosphormolybdänsäure +0,05 ccm konz. H_2SO_4. Nach schwachem Erhitzen bis zum Auftreten von SO_3-Dämpfen u. Abkühlenlassen fügt man zu jeder Probe 0,3 ccm H_2O_2, erhitzt erneut, bis SO_3 entweicht, u. verascht innerhalb 20 Sek., wobei die Fl. farblos wird. In eines der beiden Reagensgläser bringt man 0,5 ccm $(NH_4)_2SO_4$-Standardlsg. mit 0,025 mg N, während das andere für den Blindvers. dient. Alle Proben werden mit dest. W. auf 15 ccm aufgefüllt u. nach Zugabe von 0,25 ccm 50%ig. NaOH-Lsg. 0,5 ccm Nesslers Reagens zugefügt. Best. im Duboscq-Colorimeter u. Berechnung nach: $S_1 = \frac{S \cdot N}{N_1 - N}$ u. $S_x = \frac{(S + S_1) \cdot P}{Nx} - S_1$, wobei S = Stickstoffmenge im Standard, S_1 = Stickstoffmenge des Blindvers., N = Schichthöhe der Standardlsg. beim Blindvers., P = Schichthöhe der Standardlsg., N_1 = Schichthöhe beim Blindvers., S_x = Reststickstoffgeh., Nx = Schichthöhe der Testlsg.; Fehlergrenze 2—3%. N-Menge soll zwischen 0,01 u. 0,1 mg liegen. (Клиническая Медицина [Klin. Med.] **25**. (**28**.) Nr. 2. 68—70. 1947. Leningrad, Naturwiss. Lessgaft-Inst., Physiol.-chem. Labor.) K. Maier. 5727

R. Opfer-Schaum, *Zur Anwendung der Mikrosublimation in der toxikologischen Analyse.* Die Mikrosublimation ist im Labor. auch ohne die Anwendung der Spezialapp. von Kempf u. von Eder u. ohne Vakuum durchführbar, wenn man sie unter dem Mikroskop im F.-App. von Kofler u. die Identifizierung der Sublimate nach den Mikromethoden von Kofler vornimmt (vgl. Beih. Z. Ver. dtsch. Chemiker

Nr. 46. [1942]. Man verwendet dazu einen hohlgeschliffenen Objektträger, der soweit abgeschnitten wird, daß ein daraufgelegtes Deckglas etwas darüber hinausragt. Dieser wird auf einen Cu-Ring u. das Ganze auf den F.-App. aufgelegt. Dann wird auf 80—90° angeheizt, eine Ae.-Lsg. der zu sublimierenden Verb. aufgetropft, das Deckglas aufgesetzt u. auf dem Heiztisch langsam angeheizt. Man beobachtet unter dem Mikroskop die Temp. für das Auftreten der ersten Sublimate u. sublimiert noch einige Zeit weiter. Die Sublimationstemp. ist zur Identifizierung wichtiger als die Krystallform, da viele Stoffe auch bei scheinbar gleichen Versuchsbedingungen oft Krystalle von sehr verschied. Habitus ergeben u. außerdem in mehreren polymorphen Modifikationen mit verschied. FF. auftreten, z. B. Veronal mit den FF. 176, 183, 188 u. 190°. Zur weiteren Kennzeichnung dient die Mikro-F.-Best. auf dem Deckglas unter dem Mikroskop. Sie kann durch F.-Best. eines Gemisches mit bekanntem eutekt. F. ergänzt werden. Bei Stoffen, die schon unter ihrem F. sublimieren, ist eine solche auf jeden Fall nötig. (Pharmazie **2**. 540—42. Dez. 1947. Marburg a. d. Lahn, Reitgasse 15.) Kalix. 5764

O. Noetzel, *Vergiftung mit Veronal.* Vf. schildert die Isolierung von *Veronal* (Diäthylbarbitursäure) I aus Leichenteilen. Der aus essigsaurer Lsg. erhaltene Rückstand wird zwecks Reinigung in Natriumcarbonat u. W. gelöst, die Lsg. mit Chlf. u. Ae. ausgeschüttelt u. I durch Ansäuern mit H_2SO_4 abgeschieden. Neben der Bestimmung des F. u. der Löslichkeitsverhältnisse wird als besonderer Nachw. die Rk. von Zwikker empfohlen, wonach I in Ggw. von Alkali mit 1%ig. alkoh. Kobaltnitratlsg. eine Blaufärbung gibt, die im Gegensatz zu anderen Barbitursäurederivv. längere Zeit beständig ist. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland. **86**. 82—84. 1947. Breslau, Früheres Chem. Untersuchungsamt der Stadt.) Knoblauch. 5764

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

M. K. Barnett, *Der Betriebsversuch bei der technischen Forschung.* (Metals Technol. **14**. Nr. 4. Amer. Inst. min. metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2161. 1/12. Juni 1947. Dayton, O., Univ.) Habbel. 5802

—, *Ein neues Pyrometer für Gasturbinen und Kohlenstaubmotoren.* Die charakterist. Neuheit des App. besteht darin, daß das verwendete Thermoelement durch ein Röhrchen aus poliertem Ag-Blech vor Wärmeein- u. -ausstrahlungen geschützt ist. Die Fehlergrenze beträgt 5° F (2,8 C) in einem Gasstrom von 1500° F (816° C), der sich mit einer Geschwindigkeit von 250 ft. bewegt. (J. Franklin Inst. **243**. 428. Mai 1947. Navy Dep., Bureau of Ships.) Kalix. 5810

J. Anderson Storrow, *Der Einfluß der Dampfzusammensetzung auf die Beurteilung von Fraktionierkolonnen, ausgedrückt als Höhe der Übertragungseinheit.* I. Mitt. Beschreibung von Verss. zur Feststellung der Dämpfe-Zus. an den Phasengrenzen während der Dest. sowie der hierzu verwendeten Apparatur. Verss. mit A.–W. u Methanol–Wasser. (J. Soc. chem. Ind. **66**. 41—47. Febr. 1947. Manchester, Chemical Engineering Labor., Applied Chem. Dep., College of Technol.) Gerhard Günther. 5864

S. F. Birch, V. Gripp und **W. S. Nathan,** *Hochvakuumfraktionierkolonne mit rotierendem Band.* Vff. beschreiben an Hand von Abb. ausführlich eine bei 0,01—2,5 mm Hg arbeitende Fraktionierkolonne mit 16 theoret. Böden. Bei einem Durchsatz von 300 cm³/h hat die Kolonne nur 0,04 mm Hg Druckabfall. In Verss. wurde die optimale Rotorgeschwindigkeit ermittelt. (J. Soc. chem. Ind. **66**. 33—40. Febr. 1947. Sunbury-on-Thames, Anglo-Iranian Oil Co. Ltd. Res. Stat.) Gerhard Günther. 5864

C. J. Bradish, *Gefriertrocknung.* Besprechung der Theorie der Vakuumsublimation von Eis bes. im Hinblick auf die Entw. von Apparaten für die Gefriertrocknung biolog. Materialien. (Chem. Prod. chem. News **10**. 60—66. Juli/Aug. 1947.) Gerhard Günther. 5870

Soc. Stop, Frankreich (Seine), *Hydraulische Flüssigkeiten, besonders für Fahrzeugbremsen,* bestehend aus 20—80 (Teilen) eines Phthalsäureesters u. 80—20 eines höheren Alkohols. — Beispiel: 20 *Phthalsäureäthylester,* 80 *Diacetonalkohol,* gegebenenfalls auch eine gewisse Menge *Ricinusöl* oder dgl. (**F. P. 923 168** vom 15/6. 1946, ausg. 18/12. 1947.) Donle. 5811

N. V. Octrooien Mij. Activit, Holland, *Reinigung von Flüssigkeiten,* wie Zucker-, Alkohollsgg., W., Ölen usw., dad. gek., daß man sie durch ein oder mehrere polare Kondensations- oder Polymerisationsprodd., die in der zu reinigenden Fl. prakt. unlösl. sind u. z. B. Amino-, Sulfo-, Imino-, Carboxyl- u./oder Oxygruppen enthalten, schickt.

Je nach Wahl der Gruppen kann man eine positive, negative, neutrale oder amphotere Adsorption, auch eine Adsorption von Farbstoffen erzielen. Die Adsorptionsmittel umfassen Kunstharze, Kautschuk-, Cellulosederivv., Anilinschwarz usw. u. werden, wenn nötig, in Ggw. von Netzmitteln angewendet. — 12 kg m-Phenylendiamin (I) werden in 45 Liter W. mit 9 Liter 30%ig. HCl, nach Abkühlung mit 20 Liter 40%ig. Formaldehydlsg. gemischt, das ausfallende körnige Prod. mit trockener Luft behandelt. Ähnliche Prodd. werden auch unter Verwendung gleicher Mengen an I u. Resorcin gewonnen. — Beispiele für die Raffinierung von Zuckerlsgg. u. die Regenerierung der Adsorptionsmittel. (**F. P. 920 751** vom 28/1. 1946, ausg. 17/4. 1947.) Donle. 5829

* **S. A. Ammonia Nova,** *Destillationsverfahren.* Die Dest. wird in einem Vakuumapp. ausgeführt, in dem die Fl. in einer sehr dünnen Schicht über eine geheizte Fläche fließt. Beschreibung des App. mit Zeichnung. (**It. P. 417 598**, ausg. 22/1. 1947.) Kalix. 5865

* **Herbert H. Greger** und **Southwick W. Briggs,** *Reibungsmasse.* Man mischt mol. Mengen $Al_2(SO_4)_3$ u. Ca-Phosphat mit ungefähr 10—30% $BaCO_3$, erhitzt auf 80—250° u. unterwirft einem Preßdruck von 700 at, wobei sich das wasserhaltige Salz verflüssigt u. Rk. unter Bldg. eines in W. unlösl. Bindemittels eintritt. Nun mischt man 20—50% dieser M. mit 30—80% Asbest. Es entsteht eine unlösl. u. nichtporöse Reibungsmasse. (**A. P. 2 420 475**, ausg. 13/5. 1947.) Nouvel. 5875

III. Elektrotechnik.

W. G. Pfann, *Elektrolytisches Verfahren zur Markierung von Wolframdrähten.* Es wird das Problem der Bldg. von Punkten auf Drähten von 0,05—0,25 mm Durchmesser als Kontaktpunktgleichrichter in Ultrakurzwellen Radargeräten erörtert u. ein elektrolyt. Verf. u. eine Vorr. beschrieben, mit denen die Punktbldg. einfach u. schnell ausgeführt werden kann. Es können Punkte von jedem gewünschten Schärfegrad auf W u. Mo hergestellt werden. Durch zweckentsprechende Auswahl der geeigneten Elektrolyte, Kathoden u. Spannungen läßt sich das Verf. auf verschied. Metalle anwenden. (Metals Technol. **14.** Nr. 4. Amer. Inst. min. metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2210. 1—4. Juni 1947. Murray Hill, N. J., Bell Telephone Laborr.) Hochstein. 5978

M. G. Hawkins, *Herstellung von Neonröhren.* Zur Fabrikation von *Neon*leuchtröhren wird das von den Corning-Glaswerken für diesen Zweck speziell hergestellte „G 1"-Bleiglas verwendet, das in Röhren von 2—3 m Länge geliefert wird. Die Technik des Glasbiegens, Einschmelzens der Elektroden usw. wird ausführlich beschrieben. (Glass Ind. **28.** 574—75. Nov. 1947). Kalix. 5988

J. Mika, *Zur Potentialmessung mittels Röhrenvoltmesser.* Bei Potentialmessungen mittels Röhrenvoltmesser empfiehlt es sich, die zu bestimmende Spannung durch Gegenschaltung einer galvan. Kette mit bestimmter elektromotor. Kraft größtenteils unwirksam zu machen u. nur den Rest der Spannung zu messen. Hierdurch können sämtliche Bestimmungen bei bester Ausnutzung der Empfindlichkeit des Gerätes in seinem linearen Bereich durchgeführt werden. Mit Hilfe eines Weston-Normalelements kann der Meßbereich von 0—871 mV auf 1889 mV vergrößert werden. (Ung. Palatin-Joseph-Univ. techn. u. Wirtschaftswiss., Fak. Berg-, Hütten- u. Forstwes. Sopron, Mitt. berg- u. hüttenmänn. Abt. **16.** 38—44. 1944/47.) G. Richter. 5990

Federal Telephone and Radio Corp., übert. von: **Otto Saslaw,** Kearny, N. J., V. St. A., *Lack für Selengleichrichter.* Zur Erhöhung der Sperrspannung u. Verminderung des Rückstromes wird die in üblicher Weise auf eine eiserne Grundplatte aufgebrachte u. durch Glühbehandlung zum Krystallisieren gebrachte Se-Schicht mit einem *Celluloseacetatlack* in sehr dünner Schicht bestrichen oder besprüht, ehe die Gegenelektrode aus einer Cd–Bi–Sn-Legierung aufgesprüht wird. Dem Lack kann zwecks Verringerung des Rückstromes etwas *Selendioxyd* zugesetzt werden. Eine geeignete Zus. ist: 0—8, bes. 3 (Gew.-Teile) Selendioxyd, 4 eines schweren Celluloseacetatlackes u. 30—80, bes. 60 eines flüchtigen Verdünners. Der schwere Celluloseacetatlack wird durch Mischen von 4 Celluloseacetat mit etwa 60 Äthylenglykolmonomethyläther-acetat (I) gewonnen. Für den flüchtigen Verdünner wird ebenfalls I verwendet. — Zeichnung. (**A. P. 2 433 402** vom 2/7. 1942, ausg. 30/12. 1947) Klein. 5991

Weston Electrical Instrument Corp., Newark, N. J., übert. von: **Anthony H. Lamb,** Hillside, N. J., V. St. A., *Befestigung der Anschlußkontakte an Selenschichtphotozellen.* Um einen sicheren u. dauerhaften Anschlußkontakt mit der dünnen, lichtdurchlässigen Außenelektrode zu bekommen, wird daran oder an einer darauf gespritzten Metallringelektrode eine Anschlußkontaktfahne mit einem Kranz zahlreicher federnd auf-

gebogener Kontaktfinger durch eine Metallegierung angeschmolzen, deren F. so niedrig (unterhalb 160° F) (71° C) liegt, daß therm. Schädigungen der unterhalb der Außenelektrode liegenden Se-Photokathodenschicht vermieden werden. Um auch chem. Schädigungen zu verhindern, werden dazu *Hg-freie Legierungen von Sn, Zn, Cd u./oder Bi* mit F. zwischen 100 u. 160° F (38 u. 71° C), vorzugsweise zwischen 150 u. 158° F (66 u. 70° C) verwendet. Die gegebenenfalls auch an der Bodenelektrode noch mit einer gleichen Kontaktfahne versehene Photozelle wird mit einem wasserdichten, durchsichtigen Lacküberzug oder mit einer Umpressung von thermoplast. oder therm. härtbarem Harz versehen. — Zeichnung. (A. P. 2 433 566 vom 22/7. 1942, ausg. 30/12. 1947.) KLEIN. 5991

IV. Wasser. Abwasser.

D. A. Webb, *Bemerkungen über Acidität, Chloridgehalt und andere chemische Bestandteile von irischen Süßwässern.* Die gemessenen p_H-Werte variieren zwischen 8,1 u. 8,75; Werte über 7,5 kommen im Ablauf von Basalt- u. Kalkschichten (meist 4,25—8,5), Werte von 4,1—5,1 im Ablauf aus größeren nicht trocknenden Mooren vor. Eine große Zahl von Fluß- u. Seewässern ist bei sehr geringer Pufferung prakt. neutral, p_H 6,7—7,2. Der p_H-Wert wird von Witterung u. Jahreszeit wenig beeinflußt. Die Titrationsacidität betrug bis 0,47 mval; Titrationskurven zeigten keine Knickpunkte, es ist CO_2 neben schwachen u. stärkeren organ. Säuren vorhanden. Der Chloridgeh. schwankte zwischen 4,3 u. 30,6 mg/l u. stammt prakt. ausschließlich aus dem mit dem Regen niedergehenden versprühten W. des Atlantik. Seltener sind geringe aus der Verwitterung von Gesteinen stammende Mengen Na vorhanden. Die niedrigste Ca-Konz. entsprach 1,5 mg/l. (Sci. Proc. Roy. Dublin Soc. [N. S.] **24**. 215—28. Juli 1947.) MANZ. 6012

Ja. M. Gruschko, *Mikroelemente im Trinkwasser.* Es wurden das *Grund-* u. *Quellwasser* im Gebiet von Irkutsk untersucht. Der Verdampfungsrückstand von 6 Liter W. wurde im Muffelofen 8 Stdn. lang bei 500° geglüht. In dem Glührückstand wurden die Mikroelemente im Massenspektrograph von HILGER bestimmt. Der Geh. an einzelnen Elementen betrug in mg/l: Cr 0,0008 bis 0,0026; Ni 0,0013 bis 0,041; Pb 0,0002 bis 0,0014; Ba 0,009 bis 0,23; Sr 0,0055 bis 0,3; Cu 0,0002 bis 0,005; Mg $<0{,}001$ bis $>1{,}2$. (Гигиена и Санитария [Hyg. u. Sanitätswes.] **12**. Nr. 5. 1—6. 1947. Irkutsk, Staatl. med. Inst.) TROFIMOW. 6012

G. K. Tschisstjakow, *Ein Versuch über die Durchführung der Bearbeitung von Wasseranalysen.* Auf Grund krit. Betrachtungen einer Reihe von Wasseranalysenprotokollen macht Vf. Vorschläge zur Aufstellung von idealen Untersuchungsberichten. (Гигиена и Санитария [Hyg. u. Sanitätswes.] **12**. Nr. 2. 46—50. 1947.) TROFIMOW. 6054

I. Ju. Ssokolow und A. I. Komarowa, *Wasserhärtebestimmung nach der Tropäolinmethode mittels unifizierter colorimetrischer Skala.* Das Verf. von DRATSCHEW (1942, 1945) u. ADAMOWITSCH (1945) wird ein wenig modifiziert, namentlich die tiefgefärbten Vergleichsfarben vermieden. Zu 1 ccm Prüfwasser werden 0,30 ccm Tropäolin (I) zugesetzt u. im Komparator die Farbe verglichen: je härter das W., um so entfärbter ist die Lsg.; ist sie daher blasser als Nr. 6, so werden nochmals 0,30 ccm I zugesetzt. Ist die Farbe auch dann noch zu blaß, so muß 1 ccm W. mit 1 ccm dest. W. verd. u. nochmals 0,60 ccm I zugesetzt werden: ist die Farbe dann zwischen Nr. 5 u. 6, so liegen 30 Härtegrade vor. — Bis 2000 mg/Liter Cl', SO_4'', NO_3', HCO_3', $Na^·$, $K^·$; bis 1000 mg/Liter NH_4, 100 mg NO_2', 10 mg $Fe^{···}$, Färbung bis 500° (Pt–Co-Skala) u. p_H ab 5,0 u. höher hindern die Best. nicht. — Es können farbige Celluloid- oder Gelatinefilme mit Metanilgelb angefertigt werden. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] **13**. 753—54. Juni 1947. Zentrallabor. „Spetzgeo“.) V. WILPERT. 6058

Nr.	Härtegrade	
	0,30 ccm	0,60 ccm
1	0	6
2	1,5	8
3	3	10
4	5	12
5	6	14
6	7	16

Permutit Co., New York, übert. von: **Paul C. Goetz,** Mount Holly, N. J., und **Howard L. Tiger,** Hewlett, N. Y., V. St. A., *Entfernung von Kieselsäure und anderen Verunreinigungen aus Wasser durch Ausfällung.* Man löst CO_2 in dem rohen W., das Mg-Ionen u. 1,6—1,8% SiO_2 enthält, erhöht die Konz. der Mg-Ionen durch Zugabe eines Schlammes aus Mg-Verbb., leitet das W. kontinuierlich in ein Gefäß, in dem sich überschüssiger dolomit. Kalk von 32% MgO-Geh. befindet, u. nimmt dort die Fällung bei 19° innerhalb von 40 Min. vor. Das abfließende W. weist nur noch 0,23—0,3% SiO_2

auf. Auch Fluoride werden durch die Mg-Ionen ausgefällt. Das Verf. kann mit einer Enthärtung des W. durch heiße oder kalte Behandlung mit Kalk u. Soda kombiniert werden. — Vorrichtung. (**A. P. 2 428 418** vom 3/7. 1940, ausg. 7/10. 1947.)
Nouvel. 6021

Alphonse Lemmens, Belgien, *Mittel gegen die Kesselsteinbildung.* Die Entstehung von Kesselstein aus W. von beliebiger Härte wird durch die Ggw. von *gelbem Phosphor* im Kesselspeisewasser verhindert. Die Ca- u. Mg-Salze scheiden sich dann in Form eines feinen Pulvers ab, das an den Wänden der Dampfkessel u. Röhrenleitungen nicht festhaftet. Man setzt den P dem W. in Form einer gesätt. Lsg. z. B. in A. zu (einige Tropfen auf 1 Liter W.) oder leitet das W. durch ein Filter, das auf porösem Material wie z. B. Sand, Kohle oder Bimsstein fein verteilten P enthält. (**F. P. 918 333** vom 3/12. 1945, ausg. 5/2. 1947.)
Kalix. 6021

Nederlandsche Centrale Organisatie voor Toegepast Natuurwetenschappelijk Onderzock, Holland, *Reinigung von Abwässern unter gleichzeitiger Gewinnung von Dünger.* Die Reinigung erfolgt nach einem der bekannten Belebtschlammverff., wobei jedoch während oder nach der Belüftung pulverisierte natürliche Phosphate, bes. solche minderer Qualität, zugesetzt werden. Wesentlich ist neben der Verbesserung des Düngerschlamms die schnellere u. vollständigere Sedimentation. (**F. P. 918 768** vom 12/12. 1945, ausg. 18/2. 1947.)
Schindler. 6043

V. Anorganische Industrie.

W. M. Kakabadse, *Thermische Oxydation von künstlichem Manganoxyd und Manganiterzen in Gegenwart von Katalysatoren.* Während Manganiterze (I) in 20—30 Min. bei 275—300° oxydiert werden, gelingt die Oxydation von künstlichem Mn_2O_3 (II) nach ca. 2 Stdn. bei 400° u. mehr nur in Ggw. von Katalysatoren. Die schnellere Oxydierbarkeit von I ist auf einen gewissen Alkaligeh. zurückzuführen. Auf die Geschwindigkeit der Oxydation von II haben Ausgangsstoff u. Fällungsmittel Einfluß. Die geeignetsten Prodd. werden durch Fällung von Mn-Sulfat mit NH_4OH erhalten. Als Kontakte bei der Oxydation von II dienen KOH, KOH + NaOH u. NaOH. Bei 90 Min. langem Erhitzen von II auf 350° mit je 6% KOH, KOH + NaOH oder NaOH wurden bei Durchleiten von 40 Litern Luft 89,65; 83,74; 80,34% in MnO_2 umgewandelt. Die Oxydation von I wird durch Zugabe von Salzen des K u. Na gleichfalls beschleunigt. Die therm. Gewinnung von akt. MnO_2 ist der chem. durch ihre Einfachheit u. größere Wirtschaftlichkeit überlegen. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] **20**. 670—75. Juli 1947. Grusin. Kirow-Industrie-Inst.)
Förster. 6140

Ja. Je. Wilnjanski und **O. I. Pudowkina**, *Zur Chemie der Herstellung des Natriumchromats.* Das Eutektikum des Syst. Na_2CrO_4–Na_2CO_3 enthält 62,5% Chromat u. schm. bei 655°. Die Komponenten des Syst. geben keine festen Lsgg. oder chem. Verbindungen. Die Löslichkeit von $CaCrO_4$ in Na_2CrO_4 steigt bei 1000° auf 80%. Na_2CrO_4 u. $NaSiO_3$ sind in geschmolzenem Zustand völlig ineinander löslich. F. des 10% Na_2SiO_3 enthaltenden Eutektikums 770°. Es wurden die Bedingungen der Zustandsänderungen der fl. Phase in der Reaktionsmasse von Chromatöfen festgestellt. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] **20**. 794—99. Aug. 1947. Wiss. Chem. Forschungsinst. des Ural.)
Förster. 6140

P. I. Schportenko, *Gewinnung von molybdänsaurem Ammonium aus Ferromolybdän.* Pulverförmiges Ferromolybdän wird kalt in HNO_3 (1,20) gelöst, darauf mit 12%ig. HNO_3 neutralisiert u. ein Überschuß an letzterem zugesetzt. Die blaue Lsg. trennt man von Eisenhydroxyd, bringt sie in einen Krystallisator u. dampft bis zur Ausfällung von molybdän- u. salpetersaurem Ammonium ein, das man vorsichtig bei 120—130° trocknet. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] **13**. 1502. Dez. 1947.)
Hochstein. 6140

Imperial Chemical Industries Ltd., England, *Krystallisation von Ammonsulfat.* Zur Gewinnung möglichst großer Krystalle von Ammonsulfat (I), die ein bestimmtes Verhältnis von Länge : Breite haben, durch Eindampfen von Lsgg. von I oder durch Auskrystallisieren aus übersätt. Lsgg. wird das in E. P. 535 974 beschriebene Verf. dahingehend modifiziert, daß den I-Lsgg. außer Ferri- u. Al-Verbb. noch Mg oder Mg-Verbb. u. Thiosulfat zugesetzt werden. Im übrigen wird verfahren, wie es in dem genannten Patent beschrieben ist. Man löst z. B. 176 g I in 280 ccm W. von 70°, gibt 3,4—3,6 g H_2SO_4 auf 100 ccm Lsg. zu u. weiterhin soviel Fe-, Al- u. Mg-Verbb., daß die Lsg. in 100 ccm 0,06 g Al_2O_3, 0,03 g Fe_2O_3 u. 0,8 g $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ enthält. Schließlich wird das $Fe^{...}$ mit Thiosulfatlsg. zu $Fe^{..}$ red., wobei etwas Cu-Salz als Katalysator zugegeben wird. Die Lsg. wird unter dauerndem Rühren innerhalb von 12 Stdn. in

einem geschlossenen Gefäß von 70° auf n. Temp. abgekühlt. Man erhält dann Krystalle, die alle von einem Sieb No. 25 zurückgehalten werden u. ein Verhältnis von 3 : 1 von Länge : Breite besitzen. (**F. P. 918 146** vom 30/11. 1945, ausg. 30/1. 1947. E. Priorr. 27/5. 1941 u. 26/5. 1942.) Kalix. 6097

Marine Magnesium Products Corp., V. St. A., *Gewinnung von Magnesiumverbindungen aus Dolomit.* Der Dolomit wird auf eine Korngröße von 1 cm gemahlen u. nur so stark geglüht, daß nur $MgCO_3$ in MgO umgewandelt wird u. von $CaCO_3$ nur ein kleiner Teil in CaO, was z. B. bei californ. Sonora-Dolomit Tempp. von 760—800° erfordert. Die etwas gesinterte M. wird unter Wasserzusatz gemahlen, wobei MgO in $Mg(OH)_2$ übergeht. Dann wird so lange CO_2 eingeleitet, bis sich das letztere als $Mg(HCO_3)_2$ gelöst hat. Die Lsg. wird vom $CaCO_3$, $Ca(OH)_2$ u. den übrigen festen Beimischungen abfiltriert u. dann Luft in genau dosierter Menge eingeleitet, so daß der größte Teil des Mg als $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ ausfällt. Dieses wird abfiltriert u. zur Herst. beliebiger anderer Mg-Verbb. benutzt. Aus einer Lsg., die 2,5% $Mg(HCO_3)_2$ enthält, fällt man z. B. durch Einblasen von Luft zunächst 55—65% des Mg als $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ aus. Die Restlsg. wird mit frischer $Mg(HCO_3)_2$-Lsg. vereinigt u. aus dem Gemisch durch Luftzuführung wieder etwa 55—65% des Mg als $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ ausgefällt. Auf diese Weise wird das Einblasen der großen Luftmengen erspart, die nötig sind, um die letzten Reste von CO_2 aus der Lsg. zu verdrängen. Die Ausfällung des $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ wird zweckmäßig in mehreren Stufen mit steigenden Luftmengen so ausgeführt, daß man in der 1. Stufe ein Gemisch von Luft + CO_2 erhält, das so reich an CO_2 ist, daß es zur Herst. von $Mg(HCO_3)_2$ wiederverwendet werden kann. (**F. P. 917 854** vom 21/11. 1945, ausg. 23/1. 1947.) Kalix. 6131

* **Magnesium Metal Corp. Ltd.**, übert. von: **Thomas W. Vigers**, *Magnesiumoxyd enthaltendes Material zum Reduzieren.* Soll aus Salzlsgg. ausfällbares MgO mit C oder anderen derartigen festen Reduktionsmitteln red. werden, so wird das fein verteilte Mittel vorteilhaft mit dem $Mg(OH)_2$ vor seiner Abscheidung aus der Mutterlauge vermischt. Das Gemisch wird filtriert, gewaschen u. auf Tempp. erhitzt, die zwischen 800° u. der Reduktionstemp. liegen. Das Reduktionsmittel kann der Salzlsg. nach u. nach bis zur vollständigen Ausfällung des $Mg(OH)_2$ zugegeben werden. (**E. P. 594 065**, ausg. 3/11. 1947.) Roick. 6131

* **Eduard Wenger**, *Verbesserungen bei der Herstellung von WO_3.* Bei der Herst. von WO_3 durch alkal. Schmelze des Erzes, Lösen in H_2O, Fällen mit HCl, Lösen in NH_3 u. erneutes Ausfällen ist das erhaltene WO_3 gewöhnlich flockig u. schwer zu handhaben. Um ein feines, dichtes, sandartiges Prod. zu erhalten, muß man dafür Sorge tragen, daß in der Lsg. vor jeder Ausfällung 8—25 Mol eines lösl. Salzes oder Hydroxyds, eines Alkalimetalls oder NH_3 pro Mol Wolframat vorhanden sind. Man führt das z. B. so durch, daß man das Erz mit dem 10—30fachen der erforderlichen Menge Na_2CO schm. u. den ersten Nd. in dem oben angegebenen Überschuß an NH_3 für die zweite Ausfällung löst. (**E. P. 593 906**, ausg. 29/10. 1947.) Roick. 6141

A. Dessart, Chimie appliquée — Industries minérales. Bruxelles: Ed. E. De Boeck. 1947. (478 S. m. 319 Fig.)

VI. Silicatchemie. Baustoffe.

N. I. Amossow, *Die Messung des Trübungsgrades von Triplex und mehrschichtigen Glasblöcken.* 5 Proben von Fourcault-Glas aus der gleichen Platte werden in versohied. Maße durch Schleifen von Hand mattiert bis zu völligem Abnehmen der Durchsichtigkeit der letzten Probe. Subjektiv ist schon bei Zerstreuung der Hälfte aller Strahlen die Trübung derart, daß durch das Glas nichts zu unterscheiden ist. Photometr. ist jedoch nur eine Abnahme von 86 auf 77% festzustellen. Die bei verschied. Arten von Triplex u. Glasblöcken erreichbaren Trübungsgrade betragen wahrscheinlich höchstens 2—5%. Für ihre Messung wird ein von Afanassjew u. Jegorow konstruiertes Gerät benutzt. (Стекольная и Керамическая Промышленность [Glas- u. keram. Ind.] **4**. Nr. 8. 18. Aug. 1947. Staatl. wiss. Glasforschungsinst.) R. K. Müller. 6200

Ss. A. Rabinowitsch, *Die Prüfung der Zähigkeit der Glasur.* Ein keram. Tiegel mit calibrierter Öffnung im waagerechten Boden ist in einen keram. Becher eingesetzt u. wird mit diesem in einem Tunnelofen auf 1250—1280° erhitzt; aus der in bestimmter Zeit ausgeflossenen Menge der geschmolzenen Glasur wird die relative Zähigkeit ermittelt. Verss. mit 5 verschied. Glasuren (43—48% Pegmatit, 30—33% Borat, 13—14% Mennige, Rest Kaolin) u. verschied. Öffnungsweiten (1,5—4 mm) liefern vergleichbare Werte. (Стекольная и Керамическая Промышленность [Glas- u. keram. Ind.] **4**. Nr. 8. 12—13. Aug. 1947.) R. K. Müller. 6212

R. L. Pewsner und **A. Ss. Bereshnoi**, *Über die Darstellung von Mehrstoffsystemen nach der Methode von A. A. Botschwar für Zwecke der Silicattechnologie.* Die Anwendung des Verf. von BOTSCHWAR (Известия Академии Наук СССР. Отделение Технических Наук [Bull. Acad. S i. URSS, Cl. Sci. techn.] **1944.** Nr. 12) auf Mehrstoffsysteme der *Silicat*technologie wird am Beispiel der Phasenzus. von feuerfesten MM. aus Cr-Magnesit (auf Grund von Literaturangaben) erläutert. Dieses wird als Sechsstoffsyst. mit einem Dreieckdiagramm $MgAl_2O_4$ — $MgFe_2O_4$ — $MgCr_2O_4$ dargestellt, wobei sich an die Dreieckseite $MgFe_2O_4$ — $MgCr_2O_4$ ein zweites Dreieck mit MgO an der Spitze anschließt, an die Dreieckseite $MgAl_2O_4$ — $MgCr_2O_4$ ein Rechteck mit dem Syst. Ca_2SiO_4 — Mg_2SiO_4. In dieser Darst. treten die techn. wichtigen Befunde anschaulich in Erscheinung. (Известия Академии Наук СССР. Отделение Технических Наук [Bull. Acad. Sic. URSS, Cl. Sci. techn.] **1947.** 113—15. Baikow-Inst. für Metallurg. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) R. K. MÜLLER. 6218

K. Konopicky und **F. Trojer**, *Der chemische und mineralogische Aufbau der feuerfesten Magnesitmassen.* Es ist schon mehrfach versucht worden, Magnesitsteine u. andere bas. feuerfeste Steine durch chem., phasentheoret. u. mineralog. Unterss. zu kennzeichnen. Die Vff. haben die bisher in der Literatur verstreuten Ergebnisse gesammelt, geordnet, ergänzt u. an Hand der bekannten Phasengleichgewichte verglichen. Es werden die einzelnen Mineralien, die in Magnesiamassen auftreten können, chem. u. mineralog. beschrieben u. an Mikroaufnahmen erläutert. An Schaubildern werden die Phasengleichgewichte der Systeme CaO–MgO–SiO_2, CaO–MgO–R_2O_3–SiO_2 (R_2O_3=Fe_2O_3+Al_2O_3), CaO–MgO–Fe_2O_3, CaO–Fe_2O_3–SiO_2, MgO–R_2O_3–SiO_2 u. MgO–Fe_2O_3 erörtert. In einer Zusammenstellung werden die chem., krystallograph. u. opt. Eigg., das Ätzverh. sowie die innere Beschaffenheit u. das Gefüge folgender Stoffe beschrieben: MgO, $MgO \cdot Fe_2O_3$, $2\,MgO \cdot SiO_2$, $CaO \cdot MgO \cdot SiO_2$, $3\,CaO \cdot MgO \cdot 2\,SiO_2$, $2\,CaO \cdot SiO_2$, $2\,CaO \cdot Fe_2O_3$, $3\,CaO \cdot SiO_2$ u. CaO. (Radex-Rdsch. **1947.** 3—15. Juni. Radenthein.) HANS HOFFMANN. 6218

A. M. Kusnetzow und **N. N. Michailow**, *Vergleichende Beurteilung der Viscositätseigenschaften von kaustischem Magnesit und kaustischem Dolomit.* Der *kaust. Dolomit* (I), der bei einer Brenntemp. von 650—700° MgO enthält, ist eine Mischung von *kaust. Magnesit* (II) von niederer Brenntemp. mit $CaCO_3$, von großer Mahlfeinheit der Teilchen im Verhältnis 1:3. Vff. geben für I u. II Analysenwerte, HCl-Löslichkeit, Glühverlust, freies CaO, spezif. Gewicht, Mahlfeinheit u. techn. Werte an. Die Viscositätseigg. beider Komponenten, des MgO u. $CaCO_3$, hängen von der Anwesenheit akt. MgO-Teilchen u. überhitzter Partikel ab. Höhere Brenntemp. setzt die mechan. Festigkeit herab. Längere Erhitzung von Dolomit auf die für die Erlangung von I günstigsten Tempp. von 650—700° ermöglicht einen teilweisen Übergang der Bestandteile in Periklas, das keine Viscositätseigenschaft mehr besitzt; daher muß zur Gewinnung techn. brauchbaren Materials der Dolomit während möglichst kurzer Zeit auf 650—760° erhitzt werden. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 20. 257—64. 1947.) HELMS. 6218

A. Ss. Bereshnoi, *Martenit, seine Herstellung und Eigenschaften.* Zunächst werden Korrosionsfragen an der Ausmauerung von MARTIN-Öfen (Magnesit u. Dinassteine) besprochen. Als bes. geeignet wurde MgO (als Mineral: *Periklas*) angesehen u. dessen Verh. gegen die wichtigsten geschmolzenen Oxyde behandelt. Das Verh. von MgO zu $CaMgSiO_4$ (Monticellit), Dicalciumsilicat Ca_2SiO_4, Calciumferrit $Ca_2Fe_2O_5$ u. a. wird untersucht u. in Mehrstoffsystemen graph. dargestellt. Ferner werden in Tabellen die erforderlichen Analyserwerte der Ausgangsstoffe von „*Martenit*" angegeben. Das Material wird hergestellt aus rohem Magnesit, gebranntem Magnesit, Rohdolomit, Eisenerz u. Phosphorit. Martenit der Versuchsfabrik des Inst. für feuerfeste Materialien wird bei 1550° gebrannt u. weist folgende chem. Zus. auf: SiO_2 3,8(%); Al_2O_3 1,6; Fe_2O_3 11,7; CaO 13,6; MgO 69,5; P_2O_5 Spuren; bzw. 67(%) Periklas, 6 MgR_2O_4, 16 Ca_2R_2O. u. 11 Orthosilicat. D. 3,62. (Огнеупоры [Feuerfeste Mater.] **12.** 339—53. Aug. 1947. Mineralog.-Inst.) LEUTWEIN. 6218

I. Je. Dudawski unter Mitarbeit von **M. P. Dragilewa**, *Apparat zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit feuerfester Materialien.* Ausführliche Best. des App. u. der Verwendungsweise. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] **13.** 710—15. Juni 1947. Charkow, Inst. feuerfester Stoffe.) v. WILPERT. 6218

F. Trojer und **K. Konopicky**, *Über das freie CaO im Portlandzementklinker.* Bekanntlich führt ein längeres Verweilen von Portlandzementklinker bei Tempp. unter 1250° zu einer Minderung der Qualität durch Zerfall des $3\,CaO \cdot SiO_2$. An dieser Verschlechterung der Eigg. ist in erster Linie das freiwerdende CaO beteiligt, welches als

CaO II bezeichnet wird. Ferner kann es im Portlandzementklinker auch zur prim. Bldg. von freiem CaO kommen, wozu die Einstellung oder die Feinheit des Rohmehles oder auch die Brennbedingungen Anlaß geben können. Dieses mit CaO-I bezeichnete CaO kryst. unter Vermittlung intermediärer oder eutekt. Schmelzen. In gleicher Weise kann man auch beim β-2 $CaO \cdot SiO_2$ zwischen der prim. sich bildenden β-2 $CaO \cdot SiO_2$-I- u. der sek. über 3 $CaO \cdot SiO_2$ entstehenden β-2 $CaO \cdot SiO_2$-II-Komponente unterscheiden. Vff. haben den Zerfall des 3 $CaO \cdot SiO_2$ mkr. im Anschliff mittels Anlaufätzung untersucht u. sind zu folgendem Ergebnis gekommen: die Zerfallsprodd. CaO II u. β-2$CaO \cdot SiO_2$ sind bedeutend feinkörniger als die prim. sich bildenden CaO-I- u. β-2 $CaO \cdot SiO_2$-Mineralkomponenten. Mit Hilfe des Ätzmittels $(NH_4)_2S$ lassen sich die 3 $CaO \cdot SiO_2$-Zerfallsreste vom neugebildeten β-2 $CaO \cdot SiO_2$ unterscheiden. Mittels H_2O werden das CaO-I u. das CaO II sichtbar, so daß deren Strukturunterschiede beobachtet werden können. Durch alkohol. HNO_3 lassen sich die Pseudomorphosen β-2 $CaO \cdot SiO_2$-II + CaO-II u. damit der ursprüngliche Anteil an 3 $CaO \cdot SiO_2$ nachweisen. Mit Hilfe der Anlaufätzung gelingt die quantitative Best. der Summe CaO-I + CaO-II entweder durch Auszählen des Schliffes nach den beiden CaO-Generationen oder durch Feststellung des Anteiles an CaO I u. an zerfallenem 3 $CaO \cdot SiO_2$ gegenüber noch erhaltenem 3 $CaO \cdot SiO_2$. An der Klinkeroberfläche unterbleibt die Zers. des 3 $CaO \cdot SiO_2$ infolge rascherer Kühlung derselben. Die Ergebnisse werden an Hand von Mikroaufnahmen erläutert. (Radex-Rdsch. **1947**. 56—62. Okt. Radenthein.) Hans Hoffmann. 6222

P. P. Budnikow und **I. G. Goldenberg**, *Das Verhalten von sulfatiertem Tonerdezement gegenüber chemischer Aggression.* (Vgl. C. **1949**. I. 1155.) Al_2O_3-Zement mit Zusatz von Anhydrit (aus Gips bei 600—700° erhalten) u. einem Gesamtgeh. an SO_3 von 13,46% wird nach längerer Lagerung in Süßwasser, 10%ig. Lsgg. von $MgSO_4$, $MgCl_2$, NaCl u. Na_2SO_4 u. 0,2%ig. $CaSO_4$-Lsg. im Vgl. mit gewöhnlichem Al_2O_3-Zement auf Druckfestigkeit geprüft; die Werte liegen in beiden Fällen in gleicher Größenordnung. Ein Unterschied besteht in der Verbindungsfestigkeit mit Fe-Stäben (Armatur): diese bleibt beim sulfatierten Zement auch bei höherer Temp. (60—65°) gleich, während sie ohne $CaSO_4$-Zusatz auf die Hälfte zurückgeht. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] **20**. 1155—59. Nov. 1947.) R. K. Müller. 6222

Ju. G. Steinberg, *Über den Mechanismus des Abbindens und Erhärtens von Kalk-Puzzolanzementen.* II. Mitt. (I. vgl. Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] **20**. [1947.] 927.) Die Deutung des Abbindens von *Kalk-Puzzolanzementen* u. der Quellung von SiO_2-haltigen Zusätzen in Kalklsg. aus ihrer Kolloidisierung führt zu Widersprüchen u. läßt verschied. Versuchsergebnisse ungeklärt. Vf. zieht eine Parallele mit dem thixotropen Verh. gelatinierender Suspensionen. Auffällig ist, daß z. B. Si-Stoff in $Ca(OH)_2$-Lsg. stark quillt, in $Ba(OH)_2$-Lsg. kaum; im ersten Falle liegt ein Prozeß der Koagulationsstrukturbldg. der Teilchen der dispersen Phase in einem plast. Syst. vor, im zweiten Falle handelt es sich um Thixolabilität oder unbeständige Thixotropie, vermutlich infolge schwacher Verkettung der Teilchen (symm. geformte Krystalle von Ba-Hydrosilicat), deren Gleiten aufeinander u. dichter Packung. Mit zunehmendem Dispersitätsgrad nimmt die Quellfähigkeit zu (Vgl. von Diatomit mit Si-Stoff), auch die hohe Oberflächenladung der Diatomitteilchen wirkt in gleicher Richtung. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] **20**. 1165—70. Nov. 1947. Leningrad, Städt. Vollzugsausschuß, Zentr. Labor. der Verwaltung für das Bauwesen.) R. K. Müller. 6222

Joseph Deforge, *Herstellung und Verwendung von gelöschtem Kalk.* Beschreibung der Ofentypen, des Brennvorganges sowie der Vorr. zum Mahlen u. Löschen des gebrannten Kalks. (Rev. Matér. Construct. Trav. publ., Edit. C. **1947**. 369—72. Okt.) Hentschel. 6226

Louis Chassevent, *Volumenveränderungen von Gips unter Einfluß des Wassers.* Die Vol.-Veränderungen von gebranntem Gips bei der Hydratisierung, Trocknung u. Wiederanfeuchtung der getrockneten festen M. wurden mit Hilfe des vom Vf. konstruierten App. (vgl. C. **1947**. 1782) gemessen. Die Zufügung von 50—260 g gebranntem Gips zu 100 ccm W. ergab, daß die dabei auftretende Vol.-Zunahme der Menge des in der Vol.-Einheit der getrockneten M. vorhandenen Hydrats genau proportional ist, unter der Voraussetzung, daß der Gips während der Hydratisierung dauernd vollständig mit W. bedeckt ist. Für einen Gipsbrei, der nach vollständiger Hydratisierung 100 g im Liter enthält, beträgt die Längenzunahme im obengenannten App. 3 mm. Hydratisierung u. Vol.-Zunahme gehen dabei genau parallel. Zusatz von K_2SO_4 u. von verschied. anderen Salzen hat eine verminderte Vol.-Zunahme zur Folge, während Zusatz von ungebranntem Gips u. von tonartigen Stoffen das Gegenteil bewirkt. Anschließend wurde der vollständig hydratisierte Gips in prismat. Stücke geformt u. an

der Luft getrocknet. Bei Wiederanfeuchtung durch Eintauchen in W. zeigten sie eine Längenzunahme von etwa 0,2 mm auf 1 m. Parallelverss. mit Naturgips aus Paris u. mit Laboratoriumspräpp. zeigten in allen Fällen dieselben Ergebnisse. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 225. 302—04. 4/8. 1947.) KALIX. 6226

Carborundum Co., übert. von: **Albert H. Heyroth**, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Herstellung von Körpern aus krystallinem Siliciumcarbid* zur Benutzung als elektr. Widerstände u. elektr. Heizelemente. Man läßt auf einen Kohlekörper, in dem ein großer Teil der Kohle eine Art von zusammenhängendem Skelett bildet, Si-Dämpfe einwirken. Der Kohlekörper wird hergestellt durch Verkohlen von Holz oder einem geformten Körper, der beträchtliche Mengen Melasse, Casein u. Dextrin enthält. Z. B. wird eine Mischung aus 20 (Gew.-%) Sägespänen, 10 grauem oder weißem Mehl u. 70 Lampenruß trocken innig vermengt. Einer Menge von 65—70 werden weiter 25 Melasse u. 5—10 W. unter innigem Verrühren zugesetzt. Aus diesem Mörtel werden durch Einrammen oder Einstampfen in eine Form Körper gefertigt. Diese werden in einem Ofen zu so hoher Temp. erhitzt, daß alle organ. Stoffe völlig verkohlen, alle flüchtigen Bestandteile ausgetrieben werden u. so ein poröses Kohleskelett gebildet wird. In einen Graphitbehälter, der völlig von der Atmosphäre abgeschlossen werden kann, werden in einer seichten Graphitpfanne metall. Si u. in gewissem Abstand davon poröse Skelettkörper eingebracht. Der Behälter wird verschlossen, zwischen die Elektroden eines elektr. Widerstandsofens gestellt u. bis zur F.-Temp. des Si erhitzt. Nach weiterem Erhitzen von ca. 5 Min. wird abgekühlt. Das metall. Si ist verdampft u. in das Kohleskelett eingedrungen, wo es festes SiC bildet, das von ungebundenem Si durchsetzt ist. Die Körper sind also nicht eigentlich porös. Sie sind für lange Zeit gegen hohe Tempp. widerstandsfähig u. bes. geeignet für elektr. Widerstände u. Heizkörper. (**A. P. 2 431 326** vom 29/10. 1942, ausg. 25/11. 1947.) BEWERSDORF. 6219

Carborundum Co., Niagara Falls, N. Y., übert. von: **Charles F. Geiger**, Metucken, N. J., V. St. A., *Herstellung von feuerfestem Material* durch Erhitzen eines innigen Gemisches von feinsten Kohleteilchen u. feinstem Si. Die Mischung wird mittels eines harzartigen wss. Bindemittels oder Tons u. W. unter einem Preßdruck von 1000 bis 7000 lbs./sq. in. zu Körpern geformt u. bei 1200—1500° in nicht oxydierender Atmosphäre gebrannt. Gegebenenfalls kann auch noch bes. geeigneter Ton als Füllmaterial per Rohmischung beigemischt werden. Es entsteht SiC in kryst. Form, u. zwar in Form von äußerst kleinen Krystallen, die mit dem bloßen Auge als amorphe Teilchen gesehen werden. Das Verhältnis der verwendeten Gewichtsmenge von Si zu Kohle soll zwischen 2,34 u. 3 liegen. Z. B. finden folgende Rohstoffzuss. Verwendung: 70 (Gew.-Teile) gepulvertes Si, 30 Kohle (Lampenruß) u. bis 5 Bindemittel oder 60 hexagonales SiC (< 14 Maschensieb), 28 gepulvertes Si, 12 Lampenruß u. bis 5 Bindemittel. Im Falle der Mitverwendung eines Füllers bis 90 Füller, bis 30 Tonbindemittel, 6—75 Si u. 2—30 Kohle. Zur guten Durchführung der Formung kann in allen Fällen noch W. zugemischt werden, um eine gut verarbeitbare plast. M. zu erhalten. Die hergestellten feuerfesten Körper weisen eine große Festigkeit, hohe Belastungskapazität, große Widerstandsfähigkeit gegen Hitzestöße u. großen Oxydationswiderstand auf. Sie sind bes. als Ofenauskleidungsziegel u. -blöcke verwendbar. (**A. P. 2 431 327** vom 3/8. 1943, ausg. 25/11. 1947.) BEWERSDORF. 6219

Carborundum Co., übert. von: **John Charles McMullen**, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Geformte poröse feuerfeste Isolierkörper* aus wenigstens 60 (Gew.-%) SiO_2, 10—35 $CaSO_4 \cdot {}^1/_2 H_2O$ u. 1—5 Aluminiumsilicat als Fluxmittel. Z. B. wird Flint sehr fein gemahlen (< 400 Maschensieb). 74,5 (Gew.-%) davon werden mit 22,5 fein gepulvertem $CaSO_4 \cdot {}^1/_2 H_2O$, 3 Kalifeldspatpulver, 15 feinen erweichten Sägespänen u. 55 bis 70 W. in einem „JAEGER"-Zementmischer innig gemischt. Man bringt zuerst W., Sägespäne, Flint u. Feldspat in den Mischer u. mischt diese Bestandteile zu einem Brei von gleichmäßiger Konsistenz. Unter beständigem Weitermischen wird dann der Gips schnell zugegeben. Nach weiterem Mischen von 2—3 Min. wird die fertige Mörtelmischung in oben offene Formen gegossen. Als Gipsabbindeverzögerer kann gegebenenfalls Leim in Bruchteilen von 1 Gew.-% zugegeben werden. Die Formen werden 15 bis 30 Min. der Ruhe überlassen, bis die Anfangserhärtung eingesetzt hat. Die Oberfläche der Formlinge wird dann planiert u. geglättet u. die festen Körper werden ausgeschalt. Bei ca. 150° werden sie getrocknet, darauf wird die Temp. im Ofen pro Stde. um 100° erhöht. Bei 1400° werden die Formlinge dann etwa 2 Stdn. gebrannt. Es werden feuerfeste Formlinge von hoher Festigkeit u. Dauerhaftigkeit u. angemessener Porosität erhalten. (**A. P. 2 425 891** vom 12/1. 1946, ausg. 19/8. 1947.) BEWERSDORF. 6219

Corhart Refractories Co., übert. von: **William Richard Downs**, Louisville, Ky., V. St. A., *Feuerfester Fugenmörtel für Schmelzbadbehälter*, die Tempp. von 700—800° ausgesetzt sind. Der Mörtel besteht 1. aus körnigem, feuerfestem Material, das bei hohen Tempp. korrosionsfest ist. Dazu dient Al_2O_3-Glas, das durch Korund- u. Mullitkrystalle gebunden ist. Man erhält die M. durch Vermahlen (< 60 Maschen) eines gegossenen Prod. aus einer Schmelze von Al_2O_3 u. SiO_2 in solchem Mischungsverhältnis, daß das gekühlte Prod. Korund- u. Mullitkrystalle im Al_2O_3-Glas enthält. Gemahlener Zirkon (< 325 Maschen) kann als Füllmasse dienen. Der 2. Bestandteil ist ein in der Kälte abbindendes Bindemittel, z. B. Na_2SiO_3 von 38° Bé. Als Beschleunigungsmittel für die Kaltabbindung des Mörtels wird 3. eine geringe Menge Na_2SiF_6 verwendet, 4. wird außerdem noch feinst gemahlenes Boratglas zugefügt, das sich gut mit den feuerfesten Bestandteilen verbindet u. die Aufnahme von Na_2SiO_3 u. Na_2SiF_6 fördert, 5. wird NaF als Mittel zur Vergrößerung der Porosität in geringer Menge zugesetzt. Man benutzt z. B. eine Mischung aus 126 (Teilen) feuerfesten Körnern, 14 gemahlenem Zirkon, 60 Na_2SiO_3-Lsg. (38 Bé), 4 Na_2SiF_6, 60 feinst gemahlenem Boratglas u. 10 NaF. Die Bestandteile, außer Na_2SiO_3, werden trocken gut durchgemischt, dann wird Na_2SiO_3-Lsg. unter Mischen zugefügt, so daß ein Mörtel von guter Konsistenz entsteht. Gegebenfalls werden noch geringe Mengen W. zugegeben. Nach dem Trocknen bei Raumtemp. oder warmer Luft muß der Fugenmörtel, bevor er endgültig hohen Tempp. ausgesetzt wird, noch auf unterhalb der Schmelzbadtemp. liegende Tempp. erhitzt werden. (**A. P. 2 429 872** vom 10/6. 1943, ausg. 28/10. 1947.) BEWERSDORF. 6227

Carborundum Co., übert. von: **Henry N. Baumann jr.** und **Raymond C. Benner**, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Schleifmaterial* aus geschmolzenem Al_2O_3 unter Beifügung von Ni-, Co- oder Mn-Oxyden. Geringe Mengen (Gesamtbetrag im Endprod. 0,25—15%) eines oder mehrere der Oxyde werden vor dem Schmelzen zu kryst. α-Al_2O_3 mit aluminiumhaltigem Roherz vermischt. Während des Schmelzprozesses im elektr. Schmelzofen verbinden sich die Oxyde mit einigen Al_2O_3-Teilchen unter Bldg. von Aluminaten, die die kryst. Eigg. eines Spinells aufweisen. Nach dem Schmelzverf. wird die Schmelzmasse im Ofen abgekühlt. Es lagern dann künstliche Spinellteilchen inmitten der α-Al_2O_3-Krystalle als Zwischenbestandteile u. füllen die Zwischenräume. in einigen Fällen findet auch eine Vereinigung mit den α-Al_2O_3-Teilchen statt. Die erhaltene Schmelzmasse wird dann zu Körnern zerkleinert. Will man Körner von deutlicher u. charakterist. Mikrostruktur erhalten, in denen kleine Krystalle von α-Al_2O_3 mit künstlichem Spinell ineinandergreifen, so gießt man die weiße Schmelzmasse aus dem Schmelzofen in eine Form u. formt einen Barren von dünnem Querschnitt. Infolge der hierbei einsetzenden schnelleren Abkühlung der Schmelzmasse werden so wesentlich kleinere Krystalle erhalten. Die Spinellkrystalle sollen einen Durchmesser aufweisen, der etwa $^1/_2$ — $^1/_8$ des Durchmessers des Schleifkornes beträgt. Die so erhaltenen Schleifkörner finden u. a. für Schleifscheiben Verwendung, wobei zu ihrer Befestigung auf der Schleifscheibe die üblichen Bindemittel, z. B. Porzellan, Harz, Gummi, Glas, in Gebrauch sind. (**A. P. 2 424 645** vom 13/7. 1943, ausg. 29/7. 1947.) BEWERSDORF. 6239

VII. Agrikulturchemie. Schädlingsbekämpfung.

W. G. Alexandrow, *Geeignete und ungeeignete Phosphorite auf Grauerdeböden. Phosphorite* aus dem Kopet-Dagh-Gebirge werden von Pflanzen der turkmen. Carbonat-Grauerdeböden aufgenommen, während der Jegorjew-Phosphorit ohne industrielle Verarbeitung nicht als Düngemittel verwendbar ist. (Доклады Всесоюзной Академии Сельскохозяйственных Наук имени В. И. Ленина [Proc. Lenin Acad. agric. Sci. USSR] **12**. Nr. 4. 21—25. 1947. Kuibyschew, Landwirtschaftl. Inst.) v. PEZOLD. 6282

M. Lenglen, *Komposte und zusammengesetzte Dünger*. Unter Komposten versteht man Gemische der verschiedensten landwirtschaftlichen, gärtner. oder industriellen organ. Abfälle, welche zwecks leichterer Aufnahme durch die Pflanzen einer Fermentation unterworfen wurden. Mineral. Düngemittel dürfen nur in solcher Menge zugesetzt sein, wie es zur richtigen Vergärung notwendig ist, nämlich je Tonne Kompost 3—5 kg Ammoniak- oder Harnstoff-N, 3—5 kg P_2O_5, 3—5 kg K_2O. Allg. gliedert man die Komposte in Humuskomposte u. einfache Komposte. Erstere sollen 50—60(%) organ. Substanz u. mindestens 1,5 organ. N bzw. höchstens 3 N, davon $^2/_3$ organ. Ursprungs, enthalten. Einfache Komposte enthalten wenigstens 30 organ. Substanz u. 1—3 tier. oder vegetabil. N. Bei beiden Kategorien darf der N-Geh. den an P_2O_5 u. K_2O nicht übersteigen. (C. R. hebd. Séances Acad. Agric. France **1947**. 727—34.) GRIMME. 6294

N. I. Bolotina, *Der Humus- und Stickstoffvorrat in den Hauptbodentypen der UdSSR.* Vf. berichtet über den Humus- u. N-Geh. der Hauptbodentypen in der UdSSR bis zu einer Tiefe von 1 m. Die Änderung dieser Gehh. in vertikaler Richtung ergibt eine für die einzelnen Bodentypen charakterist. Linie. Auch das Verhältnis C:N ist kennzeichnend für jede Bodentype. (Почвоведение [Pedology] **1947.** 277—86. Mai. Moskau, Bodeninst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) LEUTWEIN. 6300

C. L. W. Swanson, *Die Arbeit des Bodenuntersuchungsdienstes in Japan.* Ausführlicher Bericht über die laufenden u. geplanten Arbeiten. Außerdem werden einige für Japan zu berücksichtigende bodenkundliche Verhältnisse erläutert. Die wertvollsten Böden sind alluvialer Entstehung. Viele wertvolle Böden sind auf vulkan. Aschen entstanden. Zum Schluß folgt eine etwas eingehendere Beschreibung über Podsolböden, die darauf wachsenden Früchte, Wälder u. Düngung. (Science [New York] **106.** 256—58. 19/9. 1947. New Haven, Conn., Connecticut Agricultural Exp. Stat., Dep. of Soils.) RÖSING. 6300

N. I. Basilewitsch, *Beiträge zur Frage der Bildung von Salzböden.* Bei der Solodierung werden die Elemente aus dem Oberprofil mit verschied. Geschwindigkeit ausgewaschen u. in einiger Tiefe fixiert. An der Bldg. der Illuvialhorizonte sind R_2O_3, SiO_2, MgO, MnO u. Humus beteiligt. Die Koll.-Bldg. in den Illuvialhorizonten der solodierenden Solonetzböden kann auch in situ durch Dispergierung des Feinstaubes u. der vorkoll. Fraktion erfolgen. Die Anhäufung der amorphen Kieselsäure im oberen Profil ist kein zuverlässiges Unterscheidungsmerkmal der solodierten Böden. Sie ist allen hydromorphen Böden gemeinsam. Die Wrkg. der bas. capillaren Häutchenlsgg. auf solodierendem Solonetz u. Solodboden zeigt sich in der Bldg. eines Profils mit oberen Solonetz u. unterem Solontschak u. in der Anreicherung der Solonetzunterschichten mit leichtlösl. u. beweglichen Verbindungen. Der Solodierungsgrad hängt mehr von der Einwirkungsdauer der schwach mineralisierten Lsgg. als von dem vorhergehenden Solonetzcharakter des Bodens ab. Die Evolution des salinierten Bodenkomplexes kann durch Versteppung, sek. Salinisation u. Solodierung erfolgen. Bei gehobenem Grundwasserspiegel tritt Regradation ein. Bei verzögertem Prozeß u. hohem Grundwasser erfolgt lange wiederholte Einw. schwachmineralisierter Sodalsgg. u. Solodierung. (Почвоведение [Pedology] **1947.** 227—39.) LEBTAG. 6300

Simonne Caillère, René Bétrémieux und **Stéphane Hénin,** *Untersuchungen der Tone einiger tropischer Böden.* Es werden die Ergebnisse der mineralog. Unters. von 10 Bodenproben aus Äquatorialafrika mitgeteilt, die, abgesehen von einer Probe Halloysit, überwiegend aus Kaolinit bestehen. Ihre therm. Abbaukurven sind durch einen exothermen Übergang zwischen 800 u. 900° u. durch einen, bei den wenig fruchtbaren Böden auffallend schwach ausgeprägten, endothermen Knick gekennzeichnet. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 225. 818—20. 3/11. 1947.) HENTSCHEL. 6300

W. P. Koslow, *Das Problem der Erosionsfestigkeit von Böden.* I. Mitt. *Die Rollen der Austauschkationen Ca und Na bei der Bildung einer wasserbeständigen Bodenstruktur.* Im Rahmen einer größeren Arbeit zur Erosionsfrage wird an Hand einiger Profile u. einzelner Proben die Ausschwemmungsbeständigkeit verschied. Bodenstrukturtypen untersucht. Es werden bes. Siebanalysen der Korngrößen 1—0,1 mm gegeben. Die Bedeutung der koll. Anteile in Böden wird diskutiert. (Почвоведение [Pedology] **1947.** 418—23. Juli. Bodeninst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) LEUTWEIN. 6302

I. N. Antipow-Karatajew, *Über Erfolge und Aufgaben der Chemie der Böden in der UdSSR im Zusammenhang mit der Dreißigjahrfeier des Sowjetstaats.* Kurze Erläuterung der umfassenden Forschungstätigkeit auf allen mit der Bodenchemie zusammenhängenden Gebieten. (Почвоведение [Pedology] **1947.** 600—06. Okt. Akad. der Wiss. der UdSSR., Dokutschajew-Inst. für Bodenkunde.) FÖRSTER. 6304

L. Gisiger und **F. v. Grünigen,** *Untersuchung von Bodenproben.* Untersucht wurden 2922 Bodenproben, hiervon zeigten 1,3(%) $p_H < 4{,}6$; 5,7:4,7—5,2, 10,5:5,3 — 5,8; 23,5:5,9 — 6,4; 13,5:6,5 — 6,7; 16,2:6,8 — 7,2; 21,7:7,3 — 7,6; 5,4 : 7,7 — 7,9; 0,2 > 7,9. Nahezu $^3/_4$ aller Proben zeigten nach der Meth. DIRKS u. SCHAFFER ausgesprochenes P_2O_5- u. K_2O-Bedürfnis, 17,5% waren ausgesprochen, 23,5% schwach CaO-bedürftig. 13 Proben erwiesen sich als zementgefährlich. (Landwirtsch. Jb. Schweiz **61.** 910—12. 1947. Liebefeld-Bern, Eidg. agrikulturchem. Anst.) GRIMME. 6304

W. A. Kowda, *Der Prozeß rezenter Salzanreicherung (Halogenese) im Boden und im Wasser.* Der Prozeß rezenter Halogenese setzt sich immer aus folgenden Teilprozessen zusammen: Salzanreicherung im Grundwasser, im Bodenwasser u. in der festen Bodenphase. Mechanismus u. Chemismus dieser Teilprozesse sind verschieden. Vf. beschreibt

alle Teilprozesse u. zeigt, wie sich die im Grundwasser vorhandenen Verbb. entsprechend ihrer Löslichkeit vom Raumrelief u. Bodenprofil in Abhängigkeit von der Art der Bodenschichten — zu denen auch das Grundwasser zu zählen ist — unterscheiden. (Почвоведение [Pedology] **1947**. 675—79. Nov. Dokutschajew-Bodeninst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) Leutwein. 6304

Je. I. Parfenowa, *Sekundärer Quarz im Bleichhorizont.* Im Labor. wurden Bodenproben aus dem Bleichhorizont eines stark podsolierten schweren Lehmbodens einer mineralog. Unters. unterzogen. Die mineralog. Analyse beschränkte sich nur auf die Bldg. von sek. Quarz, der unmittelbar aus der molekularen Lsg. ausgeschieden wurde, d. h. ohne die Vorstadien der amorphen u. anderen polymorphen Arten von SiO_2. Dieser Quarz wurde in einer Form entdeckt, die für den tiefthermalen Quarz charakterist. ist (starke Entw. des Prismas). Ein flacher Krystall hatte 0,113 mm Länge u. 0,036 mm Breite. Allerdings ist die Erhaltung derartiger Plättchen in der klast. M. nur selten gut. Meist fanden sich im Bleichhorizont zahlreiche flache Quarzbruchstücke, bei denen nicht selten Teile des prismat. u. trigonalen idiomorphen Umrisses erhalten waren. Es ergab sich, daß im Bleichhorizont außer der SiO_2 echter Phytolitarien auch SiO_2 vorhanden ist, die in amorphem Stadium aus der Lsg. ausfällt. Daneben bildet sich jedoch unmittelbar aus der Lsg. auch sek. Quarz. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] **58**. 1759—60. 11/12. 1947. Inst. für Bodenkunde der Akad. der Wiss. der UdSSR, Labor. für Bodenmineralogie.) Pinkow. 6304

J. S. Papadakis, *Versuche über die Immobilisierung von mineralischem Phosphordünger.* Untersucht wurde der Einfl. von Mikroorganismen u. der Auftragszeit auf die Verfügbarkeit von Phosphat. In W. gelöst u. von Stroh absorbiert, erhöhte Phosphat den Weizenertrag weniger als bei direkter Zugabe zu dem Boden. Hatte das Stroh noch Ammoniumsulfat absorbiert, dann war die Wirksamkeit noch geringer. Phosphatdüngung vor der Aussaat war um so wirksamer, je näher das Datum des Auftrags dem der Aussaat lag. Im Vgl. zu vorherigem Brachliegen wurde die Phosphatwrkg. vermindert durch vorherige Weizensaat u. weniger durch vorhergehenden Leguminosenanbau. Zugabe von Glucose u. Gründünger verminderte die Wrkg. größerer, aber nicht die kleinerer Phosphatgaben. Danach dürften Mikroorganismen u. Ernterückstände bei der Immobilisierung von mineral. P-Dünger eine wichtige Rolle spielen. (Soil Sci. **64**. 365—69. Nov. 1947. Saloniki, Griechenland, Inst. für Pflanzenzüchtung.) Scheifele. 6304

A. P. Birjukowa, *Über die Entstehung starker Gipsansammlung im Boden.* Die vom Vf. im freien Felde u. Labor. durchgeführten Unterss. haben ergeben, daß massenhafte *Gips*ablagerung infolge des Aufsteigens von im Grundwasser gelöstem Gips bis in eine Schicht niedrigerer Feuchtigkeit entstehen kann. An der oberen Grenze, bis zu der die Bodencapillaren das Grundwasser hochsaugen können, scheidet sich Gips aus. (Почвоведение [Pedology] **1947**. 669—74. Nov.) Leutwein. 6304

Jean Hébert und **Pierre Boischot.** *Bindung von Arsen im Boden.* Von dem durch Anwendung von arsenhaltigen Schädlingsbekämpfungsmitteln in den Boden gelangten As werden in koll. Tonböden 25% sehr schnell adsorbiert, wenn es sich um lösl. As-Verbb. in Mengen von höchstens 10 mg/l handelt, der Rest nur sehr langsam. Bei Einbringen größerer Mengen besteht Gefahr des Eindringens in das Grundwasser. Schwerlösl. As-Verbb. wie Ca- u. Pb-Arsenat können in schwach tonhaltigen Böden infolge ihrer geringen Adsorptionsfähigkeit ebenfalls ins Grundwasser gelangen. Ca-haltige Tone adsorbieren im Bereich der üblichen Boden-p_H-Werte stärker als K-haltige Tone. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **225**. 1179—81. 10/12. 1947.) Kalix. 6304

Ss. Ssidorow, *Die Frage der organischen Bodenrückstände.* Die vieljährigen Kräuter spielen in der Gesamtbilanz der organ. Rückstände im Boden eine ausschlaggebende Rolle. In einem 10 jährigen Kreislauf treten im Boden bis zu 450 Ztr./ha verweste organ. Rückstände, berechnet auf eine 40 cm hohe Schicht, auf. Die organ. Rückstände erhalten das N-Gleichgewicht des Bodens, jedoch überwiegt der Abgang den Zugang aus der Zers. der organ. Masse. In bestimmten Gegenden liefert die Zers. jährlich 54% der gesamten N-Zufuhr. Das Einbringen von Asche in den Boden beschleunigt anfangs die Zerlegung, späterhin verschwindet die Wirkung. In Abhängigkeit vom Feuchtigkeitsgrad ändert sich auch der Geh. an wasserlösl. Nährstoffen, Nitrat- u. Ammoniak-N u. P_2O_5. Der Nitratgeh. erhöht sich in Ggw. von organ. Rückständen auf das 4 fache. Der NH_3-N sinkt gegen Ende der Zerlegung der Rückstände, wobei er um so geringer wird, je größer die Feuchtigkeit ist. Der P_2O_5-Geh. sinkt mit der Zerlegung der Rückstände. (Почвоведение [Pedology] **1947**. 730—35. Dez. Krasnodar, Allunions wiss. Forschungsinst. für Soja u. Ricinusstauden.) Förster. 6304

Thorvald Smith Brun, *Die Bindung von Kupfer im Humus. Methodische Untersuchungen.* Zur Best. von Cu als Spurenelement in Humusböden wurde ein Extraktionsverf. mit einer durch Zugabe von Essigsäure auf den p_H-Wert der Bodenprobe eingestellten 0,05 mol. KCN-Lsg. entwickelt. Zwischen absorbiertem u. extrahiertem Cu besteht eine lineare Beziehung. Das gebundene Cu kann nicht ohne chem. Zers. der Bodenbestandteile entfernt werden u. wird durch Extrapolation ermittelt. Die Differenz zwischen Gesamt-Cu u. gebundenem Cu ist das extrahierbare oder mobilisierbare Cu. — Eine 0,0034 mol. Lsg. von *Chinaldinsäure-6-sulfonsäure* (= Chinolin-2-carbonsäure-6-sulfonsäure), deren Synth. aus Sulfanilsäure mitgeteilt wird, eignet sich zur partiellen Extraktion von Cu aus Humusböden bei p_H 3,5 u. 6. (Bergens Museums Arbok 1945. Naturvit. Rekke Nr. 6. 3—21. Sep. Sunnfjord Statens Forsøksgård.)
Carls. 6304

A. W. Ssokolow, *Die Bodendecke und die Geographie der Wirksamkeit von Düngemitteln.* Die Wirksamkeit der Dünger richtet sich nach der Versorgung der Bodentypen mit aufnehmbaren Nährstoffen. In einer Bodenzone nimmt die Düngerwirksamkeit von West nach Ost infolge der Feuchtigkeitsabnahme ab. Die Volldüngung ist von den Bodenverhältnissen weniger abhängig als die einzelnen Gaben. Die Stallmistgaben bestätigen die geograph. Gesetzmäßigkeiten der Mineraldüngung. Die einzelnen Bodentypen sind durch die verschied. Versorgung mit aufnehmbarem N, P u. K gekennzeichnet. (Почвоведение [Pedology] **1947.** 16—26. Moskau, Bodeninst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.)
Lebtag. 6304

W. M. Klytschnikow, *Der Einfluß der Bearbeitung und Düngung auf die Austauschfähigkeit podsolischer Böden.* Das Austauschvermögen podsol. Böden erhöht sich stark bei Einführung organ. Dünger, bes. von Torf, sowie unter Einw. der Lupinenkultur, u. wenig bei Zufuhr von Kalk u. anderen Mineraldüngern. Bearbeitung der Böden ohne Dünger führt zur Erniedrigung der Austauschfähigkeit. (Почвоведение [Pedology] **1947.** 736—40. Dez. Moskau, Allunions wissenschaftl. Forschungsinst. für Düngung, Agrotechnik u. Bodenkunde.)
Förster. 6304

P. M. Nowikow, *Über die Ausnutzung der Kohlensäure in der Landwirtschaft.* Auf kastanienfarbigem Boden zu Weizen wird die Wrkg. von gasförmigem u. wss. CO_2 u. $CaCO_3$ durch Best. von CO_2, p_H, Gesamtalkalität u. beweglichem P u. K bestimmt. Der CO_2-Geh. der Bodenluft steigt nach der Begasung u. Berieselung mit CO_2 auf das 2—3 fache. Der 150—200%ig. CO_2-Geh. sogar 1 Monat nach der Begasung ist ursächlich ungeklärt. Gasförmiges u. wss. CO_2 setzen in der Ackerkrume das p_H von 7,5 auf 6,5 herab. Die Gesamtalkalität wird durch $NaHCO_3$ verdreifacht u. bleibt lange Zeit erhöht. Durch CO_2 wird die Menge des beweglichen P u. K stark verändert, so daß die Bedürftigkeit stark verringert wird. Der begaste Weizen war dunkler gefärbt u. war etwas größer als der übrige. Der Erntertrag wurde nicht bestimmt, vergleichende Kornanalysen u. Bodenunterss. des Versuchsfeldes wurden nicht durchgeführt. (Почвоведение [Pedology] **1947.** 55—57. Moskau, Boden-Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.)
Lebtag. 6304

M. G. Zeitlin, *Sommerliche Düngung von Weinbergen.* Erörterung der Düngungsmethoden für Weinberge. (Виноделие и Виноградарство СССР [Weingewinn. u. Rebenzucht] **7.** Nr. 8. 29—31. Aug. 1947. Usbekistan, Inst. für Weinbau.)
Ecke. 6304

W. H. MacIntire, S. H. Winterberg, L. B. Clements und **H. W. Dunham,** *Die Einflüsse von Calciumfluoridgaben auf Pflanzenwachstum, Fluor- und Phosphoraufnahme und Boden-p_H.* Sudangras, Alfalfa u. a. wurden in Boden- u. Topfkulturen mit gepulvertem Flußspat u. gefälltem CaF_2 u. zur Kontrolle mit Kalkstein u. Ca-Silicat-Schlacke versetzt. Resultate: Zusätzliches Calciumfluorid war ohne erkennbaren schädlichen Einfl. auf die Keimung, förderte nicht das Pflanzenwachstum u. bildete keine geeignete Ca-Quelle; als Düngemittelkomponente dürfte es keinen schädlichen Einfl. auf Wachstum u. Zusammensetzung der Pflanzen ausüben. (Soil Sci. **63.** 195—207. März 1947. Univ. Tennessee Agric. Exp. Stat.)
Scheifele. 6304

D. M. Nowogrudski, *Mikrobiologische Prozesse in den Böden der Halbwüsten.* III. Mitt. *Arten der Bodenfeuchtigkeit und die Nitrifikation.* Die Bakterientätigkeit im Boden ist an die Ggw. von Wasserhäutchen gebunden. An sandigem, kastanienfarbigem Boden wird gezeigt, daß bei Ggw. von nur hygroskop. Feuchtigkeit die Nitrifizierung ausbleibt. Sie beginnt bei 1,5 facher, wird sehr energ. bei der doppelten maximalen Hygroskopizität u. erreicht das Maximum bei der maximalen mol. Wasserkapazität. Selbst bei Ggw. großer NH_4-Salz-Mengen steigt sie nach Erreichung der oberen Grenze des Häutchenwassers nicht mehr, vermutlich infolge der einsetzenden Denitrifizierung

u. der ungünstigen Luftbedingungen. (Почвоведение [Pedology] **1947**. 27—31. Karaganda, Landw. Versuchsstat., Labor. für Pflanzenphysiol. u. Mikrobiol.)
Lebtag. 6306

E. J. Hewitt, *Erörterung der Faktoren der Bodenacidität:* III. Mitt. *Relative Wirkungen von Aluminium- und Mangangiftigkeit auf Feld- und Handelsgartenpflanzen.* Bericht über Sandkulturverss. mit Zuckerrüben, Blumenkohl, Krauskohl, Gerste, Hafer u. Kartoffeln. Hierbei zeigte sich, daß Zuckerrüben u. Gerste ausgesprochen Al-empfindlich sind, Hafer dagegen weniger. Kohlarten u. Kartoffeln sind gegen Al-Sulfat ziemlich unempfindlich. Al-Schäden zeigen sich an durch Wurzeldrehungen, während die Blattschädigungen den P-Mangelerscheinungen ähneln. Die Schäden ließen sich bei Getreide durch Beigabe von 0,1% $CaCO_3$ stark verringern, lösl. Ca-Salze zeigten diese Wrkg. nicht. — Die Mn-Schädigungen zeigten sich vor allem bei Kohlarten, weniger bei Gerste, Kartoffeln u. Hafer; Zuckerrüben sind ausgesprochen unempfindlich. Die Erscheinungen der Mn-Giftigkeit ähneln den Fe-Mangelschäden. Die Mn-Schäden lassen sich durch Beidüngung von lösl. Ca-Salzen weitgehend beheben, $CaCO_3$ war dagegen so gut wie ohne Wirkung. (Vgl. auch C. **1947**. Erg.-Bd. 376.) (Annu. Rep. agric. horticult. Res. Stat., Long Ashton Bristol **1947**. 82—96.)
Grimme. 6308

L. A. Pinck und **F. E. Allison**, *Die Häufigkeit der Stickstoffgabe in ihrem Einfluß auf Gewicht und Stickstoffgehalt der Wurzeln von Sudangras.* Gewächshausverss. zur Best. des Einfl. der Häufigkeit der N-Gaben auf %-Geh. an Wurzeln u. Gesamt-N. in den Wurzeln von Sudangras in verschied. Reifungsstadien. Resultate: Die Wurzeln machten etwa $^1/_3$ des Gesamtgewichtes aus ohne Rücksicht auf Reifegrad. Mit zunehmendem Reifegrad nahm der %-Satz an N in den Wurzeln zu, u. zwar betrug er 28, 32 u. 37% für junges, mittleres u. reifes Sudangras. N-Zugaben verursachten beträchtlichen Rückgang von Trockengewicht u. N in den Wurzeln; kleine N-Gaben wirkten bei jungen Pflanzen etwas stärker als bei alten. Es fand sich bei reifen Pflanzen nur ca. $^2/_3$ des zugesetzten Harnstoff-N in den Spitzen u. Wurzeln. (J. Amer. Soc. Agronom. **39**. 634—37. Juli 1947. Beltsville, Md., Agric. Res. Administr. Bur. Plant Ind.)
Scheifele. 6308

Paul C. Marth, Vivian K. Toole und **Eben H. Toole**, *Einfluß von 2.4-D-Spritzaufträgen auf Keimung und Wachstum von Timotheusgras.* Vorläufige Verss. über den Einfl. von *2.4-Dichlorphenoxyessigsäure* (2.4-D) u. dessen Amid, Ammoniumsalz, Amylester, Triäthanolaminsalz u. Morpholinsalz auf das vegetative Wachstum von Timotheusgras (I) sowie auf dessen Keimfähigkeit. Relative Wirksamkeit dieser Verbb. gegenüber verschied. Unkräutern. Resultate: I wurde im Wachstum behindert u. entwickelte blaßgelbe Blätter, doch hatte es sich nach 44 Tagen wieder erholt, u. Stengel u. Spitzen schienen nicht gelitten zu haben. (J. Amer. Soc. Agronom. **39**. 780—83. Sept. 1947. Beltsville, Md., Bur. Plant Ind., Soils, Agric. Engng.)
Scheifele. 6308

J. J. Lahr, *Die Bedeutung von Natrium für die Pflanzenernährung.* IV. Mitt. *Einfluß von Nitratdünger auf das Kationengleichgewicht in Futterrüben.* Feldverss. in den Jahren 1940 u. 1942 zeigten, daß K u. Na sich nur teilweise in Rübenpflanzen ersetzen können. Na dürfte für maximale Produktion wesentlich sein. Na-Nitrat ist dem Ca-Nitrat vorzuziehen. Kationengleichgewicht u. seine Beeinflussung durch Nitratdünger ließen sich an Dreiecksdiagrammen aufzeigen. Zusatz von NaCl zum Ca-Nitrat erwies sich CaNitrat allein überlegen, aber Chilesalpeter unterlegen. (Soil Sci. **63**. 479—86. Juni 1947. Wageningen, Holland, Agric. Coll.)
Scheifele. 6308

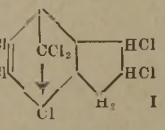
G. E. Smith und **J. B. Hester**, *Einfluß des Kalkgehalts im Boden auf die erzeugten Nahrungsmittel.* Die Wrkg. des Ca im Boden besteht weniger darin, daß es selbst von den Pflanzen stark absorbiert wird, als vielmehr in der Begünstigung der Absorption anderer Elemente durch die Pflanzen. Dadurch wird nicht nur deren Nährwert erhöht, sondern auch der des Fleisches u. der Milch der damit gefütterten Nutztiere. (Food Ind. **19**. 202. 204. Dez. 1947. Riverton, N. J., Campbell Soup Co.)
Kalix. 6308

Joan D. Bryan und **A. Pollard**, *Der Einfluß von Düngermaßnahmen auf die Zusammensetzung von schwarzen Johannisbeeren.* Bei den Düngungsverss. wurden verwendet Stalldung, Klärschlamm, Stroh-Klärschlammkompost, Stroh-Nitrokalkkompost, sowie ein anorgan. N- P-Gemisch. Je 2 lbs. der geernteten Früchte wurden fein gemahlen u. in der M. Ascorbinsäure, Zucker (als Invertzucker) u. titrierbare Säure bestimmt. Hieraus folgt, daß die höchsten Ascorbinsäurewerte sich bei geringerer N-Düngung ergeben u. daß einem hohen Zuckergeh. auch ein hoher Ascorbinsäuregeh. konform geht. (Annu. Rep. agric. horticult. Res. Stat., Long Ashton Bristol **1947**. 216—21.)
Grimme. 6308

J. E. McMurtrey jr., *Einfluß von Magnesium auf Wachstum und Zusammensetzung von Tabak.* Mg-Mangel bei Tabak verursacht Verlust der grünen Farbe in den unteren Blättern der Pflanze, beginnend an der Blattspitze u. nach innen zwischen den Adern fortschreitend, u. zwar in jedem Wachstumsstadium der Pflanze. Blätter mit ca. 0,15% Mg zeigten die Mangelmerkmale, solche mit 0,25% Mg waren gewöhnlich von diesen Symptomen frei. Hoher Aschegeh. ist mit Mg-Mangel verbunden. Mg-Mangel zeigt sich am stärksten auf leichten Sandböden nach Perioden starken Niederschlags. Darreichung von 12 lbs. verfügbarem Mg genügt, um den Mg-Mangel auszugleichen. (Soil Sci. 63. 59—67. Jan. 1947. U. S. Dep. of Agric.) SCHEIFELE. 6308

Georges Truffaut und **I. Pastac**, *Zersetzung von Kartoffelkraut.* Durch Verss. wurde festgestellt, daß NH_4-Dinitrokresylat-(2.4) bestens geeignet ist, Kartoffelkraut so weitgehend zu zersetzen, daß es den Rodevorgang durch Maschinen nicht stört. Bester Erfolg bei einer Gabe von 1500 Liter/ha einer Lsg. von 0,4—0,6% Kresylat + 1—1,5% NH_4NO_3. (C. R. hebd. Séances Acad. Agric. France 33. 626—28. 1947.) GRIMME. 6312

S. H. Bennet und **H. Martin**, *Qualitative Prüfung von insekticiden Eigenschaften. Fortschrittsbericht 1947.* Die Prüfungen erstreckten sich auf chlorierte KW-stoffe [Hexachlorcyclohexan, ein Chlorcamphen ($C_{10}H_{10}Cl_8$) = Toxaphen u. ein Chlordicyclopentadien ($C_{10}H_6Cl_8$) = Octaklor bzw. Chlordan oder Velsicol 1068 der Formel I], auf Hexaäthyltetraphosphat u. Diäthyl-p-nitrophenylth ophosphat [$pNO_2 \cdot C_6H_4O \cdot PS(OC_2H_5)_2$] als Fraß- u. Kontaktgifte. Als Versuchstiere dienten Larven von Mamestra brassicae u. Calandra granaria. Es zeigte sich, daß vor allem das γ-Isomere des Hexachlorcyclohexans ein sicheres Fraßg ft gegen M. brassicae ist. Die chlorierten Dicyclopentadiene u. Terpene erreichten bei dem gleichen Schädling nicht die ausgezeichnete Wrkg. des DDT, während p-Nitrophenyldiäthylthiophosphat ein äußerst wirksames Fraßgift darstellt. 3 Muster Hexaäthyltetraphosphat bewährten sich als Kontaktgifte. — Vorverss. über die Wrkg. von Gießungen der Pflanzen mit verd. wss. Lsgg. von Bis-(β-fluoräthoxy)-methan zeigten geringere Wrkg. als Na-Selenat. (Annu. Rep. agric. horticult. Res. Stat., Long Ashton Bristol 1947. 147—56.) GRIMME. 6312



I

J. Guilhon, *Einwirkung von Thiodiphenylamin auf einige Hymenopteren.* Es ist bekannt, daß die Insekticide DDT, HCH u. SPCH schädliche Wrkg. auf Bienen u. andere Hymenopteren ausüben, worauf bei deren Anwendung Rücksicht genommen werden muß. Vf. stellte bei umfassenden Verss. fest, daß die Verwendung von Thiodiphenylaminprodd., welche den anderen Insekticiden in der Wrkg. nicht nachstehen, sich bei weitem nicht so schädlich auf Bienen u. dgl. auswirken kann, infolge der höheren Flüchtigkeit u. leichteren Zersetzlichkeit des Präparates. (C. R. hebd. Séances Acad. Agric. France 33. 638—40. 1947.) GRIMME. 6312

Richard Kuhn und **Adeline Gauhe**, *Über die Bedeutung des Demissins für die Resistenz von Solanum demissum gegen die Larven des Kartoffelkäfers.* Der Geh. von 0,4 bis 0,5% *Demissin* (I) schützt die Blätter von *Solanum demissum* gegen die Larven des Kartoffelkäfers. Bestreicht man die Blätter der anfälligen Kulturkartoffel *S. tuberosum* mit einer entsprechend konz. Gelatinelsg. von I oder läßt man eine wss. Lsg. von I-Chlorhydrat in die evakuierten Blätter einsaugen, so werden sie resistent. I ist spezif., *Solanin* (II), das in *S. tuberosum* zu etwa 0,01% enthalten ist, übt auch bei 1,3% keine Schutzwrkg. aus. I ist ein Alkaloidglykosid, das bei der Hydrolyse durch Säure 1 Mol. *cis-Dihydrosolanidin*, 2 Moll. *Glucose*, 1 Mol. *Galaktose* u. 1 Mol. *Xylose* liefert. II ergibt 1 Mol. *Solanidin*, 1 Mol. *Glucose*, 1 Mol. *Galaktose*, 1 Mol. *Rhamnose*. (Z. Naturforsch. 2b. 407—09. Nov./Dez. 1947. Heidelberg, KWI für med. Forschung, Inst. für Chem.) ERXLEBEN. 6312

P. Frezal und **Ch. Griessinger**, *Über die Wirkung von DDT- und SPC-Behandlungen auf Bienen.* Vergleichende Verss. zeigten, daß DDT u. SPC überhaupt keine abstoßende Wrkg. auf Bienen ausüben, während die insekticide Wrkg. unter den gewählten Versuchsbedingungen vernachlässigt werden kann, wobei jedoch DDT etwas schädlicher wirkte als SPC. (C. R. hebd. Séances Acad. Agric. France 33. 656—60. 1947.) GRIMME. 6312

P. Lorenza Lombardi, *Wirkung von DDT bei der Zucht von Seidenraupen.* DDT erwies sich in Lsg. mit Petroleum bzw. Xylol schädlich bei der Aufzucht der Seidenraupen im Larvenstadium, dagegen so gut wie unschädlich im Eistadium u. bei der ausgewachsenen Seidenraupe. Je nach den Umständen (Temp., Umweltfaktoren, Belüftung u. Luftfeuchtigkeit) kann die Giftigkeit nach dem Spritzen bis zu 30 Tagen andauern. Ganz allg. wird vorgeschrieben, die Schädlingsbekämpfung mit DDT mindestens 1 Monat vor dem Schlüpfen der Raupen aus dem Ei vorzunehmen. (Ann.

Speriment. agrar. [N. S.] **1**. 359—68. 1947. Ascoli Piceno, Staz. sperim. Gelsicolt e Bacchicolt.) Grimme. 6312

W. B. Adam, W. M. Dowson und **R. W. Marsh**, *Wirkung von organischen Spritzmittelrückständen auf Konserven aus schwarzen Johannisbeeren.* Zur Bekämpfung des größten Schädlings, des Pilzes Pseudopeziza ribis, finden Spritzungen mit Präpp. von Ferridimethyldithiocarbamat 2—3 Wochen vor der Beerenernte statt. Die auf den geernteten Beeren verbleibenden Spritzrückstände lassen sich leicht bis auf zu vernachlässigende Spuren entfernen, indem die Beeren vor der Verarbeitung mit W. kurz erhitzt werden. (Annu. Rep. agric. horticult. Res. Stat., Long Ashton Bristol **1947**. 163—64.) — Annu. Rep. Fruit. Vegetable Preservat. Res. Stat,, campden, Glos. **1947**. 19—24.) Grimme. 6312

C. J. Schollenberger, *Titrationsmethode zur Bestimmung der wirksamen Bodenneutralisierungskraft von Hochofenschlacken.* Zur Ausführung der Best. gibt man 1,667 g Feinmehl (100 Maschen) in einen 250 cm^3-Weithalsmeßkolben u. verteilt in 25—50 cm^3 Wasser. Dann läßt man ohne zu mischen 75 cm^3 nHCl einlaufen, führt ein Reagensglas mit 5 cm^3 nNaOH ein u. verschließt mit durchbohrtem Gummistopfen, durch dessen Bohrung eine 50 cm^3-Pipette in die Lauge führt. Vorsichtig umschwenken bis zur Lsg. in der Kälte, erhitzen u. 5 Min. kochen, dann bei gelöstem Stopfen erkalten lassen. Reagensglas herausnehmen, außen abspülen. Laugenlsg. nach Versetzen mit 2 cm^3 H_2O_2 (30%) mit der Pipette mischen, letztere herausnehmen u. abspülen. Schütteln bis zur Beendigung der Oxydation von absorbiertem S. Alkal. Lsg. in den abgekühlten Kolben spülen. Titrieren mit nNaOH ohne Indicator bis zum Verschwinden der gelben Eisenfarbe (ca. 35 cm^3). Die Fl. wird gelatinös. Weiter titrieren in kleinen Portionen unter Verwendung von Methylorangepapier als Tüpfelindicator. Nach jedem Zusatz kräftig schütteln. Sobald das Indicatorpapier gelb wird, wird durch Schnellfilterpapier filtriert nach Auffüllen auf 250cm^3; zu 200cm^3, durch Kochen CO_2-frei gemachtem Filtrat gibt man 1—2 g $BaSO_4$ u. titriert gegen Phenolphthalein zu Ende. (J. Assoc. off. agric.Chemists **30**. 117—24. 15/2. 1947. Wooster, O., Agric. Exp. Station.) Grimme. 6322

A. Quispel, *Messung der Oxydations–Reduktions-Potentiale normaler und überschwemmter Böden.* Die Best. des Redoxpotentials soll nicht an Bodensuspensionen, sondern am Boden selbst in situ erfolgen. Elektroden aus platiniertem Pt geben bessere Resultate als solche aus glänzendem Pt, bes. in gut durchlüfteten Böden. Die Redoxpotentiale der letzteren sind prim. durch O bestimmt, so daß das an der Elektrode gemessene Potential niedriger als das tatsächliche Potential des Bodens ist. In stärker red. Böden geben Pt-Elektroden zuverlässigere Werte, da die Konz. der lösl. reversiblen Redoxsysteme erhöht ist. Beschrieben werden ein Gerät zur Probenahme von Böden in ungestörtem Zustande (Abb.) sowie eine Meth. zur Best. des Redoxpotentials von Böden in situ. Das Redox-Niveau überschwemmter Böden ist hauptsächlich von deren Belüftung (Wasserniveau, Wassergeh., Bodenstruktur) abhängig, obgleich die Konz. der reduzierenden Stoffe ebenfalls sehr wichtig ist. Wird das Redoxpotential in situ ermittelt, so läßt sich der aerobe oder anaerobe Charakter des Bodens durch Potentialwerte definieren. In den untersuchten Böden schwankten die Potentiale zwischen r_H 40 u. r_H 7. (Soil Sci. **63**. 265—75. April 1947. Kampen, Holland, Zuidersee Reclamation Works.) Scheifele. 6324

Leo C. Antles, Wenatchee, Wash., V. St. A., *Frischhalten von Blütenpollen*, wobei gleichzeitig eine Verdünnung der M. eintritt, durch Mischen mit Lycopodium clavatum. Das Mittel ist geruch- u. geschmacklos, absorbiert nicht, gibt Feuchtigkeit nicht ab u. hat in Form u. Größe Ähnlichkeit mit Pollen. Es hält den Blütenstaub 15—30 Tage länger lebensfähig, was für Züchtungen von Bedeutung ist. (**A. P. 2 430 659** vom 21/12. 1944, ausg. 11/11. 1947.) Schindler. 6311

Georges Truffaut und **Isaaki Pastac**, Frankreich (Seine-et-Oise), *Thermische Dispergierung organischer Stoffe.* Ein pulverförmiger, inerter Trägerstoff, wie Infusorienerde, Steatit (I), Al_2O_3, Zement, Kalk, ZnO, wird über den F. des zu dispergierenden Stoffes erhitzt u. dieser dann mit jenem einige Min. verrührt. — Z. B. erhitzt man 100 kg I auf 130°, gibt 8 kg *Hexachlorcyclohexamethylen* (*Isomeres* vom F. 113°) zu, verrührt, läßt erkalten. *Schutzmittel für Samen von Kreuzblütlern*, das mit W. angerührt u. unter Zusatz von Netzmitteln zerstäubt werden kann. — Weitere Beispiele für die Dispergierung anderer Stoffe, nämlich Insektizide, Kryptogamenbekämpfungsmittel, Wachstumsbeschleuniger oder -verzögerer Unkrautvertilgungsmittel, Düngemittel usw. wie *Diphenylchlorarsin*, *p.p-Dichlordiphenyltrichlormethylmethan*, *2.4-Dinitrophenyl, senföl*, *1.3.5-Trichlor-2.4.6-trinitrobenzol*, *Naphthyl-*, *Phenyl-*, *Indol-*, *Phenanthrenessigsäure*, *Phenylpropionsäure*, *Halogenphenoxyessigsäuren*, *Naphthoxyessigsäuren-*

8-Oxychinolin, Tetranitro-, Dibromdinitrocarbazol, Tetramethylthiuramdisulfid, Aminoazobenzol. (F. P. 929 335 vom 20/4. 1946, ausg. 24/12. 1947.) DONLE. 6313

S. A. Progil, Frankreich, *Herstellung von Kupferoxychlorid. Cuprooxyd* wird in Ggw. von *Cuprichlorid* in wss. Lsg. mit Luft oxydiert, wobei die Rk. nach folgender Gleichung verläuft: $3Cu_2O + 2CuCl_2 + 3O + H_2O = 2CuCl_2 \cdot 3CuO \cdot 3H_2O$. Das dazu benötigte Cu_2O wird elektrolyt. oder aus $CuCl_2 + NaOH$ hergestellt. Die Rk. kann bei n. Temp. ausgeführt werden u. ist dann in einigen Stdn. beendet, die Lsg. kann jedoch auch etwas erwärmt werden. Man erhält einen Nd. von Kupferoxychlorid von einer Korngröße von etwa 1 μ, der als Schädlingsbekämpfungsmittel bes. geeignet ist. Die Konzz. werden zweckmäßig so geregelt, daß eine Paste mit 50% I entsteht. (F. P. 918 582 vom 23/8. 1945, ausg. 12/2. 1947.) KALIX. 6313

* **I. R. Geigy A. G.**, *Insektenbekämpfungsmittel* stellen Verbb. vom Typus $ArCHCH_2NO_2$ dar, wobei Ar eine substituierte oder unsubstituierte Phenylgruppe bedeutet. Ein Beispiel hierfür ist *p-Cl·C$_6$H$_4$·CH(OH)CH$_2$NO$_2$*, das als gelbes Öl durch Neutralisation seines kryst. Na-Salzes mit verd. Essigsäure gewonnen wird. Das letztere erhält man aus 21 (g) p-Cl·C_6H_4·CHO u. 10 CH_3NO_2 in 120 cm³ Ae. unter 0°. Bei Behandlung von 16 des Öls u. 20 C_6H_5Cl mit 50 cm³ $H_2SO_4 \cdot H_2O$ erhält man $(p\text{-}C_6H_4Cl)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot NO_2$, Kp.$_{0,5}$ 175—180°, F. 62°. Weitere Beispiele sind: $(p\text{-}CH_3C_6H_4)_2 : CH \cdot CH_2 \cdot NO_2$, Kp.$_{0,3}$ 169—170°, $[3.4\text{-}(CH_3)_2 : C_6H_3] \cdot CH \cdot CH_2 \cdot NO_2$, Kp.$_{0,4}$ 177—179°, u. $p\text{-}C_6H_4Cl \cdot CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NO_2$, Kp.$_{0,5}$ 167°. (E. P. 589 340, ausg. 18/6. 1947.) KALIX. 6313

VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

S. A. Herres, *Überblick über die metallurgische Forschung in Japan während des Krieges.* Die metallurg. Forschung war in erster Linie auf die Ausnutzung armer Erze u. den Ersatz fehlender oder knapper Metalle u. Legierungen gerichtet. Näher besprochen werden: Verwertung As-haltiger Fe-Erze u. Verhüttung von Ti-Sanden, Herst. von reinem Fe, Baustähle, hitzebeständige u. nichtrostende Stähle, Federstähle, Werkzeugstähle, Schweißen, Leichtmetalle u. Grundlagenforschung. Bei den magnet. Legierungen werden die Legierung *„Alfer"* mit 11—13(%) Al, Rest Fe u. eine *Permalloy*legierung mit hoher Anfangspermeabilität (12 Fe, 78,5 Ni, 3,5 Cr, 2,0 Mn) bes. erwähnt. Bemerkenswerte Arbeiten auf dem Gebiete der Grundlagenforschung sind: eine neue Theorie der Martensit- u. Bainitbldg. u. Unterss. über den Einfl. der Legierungselemente auf die isotherme Umwandlung von Stahl u. über Rückbildungsvorgänge bei Ausscheidungsvorgängen. (Metal Progr. 51. 273—90. Febr. 1947.) KREIZ. 6312

John R. Lewis, *Reduktion der Genevaeisenerze.* Es wurde in einer besonderen Vorr. der Reduktionsgrad von Genevaeisenerzen durch H_2 untersucht. Die Vorr. war für die Unters. von gepulvertem Erz, Sinter u. Erzstücken in verschied. Größen geeignet. Es wird der Einfl. des Wärmedurchganges durch die Erzstücke, der Eindringgeschwindigkeit der Reduktionsgase sowie des Austritts von CO_2 u. W. sowie des mineralog. Aufbaus u. der chem. Beschaffenheit der Erze geprüft u. die Resultate werden in Zahlen u. Schaubildern mitgeteilt. Sie zeigen einen Zusammenhang zwischen Temp. u. Reduktionsgrad in Abhängigkeit vom Reduktionsmittel. (Metals Technol. 14. Nr. 4. Amer. Inst. min. metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2177. 1—15. Juni 1947. Salt Lake City, Utah, Univ.) HOCHSTEIN. 6360

S. F. Ravitz, J. W. Nicholson, C. J. Chindgren, L. C. Bauerle, F. P. Williams und **M. T. Martinson**, *Die Behandlung von vanadinhaltigen Muschelablagerungen aus Idaho-Wyoming.* Es wird die Behandlung von V-haltigen Muschelablagerungen im Südwesten von Wyoming u. Südosten von Idaho untersucht, die die größten bekannten V-Reserven in USA. darstellen. Die Muscheln von Sublette Ridge u. Dry Creek enthalten ca. 1% V_2O_5 u. 2—3% P_2O_5. Etwa 60—65% des V können durch ein Röstauslaugungsverf. gewonnen werden. Das Verf. besteht aus dem Rösten des Erzes mit Salz u. Pyrit, Auslaugung mit W. u. Ausscheidung des V als eine Verb. mit 80—90% V_2O_5 durch saure Hydrolyse des wss. Extraktes. Mehr als 90% V im Sublette-Ridge-Erz können durch ein Verf. gewonnen werden, in welchem das Erz mit einer starken H_2SO_4-Lsg. gesintert u. mit W. ausgelaugt wird. Ein Prod. mit ca. 40% V_2O_5 wird aus dem Wasserextrakt ausgefällt. Die Erze von Paris-Bloomington mit ca. 1% V_2O_5 u. 10% P_2O_5 unterscheiden sich beträchtlich in ihrem Verh. beim Röstauslaugungsverfahren. 2 Proben ergaben dabei eine V-Ausbeute von 55—70%, während eine dritte mit hohem $CaCO_3$-Geh. sich als völlig unveränderlich erwies. Der hohe P_2O_5-Geh. dieser Erze wird zum Teil zusammen mit dem V gewonnen. Zu diesem Zweck werden die Erze mit Salz geröstet, mit W. gelaugt u. der Rückstand mit H_2SO_4-Lsg. ausgelaugt. Die saure Auslaugungsfl. wird durch Verdampfung u. Oxydation konz., um V als Phospho-

vanadinsäure auszuscheiden, die nochmals mit Salz geröstet wird. (Metals Technol. **14.** Nr. 4. Amer. Inst. min. metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2178. 1—14. Juni 1947. Salt Lake City, Utah, Bur. of Mines.) HOCHSTEIN. 6360

T. H. Stayman, *Bemerkungen zu neuzeitlichen amerikanischen Hochöfen.* Beschreibung zweier neuer Hochöfen der CARNEGIE-ILLINOIS STEEL CORP., South Chicago, Ill., für ein Ausbringen von je 1500 t je Tag. Bes. werden erörtert: Schacht, Gestell, Gicht mit Zubehör, Gießhalle, Möllerlager, Mischerauskleidung, Heißwindkontrolle, Gasabzüge, Staubsäcke, Gasfeinreinigung, Schlacken, Roheisen u. Sintern. (J. Iron Steel Inst. **155.** 136—40. Jan. 1947. Thornaby-on-Tees, Head, Wrightson & Co., Ltd.) HABBEL. 6370

—, *Hochofen Nr. 1 der Margam I-Werke der Guest Keen Baldwins Iron and Steel Co., Ltd.* Kurze Beschreibung; Abmessungen, Ausrüstung, Betrieb u. Leistung des Ofens. (J. Iron Steel Inst. **155.** 289—90. Febr. 1947.) HABBEL. 6370

J. D. McCullough, *Wärmeverluste in Ofenausmauerungen.* (Blast Furnace Steel Plant **35.** 817—23. Juli 1947. Babcock & Wilcox Co.) HABBEL. 6370

D. C. Muir, *Bau und Neuzustellung von Siemens-Martin-Öfen.* Behandelt werden Aufbau, Lebensdauer u. Auswechseln der feuerfesten Werkstoffe in den verschied. Ofenteilen, der ganzbas. Ofen, die Ofenisolation u. die Umstellung der Ofenfeuerung von Generatorgas auf Kreosotpech u./oder Koksofengas. — Diskussion. (J. Iron Steel Inst. **157.** 481—91. Dez. 1947; **159.** 376—84. Aug. 1948. Consett Iron Co., Ltd.) HABBEL. 6370

R. C. Baker, *Einbau und Verwendung von Überwachungsinstrumenten bei Siemens-Martin-Öfen.* Überblick. (J. Iron Steel Inst. **157.** 81—88. Sept. 1947. John Baker and Bessemer, Ltd.) HABBEL. 6370

M. P. Newby, *Gaszüge in Siemens-Martin-Öfen.* Theoret. Darlegungen der strömungstechn. Grundlagen, Modellverss. u. Ausführungen über die eintretenden Druck- u. Geschwindigkeitsverluste. Darst. u. Beurteilung verschied. Ausführungsformen. — Diskussion. (J. Iron Steel Inst. **157.** 601—08. Dez. 1947; **159.** 376—84. Aug. 1948.) HABBEL. 6370

D. M. Tschishikow und **B. Ja. Tratzewitzkaja,** *Zementation von Metallen aus ihren Lösungen.* Der *Cu*-Geh. von 3 Lsgg., die 0,5, 1,0, 1,9 g Cu, 50 g Sn u. 10 g HCl/l enthielten, war nach 60 Min. bei 20° 0,18, 0,06 u. 0,013 g, bei 50° 0,010, 0,014, 0,0028 u. bei 75° 0,0, 0,0 u. 0,0 g. In Lsgg. mit ~0,5, ~1, ~2 g Pb, Sn u. 10 g HCl/l stellte sich in 1,5—2,5 Stdn. bei allen Tempp. ein Sn/Pb-Verhältnis von rund 2,2 ein. Aus frisch bereiteten Lsgg. mit 62 g Sn, Zn u. 10 g HCl/l verschwand bei allen Tempp. das gesamte Sn. Mehrere Tage alte, koll. Fällungen enthaltende Lsgg. mit 62 g Sn, Zn u. 10 g HCl/l enthielten bei 20, 50 u. 75° nach 1 Stde. 14,96, 9,25 u. 11,59g Sn. Die Acidität sank in allen Fällen auf ~4 g HCl/l. Lsgg. mit 376 (536) g frisch bereitetem $SnCl_2$ enthielten nach 30 Min. 4,1 (230) g u. nach 1 Stde. 0,15 (0,30) g $SnCl_2$. Eisen wird bei allen Tempp. in Ggw. von 10 g HCl/l durch Zn bei Vorliegen von 2 g $Fe^{\cdot\cdot}$/l u. weniger nicht gefällt. Bei Einw. von Zn auf Lsgg. von 10 g HCl/l waren ohne (u. in Ggw. von) $SnCl_2$ bei 20° nach 30 Min. 9,4 (6,0) g HCl u. bei 75° 0,4 (5,2) g HCl/l u. nach 60 Min. 9,0 (4,0) g HCl bzw. 0,1 (3,0) g HCl/l vorhanden. (Известия Академии Наук СССР. Отделение Технических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. techn.] **1947.** 1653—61. Dez. Baikow-Inst. für Metallurgie der Akad. der Wiss. der UdSSR.) FÖRSTER. 6380

Gabriel Joly, *Die Mechanisierung in englischen Gießereien.* Neben mechanisierten Kernmachereien, Formereien, Putzeinrichtungen, Warmbehandlungsanlagen werden das Verf. u. die Einrichtung einer Emaillieranlage beschrieben. (Fonderie **1947.** 759—69. Aug.) KRÄMER. 6382

—, *Neues Verfahren zur Herstellung von Gießformen.* Bericht über das „*C*"-Verf. der CRONING & Co., Hamburg. Gießereiformen u. -kerne werden hergestellt aus einer Sand-Kunstharz-Mischung, bestehend aus 92—94% Sand u. 6—8% Bindemittel, welches aus einem Kunstharz aus 90% Phenolharz u. 10% Hexamethylentetramin besteht. (Foundry Trade J. **83.** 289—90. 4/12. 1947.) HABBEL. 6283

Pierre Nicolas, *Isolierstoffe für Gießformen und Kerne.* Es werden die im Gießereiwesen verwendeten mineral. u. pflanzlichen Isolierstoffe, Schlichten u. Formpuder aufgeführt u. ihre Zuss. angegeben. Hauptsächlich für *Grauguß* u. *Stahlguß* wird die Anwendung, bei Schlichten auch die Herst., beschrieben. Für *Mg* werden Isolierstoffe genannt, unterteilt nach solchen, die eine Schutzatmosphäre bilden (S, Naphthalin, organ. Salze, z. B. NH_4-Oxalat) u. solchen, die auf dem fl. *Mg* eine Schutzhaut bilden, z. B. NH_4F. (Fonderie **1947.** 843—52. Okt.) KRÄMER. 6382

Thomas W. Curry, *Herstellung eines Formsandes aus Quarzsand und einem Harzbindemittel.* Mit einem nicht näher bezeichneten Lösungsm. u. W. wird ein C-reiches Harz als Überzug auf die Quarzkörner aufgebracht (480 l/t Sand) u. dann bei 150 bis 200° das Lösungsm. abgedampft u. aufgefangen. Die jetzt mit einem Harzüberzug versehenen Sandkörner werden mit Bentonit, einem Getreidebinder, einer nicht genannten Chemikalie u. W. gemischt. Allein oder mit bis zu 20% Quarzsand gemischt wird der so behandelte Sand als Formsand verwendet. Neusand, Kernsand u. die vom Gußstück abfallende Sandschale werden mit dem Harzüberzug versehen, bevor sie erstmalig bzw. wieder in den Sandumlauf eintreten. Neben einer Verbesserung der Gußoberfläche werden als Vorteile des Verf. aufgeführt: Verminderung des Wassergeh., niedrige Bentonit- u. Getreidebindergehh. sowie das Fehlen von verstaubenden Bestandteilen, die die Form gasundurchlässig machen. (Fonderie **1947**. 934—38. Dez.) KRÄMER. 6382

P. Nicolas, *Eigenschaften verschiedener französischer feuerfester Klebsande im Vergleich mit Produkten anderer Länder.* Die Unters. von Klebsanden verschied. Herkunft ergab, daß ein synthet. Material sowohl bezüglich des Widerstandes gegen therm. Beanspruchung als auch gegen Korrosion den natürlichen Prodd. überlegen war. Für den Kupolofen lauten die kennzeichnenden Daten: 7—9% Al_2O_3, Körnung des SiO_2: 60 A. F. A. (AMERICAN FOUNDRYMEN'S ASSOCIATION) mit 30% Anteil von über 1,68 mm Korngröße. Für den Konverter wird eine magere Mischung mit 4—6% Al_2O_3 genannt; die Körnung ist die gleiche. Im Drehofen soll der Al_2O_3-Geh. 7—9% ausmachen, die Körnung jedoch feiner sein u. bei 90 A. F. A. liegen. *Tridymit,* die therm. stabile Modifikation des SiO_2, ist in feuerfesten Klebsanden den anderen Modifikationen vorzuziehen. (Fonderie **1947**. 941—44. Dez.) KRÄMER. 6382

Paul Croissant, *Spektrographische Analysenmethoden als Kontrollmittel in der Gießerei.* Allg. Überblick über Lichtbögen bzw. Funkenstrecken, Spektrographen, qualitative u. quantitative Analysenmethoden, Auswertung durch Vergleichsproben, Vorteile des Verf. u. Anwendungsmöglichkeiten. Für Al-Legierungen, Stähle u. Zn-Legierungen werden in Tabellen für die verschied. Elemente die Grenzen, innerhalb derer eine Best. möglich ist, sowie die prozentualen Fehler angegeben. (Fonderie **1947**. 995—98. Dez.) KRÄMER. 6382

C. Ernest Birchenall und **Robert F. Mehl,** *Thermodynamische Aktivität und Diffusion in metallischen festen Lösungen.* Es wurde der quantitative Nachw. erbracht, daß der thermodynam. Aktivitätsgradient beim Diffusionsprozeß in den Cu–Zn- u. Fe–C-Systemen von grundsätzlicherer Bedeutung ist als der Konzentrationsgradient. Die treibende Kraft wird durch eine Differenz in der freien Energie geschaffen. Es wurde der Vorgang einer festen metall. Diffusion im einzelnen geprüft. Die Diffusion in festen Zwischenlsgg. kann durch zwei unabhängige Diffusionskonstanten beschrieben werden, von denen jede durch einen einfachen Aktivitätsgradienten bestimmt wird. Die Diffusion in einer festen Ersatzlsg. kann durch drei unabhängige Austauschmöglichkeiten beschrieben werden, die zwei „Selbstdiffusions"-Konstanten u. eine Zwischendiffusionskonstante ergeben. Chem. u. radioakt. Verff. zur Best. der Diffusionsgeschwindigkeiten in Ersatzlsgg. werden nicht die gleichen Vorgänge messen, wenn das Verhältnis der radioakt. A* zur stabilen A nicht auf beiden Seiten der ursprünglichen Flächen gleich ist. Zwei Vorgänge scheinen für die Diffusion radioakt. Isotope möglich, ein direkter Austausch mit einem stabilen Isotop von seiner eigenen Art oder ein doppelter Austausch, der ein stabiles Isotop von seiner eigenen Art u. zwei Atome von der anderen Art umfaßt. (Metals Technol. **14**. Nr. 4. Amer. Inst. min. metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2168. 1—16. Juni 1947. Pittsburgh, Pa., Carnegie Inst. of Technol.) HOCHSTEIN. 6388

T. B. Winkler und **J. S. Marsh,** *Eisenmetallurgie im Jahre 1946.* Amerikan. Fortschrittsbericht. Behandelt werden O_2-Verwendung, Fe-Schwamm, Hochofenbetrieb u. Stahlherst. im Herd- u. Elektroofen. (Min. and Metallurgy **28**. 150—51. März 1947. Bethlehem Steel Co.) HABBEL. 6390

J. S. Vatchagandhy, *Neue Entwicklungen in der indischen Eisen- und Stahlindustrie.* Überblick. (Iron and Steel **20**. 485—91. Okt. 1947. Jamshedpur, Tata Iron & Steel Co. Ltd.) HABBEL. 6390

L. F. Marek, A. Bogrow und **G. W. King,** *Laboratoriumsuntersuchung über den Einfluß des Gasdrucks auf die Kohlenstoffabscheidung und den Reduktionsgrad von Eisenoxyden im Hochofenprozeß.* Es wird die Vorr. u. Durchführung beschrieben u. die Versuchsergebnisse werden erörtert, bei denen die Abhängigkeit des Reduktionsgrades von der Temp. u. vom Gasdruck festgestellt wird. Der Betrag des abgeschiedenen C wird im Diagramm auf drei Arten dargestellt, u. zwar 1.) als % C, bezogen auf das

Gewicht der reduzierten Erzprobe, 2.) als % C, bezogen auf das Gewicht der ursprünglichen Erzprobe u. 3.) als % der Umwandlung zu C vom gesamten über die Probe gestrichenen CO, gemäß der Gleichung $2CO \rightarrow CO_2 + C$. Die Anwendung von Druck in der Größenordnung von 5 at erhöht stark den Betrag der C-Abscheidung. Diese wird auch mit zunehmendem CO/CO_2-Verhältnis erhöht. Eine Abnahme der Beziehung CO/CO_2 auf 0,487 bei 450° unterdrückt die C-Abscheidung, selbst bei 5 at Gasdruck. Unter diesen Bedingungen kann keine Red. zu metall. Fe auftreten. Der abgeschiedene C-Betrag nimmt mehr als proportional zwischen 30 u. 60 Min. zu, was auf die katalyt. Wrkg. des inzwischen gebildeten metall. Fe zurückgeführt wird. (Metals Technol. **14**. Nr. 4. Amer. Inst. min. metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2184. 1—24. Juni 1947. Cambridge, Mass., Arthur D. Little, Inc.) HOCHSTEIN. 6400

L. A. Lambing, *Die Qualität des Mischereisens (hot metal).* Auszug aus einer ausführlicheren Arbeit. Vf. schildert die Entw. der Stahlerzeugungsverff. in Amerika. Der augenblickliche Schrottanteil ist 45% bei 55% *hot metal* im Gesamtdurchschnitt. Angaben über die Zus. des Mischereisens u. die Forderungen des Stahlwerks, die in den Antworten auf einen Fragebogen enthalten sind, der 80% aller Stahlwerke zuging. Mittlere Roheisenanalyse: 0,75—1,25(%) Si, 1,00—2,25 Mn, 0,10—0,50 P u. bis 0,05 S. — Kurze Beschreibung des *Duplex*-Verf. u. der Arbeitsweise im BESSEMER-Stahlwerk. Günstigstes Verhältnis Si : Mn = 3 : 1. — Diskussion. (Proc. Conf., nat. Open-Hearth Committee Iron Steel Divis., Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. **30**. 62—67. 1947.) MUND. 6400

Gabriel Joly, *Grauguß-Kokillenguß.* Kupolofeneisen mit 3,2—3,4 (%) C, 2,5 Si, 0,5—0,8 Mn, möglichst wenig S, unter 0,5 P wird in Kokillen vergossen aus Gußeisen mit 3,5—3,75 (%) C, 1,9—2,3 Si, 0,5—0,8 Mn, 0,07 S, 0,15 P, ca. 0,20 Ti, 0,1—0,2 Cr. Der Glühprozeß besteht aus 2std. Glühen bei 900°, Ofenabkühlung bis 300° mit nachfolgender Luftabkühlung. Wird bei 800° geglüht, erhöht sich die Glühzeit auf 8 Stunden. Das Gefüge wird ferrit.-perlitisch. Vor- u. Nachteile des Verf., geeignete Stücke, Anschnittechnik, Anwendung von Schlichte u. Anrußen, Gießvorgang u. Gießmaschine werden beschrieben. (Fonderie **1947**. 625—28. April.) KRÄMER. 6402

Marcel Bardot, *Eignung von Eisen als Kokillenwerkstoff für den Guß von Aluminium-Legierungen.* Vf. gibt eine Auswertung der Arbeiten von *1927—1946*. Für Schwerkraft-Kokillenguß werden mit steigender Stückzahl der Abgüsse empfohlen: feinkörniger n. Grauguß, warmbehandelter Grauguß mit 2% Cr, sehr feinkörniger geimpfter Grauguß. Tritt Al unter Druck in die Kokille ein, kommen in Frage: Ni-Gußeisen mit Stahl oder W-Einlagen an hochbeanspruchten Stellen, Cr–V-Stahl, Cr–W-Stahl mit hohem Si-Geh., dazu Mo u. eventuell Co u. V. Ein Ni-Zusatz hält den Verzug bei der Warmbehandlung klein. Kerne u. Einlagen für große Stückzahlen werden aus Stahl mit 18—22% W u. etwas Co hergestellt. Stahl höchster Reinheit ist das Ausgangsmaterial. Wenn MnS-Einschlüsse nicht zu vermeiden sind, sollen sie rundlich, nicht lamellar sein. Je glatter die Innenfläche, desto geringer ist der Angriff des fl. Metalls. —Schrifttum. (Fonderie **1947**. 827—42. Okt.) KRÄMER. 6402

Joseph Goffart, *Gußeisen für dünnwandige Stücke.* Hoch-P-haltiger Guß hat in dünnwandigen Stücken vielfach unzureichende Festigkeitseigenschaften. Der Vf. berichtet über Verss., auf Perlitguß hinzuarbeiten. Als Zus. wird 3—3,15(%) C, 0,4—0,5 gebundener C, 2,55—2,75 Si, 0,5—0,6 Mn, 0,05—0,07 S genannt. Der P-Geh. wird mit 1—1,2% angegeben, jedoch vermerkt, daß sich Stücke von 3 mm Wandstärke mit 0,8% P herstellen lassen. Es ergeben sich Schwierigkeiten durch Bldg. einer weißen Außenhaut, über deren Vermeidung keine Angaben gemacht sind. (Fonderie **1947**. 960. Dez.) KRÄMER. 6402

Georges Delbart und **Rubin Potaszkin,** *Beitrag zum Studium von Sondergußeisen mit hohen Festigkeitseigenschaften.* An 12 Schmelzen teils ohne, teils mit ungefähr gleichbleibendem Ni-Geh. um 1,6% wurde der Einfl. von C- u. Si-Gehh. auf die mechan. Eigg. hochwertigen Gußeisens untersucht. Zugfestigkeiten von mindestens 40 kg/mm² bei hoher Schlagzähigkeit ergaben sich bei Ni–Mo-haltigem Gußeisen mit 2,7—2,9(%) C u. über 1,7 Si. Der C-Geh. konnte bei Erhöhung des Si-Geh. auf 2,3 bis auf 2,6% gesenkt werden. Schmelzen mit niedrigen C- u. Si-Gehh. liegen in den Festigkeitseigg. noch höher, aber ihre Neigung zu Porosität ist größer. Die Unters. bewies den günstigen Einfl. von Ca–Si-Pfannenzusätzen auf die Steigerung der Festigkeitseigenschaften. Der Einfl. der Gießtemp konnte nicht genau bestimmt werden. Es hat den Anschein, daß niedrige Gießtemp. das Auftreten von Porosität nach sich zieht. — Schrifttum. (Fonderie **1947**. 673—83. Juni.) KRÄMER. 6404

Gabriel Joly, *Vermeidung von Porosität in Grauguß.* Neben gießereitechn. Gesichtspunkten behandelt der Vf. den Einfl. der chem. Zus., unterteilt nach Legierungs-

elementen. Bei 3,2—3,4% C fallen gute Gießeigg. mit ausreichender Festigkeit zusammen. Der Dickeneinfl. wird bei Abstufung der Wandstärke von 8—40 mm durch Si-Gehh. von 1,8—1,20% berücksichtigt. Der Mindest-Mn-Geh. wird nach dem S-Geh. festgelegt: bei 0,06 steigend bis auf 0,14% S werden 0,4 steigend bis auf 0,54% Mn angegeben. Falls keine besonderen Anforderungen an das Formfüllvermögen gestellt werden, liegt der P-Geh. bei 0,30%; höhere Gehh. begünstigen die Porosität. In der Gattierung findet zu große Schrecktiefe in der Spitze des Probekeils bei je 25% Eigenbruch, Kaufbruch, Hämatit u. Stahl oder Stahleisen ihre Berücksichtigung durch 5%ig. Verminderung des Stahlanteils zugunsten von 5% Hämatit. Ist die weiße Zone nicht tief genug, wird in umgekehrter Weise verfahren. Ist kein melierter Übergang vorhanden, liegt das Verhältnis Mn : S zu niedrig oder es wurde oxydierend geschmolzen. (Fonderie **1947**. 693—94. Juni.) KRÄMER. 6404

Gabriel Joly, *Das Einbringen von Nickel und Chrom in Grauguß.* Das Einbringen von Ni u. Cr kann sowohl in der Pfanne als auch in der Gattierung geschehen. In der Pfanne wird Ni in Form von Granalien *F* (90% Ni, 6% Si) oder Ni-Granalien, Cr als *Rechrom* (Fe–Cr–C-Legierung mit 55% Cr) zugesetzt. *Rechrom* schmilzt erst bei 1550°, löst sich jedoch in der Pfanne; ca. 5% brennen ab, so daß man den doppelten Zusatz bezogen auf Cr geben muß. In der Gattierung wird Ni als Blockmaterial *F* oder in Gußeisen eingegossen gegeben. Ni erleidet keinen Abbrand. Cr in Form von Ferrochrom brennt zu 30% ab. (Fonderie **1947**. 497. Jan.) KRÄMER. 6404

Eugène Eyt, *Einige Bemerkungen zur Frage der Gaslöslichkeit in Stahl und Grauguß.* Nach einer Betrachtung über das Auftreten von Gasen in Form von Gasblasen, chem. Verbb. u. in ionisierter Form werden die Schäden aufgeführt, die man den Gasen zuschreibt, u. der Mechanismus ihrer Bldg. beschrieben. Die Schmelzbehandlung u. Ofenführung in verschied. Ofentypen u. ihre Beziehung zur Gasaufnahme werden besprochen. Als „sek." Einfll. werden gasstabilisierende Faktoren, z. B. Viscosität, chem. Zus. u. die Auslösung der Gasausscheidung, erläutert. Die Überführung von reduzierbaren Oxyden in schwer reduzierbare Oxyde bei der Beruhigung von Stahl wird unter dem Gesichtspunkt der Stabilisierung von Gasen (O_2) behandelt. Abschließend wird darauf hingewiesen, daß der Mechanismus der Gasaufnahme u. Gasabgabe noch einer endgültigen Klärung bedarf. — Schrifttum. (Fonderie **1947**. 713—20. Juli.) KRÄMER. 6408

Norman F. Dufty, *Reaktionen im sauren seitlich blasenden Konverter.* Behandelt werden die Rkk. im sauren Kleinkonverter, die Oxydation von Si, Mn u. C, die Gleichgewichtsverhältnisse, die Si-Red., der Einfl. der Temp. u. die Umsetzungen mit dem Konverterfutter. Auf die Eignung des Kleinkonverters für Stahlgießereibetriebe wird hingewiesen. (Metallurgia [Manchester] **36**. 179—81. Aug. 1947.) K. STEIN. 6408

G. M. Yocom, *Entphosphoren von Bessemerstahl.* Es wird ein Verf. beschrieben, den P-Geh. von BESSEMER-Stahl auf <0,05% durch Zugabe einer Mischung aus 50(%) Kalk, 30 Fe_3O_4 u. 20 Flußmitteln beim Auskippen des Konverters in die Pfanne herabzudrücken u. so ein Erzeugnis zu erhalten, das zur Herst. kaltgewalzter, dünner Tiefziehqualitäten geeignet ist. (Metal Progr. **51**. 243—47. Febr. 1947. Wheeling, W. Va., Wheeling Steel Corp.) KREIZ. 6408

Robert T. Howard jr. und **Morris Cohen,** *Austenitumwandlung über und in dem Martensitgebiet.* Die Umwandlungen von *Austenit* in *Martensit* u. *Bainit* beim Abschrecken von unlegierten Stählen mit 0,75; 1,13 u. 1,35% C sowie von *Ni*-Stählen mit 1,12% C u. 3,6 bzw. 5,4% Ni von 955° in Metallbädern von 80—300° wurde metallograph. untersucht u. die Temp. sowie die Geschwindigkeit der Martensitbldg. ermittelt. Ferner wurde die isotherme Umwandlung von *Austenit* in *Bainit* über u. unter dem M_S untersucht u. ein anomales Verhalten des Stahles mit 1,35% C bei der isothermen Umwandlung zwischen 160° u. M_S beobachtet. Dieses Verhalten fällt zusammen mit der Bldg. eines sehr dünnen lamellenähnlichen Prod., das nicht zur *Bainit*erscheinung gehört. Es wurde der Niedertemp.-Teil des Austenitumwandlungs-Schaubildes aufgestellt mit detaillierten Einzelangaben über die *Martensit*- u. *Bainit*gebiete. — Schrifttumsangaben. (Metals Technol. **14**. Nr. 6. Amer. Inst. min. metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2283. 1—13. Sept. 1947. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol.) HOCHSTEIN. 6408

Malcolm F. Hawkes, *Austenitkorngröße in gegossenen Stählen.* Es werden die n. fünf Untersuchungsverff. zur Best. der Austenitkorngröße von unlegierten u. legierten Gußstählen besprochen. Die MCQUAID-EHN-Prüfung ist auf die Unters. der Austenitkorngröße, die durch eine langandauernde Hochtemp.-Behandlung erhalten wurde, beschränkt. Diese Ergebnisse geben keinen Hinweis auf die Korngröße der Stähle bei niedrigen Temperaturen. Die meisten gegossenen Stähle besitzen Korngrößenbereiche

von ca. 3—4 ASTM nach irgend einer Warmbehandlung. Dieser Bereich ist kleiner in den feiner gekörnten, mit Al beruhigten Stählen. Ähnliche Bereiche werden in geschmiedeten Stählen gefunden. Ein feingekörntes Gefüge u. Widerstand gegen Kornwachstum kann ebenso leicht in gegossenen wie in geschmiedeten Stählen festgestellt werden. Mit Si beruhigte Gußstähle können bei ihren geeigneten Wärmebehandlungstempp. ein feines Korn erhalten. Auch können sie durch Verwendung von bas. Zusatzmitteln widerstandsfähig gegenüber Kornwachstum gemacht werden. Obwohl die Austenitkorngröße von gegossenen Stählen ohne nachfolgende Warmbehandlung sehr groß ist, hat dies nur geringen Einfl. auf die Korngröße des Stahles nach der Warmbehandlung. (Metals Technol. **14.** Nr. 4. Amer. Inst. min. metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2170. 1—21. Juni 1947. Pittsburgh, Pa., Carnegie Inst. of Technol.) HOCHSTEIN. 6408

Walter Crafts und **John L. Lamont**, *Die Kerbschlagzähigkeit von wärmebehandeltem legiertem Stahl.* (Vgl. C. **1948.** I. 270.) Durch Vergleichsverff. wurde nachgewiesen, daß die Kerbschlagzähigkeit von gehärteten Querschnitten von 2,5—5 in. Durchmesser sowie von gehärteten u. angelassenen Stangen von 4—5 in. Durchmesser durch die JOMINY-Probe mit ausreichender Genauigkeit bestimmt werden kann. Die Kerbschlagzähigkeit eines vollgehärteten feinkörnigen legierten Stahles ist der ROCKWELL-C-Härte umgekehrt proportional u. wird durch eine unvollkommene Härtung beim Abschrecken ungünstig beeinflußt. Die Korngröße hat einen gleichartigen Einfl. wie der Härtungsgrad. Höchste Kerbschlagzähigkeit u. Zugfestigkeit sind durch feinkörnig gemachte u. vollgehärtete Stähle zu erreichen. Der C-Geh. u. die Gehh. an Legierungselementen beeinflussen die Kerbschlagzähigkeit indirekt durch ihre Wrkg. auf die Härte beim Härten u. Anlassen. Sowohl ein höherer C-Geh. als auch Legierungsgehh. fördern die volle Aushärtung. Da jedoch C die Härte zu einem größeren Grad steigert als er die Härtbarkeit erhöht, neigen die höhergekohlten Stähle zu geringeren Werten der Kerbschlagzähigkeit. Ein Anwachsen des Legierungsgeh. in den niedriger gekohlten Stählen steigert die Zugfestigkeit ohne Einbuße der Kerbschlagzähigkeit. Durch Verwendung der Auswertungsverff. für die Abschreckgeschwindigkeiten, Härtbarkeit, Anlaßhärte u. Kerbschlagzähigkeit ist es möglich, die Festigkeit u. Zähigkeit für den wärmebehandelten Endzustand der Stähle, in dem die Stähle in den Betrieb kommen, vorauszusagen. Die Richtlinien für die Stahlauswahl werden in bezug auf die Zugfestigkeit u. Kerbschlagzähigkeit erörtert. — Schrifttumsangaben. (Metals Technol. **14.** Nr. 2. Amer. Inst. min. metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2134. 1—15. Febr. 1947. Niagara Falls, N. Y., Union Carbide and Carbon Res. Labor., Inc.) HOCHSTEIN. 6410

L. Rotherham, *Molybdänstahl für Kesselrohre.* Es wird auf die bekannte Überlegenheit der Mo-Stähle gegenüber den reinen C-Stählen bei höheren Dampftempp. hingewiesen. Im Gegensatz zu amerikan. Erfahrungen hat man in England keine Graphitisierung festgestellt, was auf die in Amerika übliche hohe Al-Zugabe zur Desoxydation zurückgeführt wird. Ein Zusatz von 0,5% Cr zu den Mo-Stählen wird als vielversprechend für die künftige Entw. angesehen. (Metallurgia [Manchester] **36.** 154—56. Juli 1947.) STEIN. 6410

G. Delbart und **R. Potaszkin**, *Die mechanischen Eigenschaften eines Nickel–Chrom–Molybdän-Stahles nach einer Stufenhärtung.* Die Unters. wurde durchgeführt, um die Festigkeitseigg. eines Ni–Cr–Mo-Stahls nach Stufenhärtung mit denen zu vergleichen, die durch Luftabkühlung oder Ölabschreckung mit nachfolgendem Anlassen behandelt worden waren. Es wurde die S-Kurve dieses Stahles bestimmt. Ihr Vgl. mit der eines Cr–Mo-Stahls zeigt, daß der Ni-Zusatz auf die Herabdrückung der Tempp. der Biegung der S-Kurve u. bes. auf das Anwachsen der Austenitstabilität wirksam ist. Es wurde der Einfl. der Zwischenbadtemp. u. der der Anlaßtemp. auf die verschied. mechan. Eigg. ermittelt. Die besten Resultate wurden mit martensit. Abschreckgefügen erhalten, die durch Ölabschreckung oder Luftabkühlung u. ebenso durch Stufenhärtung in einem Zwischenbad von 200° oder von 400—600° erzielt wurden. Zugfestigkeiten zwischen 90 u. 110 kg/mm² können auch durch Zwischenbehandlung im Bainitgebiet (300—350°) u. Anlassen erhalten werden. Proben mit Bainitgefüge, die bei niedrigen Tempp. angelassen waren u. eine Zugfestigkeit von über 140 kg/mm² besaßen, weisen eine höhere Schlagfestigkeit u. eine geringere Elastizitätsgrenze auf als diejenigen mit einem martensit. Abschreckgefüge u. gleichen Zugfestigkeitswerten. Das Gefüge, das durch Stufenhärtung mit 6std. Haltezeit im perlit. Gebiet (ca. 650°) erhalten wurde, besitzt 2 verschied. Bestandteile (Troostit u. Martensit), u. alle mechan. Eigg. sind beträchtlich schlechter als diejenigen nach den anderen Behandlungen. (J. Iron Steel Inst. **157.** 527—35. Dez. 1947. Paris. Inst. de Recherches de la Sédérurgie u. Cail, Denain (Nord), Sces. Techniques Metallurgiques des Anciens Etablissements.) HOCHSTEIN. 6410

W. I. Archarow, I. Ss. Kwater und **Ss. T. Kisselew,** *Untersuchung von Carbiden in hochlegierten Werkzeugstählen.* Mit steigendem C-Geh. im geglühten W–Cr–V-Stahl vom Typ 18—4—2 verkleinern sich die Gitterparameter des Carbids Fe_3W_3C (I) infolge der relativen Erhöhung des Fe-Geh. in diesem Carbid. Mit steigendem W.-Geh. (bei gleichem Geh. anderer Elemente) vergrößern sich die Gitterparameter von I infolge relativer Erhöhung des W.-Geh. im Carbid. Beim Erwärmen des gehärteten Stahles vergrößern sich die Gitterparameter von I infolge der selektiven Auflösung von Fe in diesem Carbid u. entsprechender Anreicherung des Restcarbidkrystallits mit Wasser. Im Grenzlösungsstadium des Fe–W-Carbids ist eine Umwandlung des restlichen Carbids in eine neue Carbidphase mit einem höheren C-Geh. möglich. Bei Erhöhung des C-Geh. im Stahl bilden sich neben I in immer größerem Maße V- u. Cr-Carbide. Am leichtesten löst sich Cr-Carbid $Cr_{23}C_6$ beim Erhitzen, während das Carbid VC bei hohen Tempp. am widerstandsfähigsten ist. (Известия Академии Наук СССР. Отделение Технических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. techn.] **1947.** 749—56. Juni. Zweigstelle Ural der Akad. der Wiss. der UdSSR u. Ural-Maschinenfabrik.) TROFIMOW. 6410

L. Northcott und **D. McLean,** *Einige Eigenschaften von Titanstählen.* Es wurde die Wrkg. von bis zu 6% Ti auf das Gefüge u. die Eigg. von reinen C-Stählen mit 0,1—1% C sowie von 4 niedriglegierten Stählen (Cr–Mo, Mn–Mo, Cr u. Ni) untersucht u. es wurden vertikale Querschnitte von der Konst. des Fe–Ti–C-Syst. bei konstanten Ti-Gehh. aus den Resultaten der mkr. Unters., der Härteprüfung u. der therm. Analyse hergestellt. Festigkeitsunterss. bei Raum- u. erhöhter Temp. in Verb. mit Härteprüfungen auf abgeschreckten u. angelassenen Proben zeigen, daß bei einem Ti : C-Gewichtsverhältnis von 4 : 1 die hohe Festigkeit u. Härte nach dem Abschrecken bis zu 600° erhalten bleiben, vorausgesetzt, daß eine hohe Abschrecktemp. z. B. von 1235° zwecks Sicherstellung der Lsg. der Ti-Carbide angewendet worden ist. 1% Cr betont diese Wrkg., wenn aber der Ti-Geh. 4% u. mehr beträgt, findet eine Ausscheidungshärtung durch Fe_2Ti bei Tempp. im Gebiete von 500—700° statt. 3% Ni betont die Härtezunahme u. beschleunigt die Härtungsgeschwindigkeit. Die Resultate anderer Forscher über die Wrkg. der Abschreckung u. der Ausscheidungshärtung durch Ti wurden zu einem großen Teil bestätigt. Ti erhöht die Härtbarkeit zu ca. dem gleichen Geh. wie Cr, wenn eine hohe Abschrecktemp. z. B. von 1235° angewendet wird. Legierungselemente erhöhen die Härteeindringtiefe ungefähr im Verhältnis zu ihrer eigenen Wrkg. der Härtbarkeit. Schrifttumsangaben. (J. Iron Steel Inst. **157.** 492—512. Dez. 1947. **159.** 170—71. Juni 1948. Woolwich, Armament Res. Dep.; Teddington, National Physical Labor.) HOCHSTEIN. 6410

Kelvin Sproule, *Dauerstandfestigkeit von Nichteisenmetallen und legierten Stählen.* Kurvenmäßig ige Zusammenstellung der Spannungen, die eine bleibende Dehnung von 0,01% in 1000 Stdn. bei 0—760° bewirken für Zn, Pb, Cu, Legierungen dieser Metalle, Monelmetall, weichen Stahl, 5-, 12- u. 27%ig. Cr-Stahl u. die austenit. 18/8 u. 15/35-Cr–Ni-Stähle. (Metal Progr. **51.** 440 B. März 1947.) KREIZ. 6420

A. S. Kenneford, *Die mechanischen Eigenschaften einiger stranggepreßter Zink-Legierungen.* Es wird der Einfl. von Al u. Cu mit in einigen Fällen geringen Gehh. an Mg, Mn, Ni u. Ag auf die mechan. Eigg. von stranggepreßtem reinsten Zn untersucht. Cd, Sb, Si u. Bi waren schädlich oder ohne Einfluß. Die Bedeutung der Anwesenheit geringer Mn-Gehh. wurde voll bestätigt, jedoch wurden keine Verbesserungen durch Zusätze über 0,85% festgestellt. Li kann Mg in einigen Legierungen ersetzen, ergibt aber keine zusätzlichen Vorteile. Geringe Gehh. an Ni u. Mn bewirken bei verbesserter Festigkeit einen Verlust an Dehnbarkeit. Ag hat ähnliche Wrkg. als Zusatzkomponente, ohne die Dehnbarkeit herabzusetzen. Bei den brauchbaren Legierungen wurden Zugfestigkeiten von 14—31 tons/sq. in. (22—49 kg/mm²) u. Dehnungen von 10—85% erreicht. Die bearbeiteten Zn-Legierungen sind in ihren Eigg. dem 60: 40-Messing vergleichbar u. als Ersatz dafür zu gebrauchen. (J. Inst. Metals **73.** 445—70. März 1947. Ministry of Supply, Armament Res. Dep.) GOY. 6426

W. Boas und **R. W. K. Honeycombe,** *Die Verformung von Zinn–Lagermetall-Legierungen durch Erhitzen und Abkühlen.* Von der bekannten Erscheinung ausgehend, daß die Metalle mit nichtkub. Gitter sich bei wiederholtem Erhitzen u. Abkühlen auf Grund der Anisotropie bei der therm. Ausdehnung plast. verformen, wird über die Verformung einiger Sn-Legierungen (Sn–Sb u. Sn–Sb–Cu) durch therm. Behandlung berichtet. Wie bei reinem Sn, findet die Verformung hauptsächlich an den Korngrenzen statt, doch wirkt bei diesen Legierungen die Anwesenheit von Anteilen einer härteren Phase hemmend. Durch Vgl. von Legierungen auf Sn- u. Pb-Basis wird gezeigt, daß diese Erscheinung bei den Legierungen mit kub. Gitter nicht auftritt.

Es wird auf die Bedeutung dieser Tatsache für die Praxis hingewiesen, u. einige allg. metallurg. Folgerungen sind erwähnt. (J. Inst. Metals **73**. 433—44. März 1947. Melbourne, Univ.) GOY. 6428

P. G. Forrester, L. T. Greenfield und **R. Duckett**, *Die Dauerfestigkeit einiger Zinn-Antimon-Kupfer- und sonstiger Zinn-Legierungen.* Es wird die Dauerfestigkeit der Lagerweißmetalle bei 100° geprüft. Cu u. Sb steigern die Dauerfestigkeit, ein Maximum wurde bei 7(%) Sb u. 1 Cu gefunden. Eine Erhöhung der Gießtemp. hatte keinen, eine Erhöhung der Gießformtemp. einen großen Einfl. auf das Gefüge, trotzdem wurde die Dauerfestigkeit nicht wesentlich beeinflußt. 1 Bi erhöht die Dauerfestigkeit von Legierungen mit 7 Sb u. 3,5 Cu auf die Werte von 7 Sb u. 1 Cu, einen ähnlichen Einfl. übt die Zugabe von 0,1 Te aus. (Metallurgia [Manchester] **36**. 113—17. Juli 1947.) K. STEIN. 6428

W. P. Isbell, *Vakuumentzinkung bei der Bleiraffination.* Ausführliche Wiedergabe der C. **1947**. 1787 referierten Arbeit (vgl. auch C. **1948**. I. 1447). (Metals Technol. **14**. Nr. 3. Amer. Inst. min. metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2138. 1—4. April 1947. Herculaneum, Mo., St. Joseph Lead Co.) HOCHSTEIN. 6430

Georges Blanc, *Die Herstellung von Bleibronzelagerschalen in Deutschland.* Der Vf. behandelt Zuss., Aufbau, Schmelzverf., Verff. zur Erreichung einer guten Bindung zwischen Stahlstützschale u. Pb-Bronze, verschied. Schleuderverff., gibt einen Vgl. mit Verff., die mit Zwischenschicht u. Diffusionsglühung arbeiten, u. bespricht Prüfverfahren. Es wird erwähnt, daß bei Pb-Gehh. von 15—35% im Temp.-Bereich oberhalb 1350—1400° völlige Löslichkeit im fl. Zustand besteht, die bei kurzer Überhitzung mit schneller Abkühlung zu der gewünschten feinen Pb-Verteilung im Gefüge führt. (Fonderie **1947**. 873—82. Nov.) KRÄMER. 6432

V.-A. Grodcky, *Kupfer-Legierungen mit Phosphor, Blei und Nickel.* Es wurden Cu-Legierungen mit 1—10(%) P, 5—30 Pb u. 0,5—3 Ni untersucht, die gegenüber Phosphorbronzen die Vorteile guter Vergießbarkeit, niedrigen Schmelzpunkts u. hoher Gußdichtigkeit bei gleicher Verschleiß- u. Korrosionsbeständigkeit besitzen. Eine Wärmebehandlung erfolgt nicht. Z. B. hat eine Cu-Legierung mit 2 P, 8 Pb u. 0,5 Ni 21,3 kg/mm² Festigkeit bei 18% Dehnung. (Rev. du Nickel **13**. 12. Jan./März 1947.) BAEDEKER. 6432

A. A. Botschwar und **S. A. Swiderskaja**, *Über die Zerstörung von Gußstücken unter der Wirkung von Schrumpfspannungen während der Krystallisationsperiode in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Legierung.* An Beispielen der Systeme *H–Cu* u. *Al–S* wurde die Art der Abhängigkeit zwischen der Zus. der Legierungen u. ihrer Widerstandsfähigkeit gegen Schrumpfspannungen während der Krystallisationsperiode festgestellt. Es wurde gezeigt, daß diese Widerstandsfähigkeit eine Funktion der Größe des wirksamen Anteils des Krystallisationsintervalls ist, d. h. jenes Anteils, in dessen Verlauf der Längenschwund auftritt. Je größer dieser wirksame Anteil ist, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit der Zerstörung der Gußstücke durch Schrumpfspannungen während der Krystallisationsperiode. Es wurde ferner gezeigt, daß es in jedem der untersuchten Systeme eine Gruppe von Legierungen gibt, die eine etwas geringere Widerstandsfähigkeit besitzen u. in denen hinsichtlich der Größe der Schrumpfspannungen noch unbedeutende Spannungen entstehen, welche Rißbldg. im Endstadium der Krystallisation bedingen. (Известия Академии Наук СССР. Отделение Технических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. techn.] **1947**. 349—55. Inst. für Maschinenkunde der Akad. der Wiss. der UdSSR u. Metallurg. Baikow-Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR). HOCHSTEIN. 6442

Yves Dardel, *Die Reinigung von Aluminium und seinen Legierungen.* Zusammenfassende Darst. der Verff. zur Reinigung von fl. Al u. seinen Legierungen auf Grund einer krit. Literaturbesprechung. Behandelt werden: die Entgasung, die Wrkg. einer Vakuumbehandlung. Die Wrkg. von Erschütterungen u. von chem. neutralem sowie akt. Gasen, die Wrkg. von flüchtigen Chloriden u. Metallzusätzen sowie von Flußmitteln u. die Reinigung durch Filtrierung, Dekantierung, Flotation u. chem. Reinigung. Ausführliche Schrifttumsangaben. (Metals Technol. **14**. Nr. 6. Amer. Inst. min. metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2247. 1—20. Sept. 1947. Paris, Centre de Documentation Siderurgique.) HOCHSTEIN. 6442

D. Manterfield, *Verschmutzung und Fehler von Thermoelementen aus seltenen Metallen.* Während einer Unters. der Erstarrung u. Abkühlung von Stahlblöcken traten Fehler bei den Thermoelementen infolge starker Verschmutzung der Thermoelementendrähte auf. Eine Inaugenscheinnahme sowie Röntgen-, mkr. u. spektrograph. Prüfungen zeigten, daß diese Fehler von der Red. des SiO_2 zu Si u. durch Le-

gierung des Pt mit diesem Si unter Bldg. einer neuen Phase aus Pt-Silicid herrühren. J. Iron Steel Inst. 155. 227—29. Febr. 1947. Sheffield, Steel Peech & Tozer.)
HOCHSTEIN. 6464

Alexander Squire, *Dichtebeziehungen von Sintereisen.* Es wird an Stücken aus 6 verschied. Eisenpulvern der Einfl. des Preßdruckes (28—140 kg/mm²) u. der Temp. (1000—1100°) bei 1std. Sintern auf D., Schlagfestigkeit, Zugfestigkeit, Bruchdehnung, Härte u. Elastizitätsmodul untersucht, u. die Beziehungen der Festigkeitseigg. zur D. sowie die Abhängigkeit der D. von den Stückabmessungen werden ermittelt. Schrifttumsangaben. (Metals Technol. 14. Nr. 3. Amer. Inst. min. metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2165. 1—19. April 1947. East Pittsburgh, Pa., Westinghouse Electric Corp.)
HOCHSTEIN. 6464

Standard Oil Co., Chicago, Ill., übert. von: **Clarence M. Loane** und **James W. Gaynor,** Hammond, Ind., V. St. A., *Schaumflotation sulfidischer Erze mittels blei- und schwefelhaltiger Olefinreaktionsprodukte.* Als sammelndes Flotationsmittel wird das Reaktionsprod. eines KW-stoffes mit einem P-Sulfid, z. B. P_2S_3, P_4S_3, P_4S_7 u. bes. P_2S_5 benutzt, wobei als KW-stoff dieser Rk. vorzugsweise ein Polymer aus der Polymerisation niedermol. Monoolefin- oder Isomonoolefin-KW-stoffe, z. B. Propylene, Butylene u. Amylene, oder deren Mischpolymere mit weniger als 6 C-Atomen verwendet wird. Dieses sammelnde Mittel kann der Erztrübe zusammen mit den üblichen Schaumbildnern u. drückenden Mitteln zugesetzt werden u. ergibt reiche Konzentrate. (**A. P. 2 424 402** vom 14/9. 1944, ausg. 22/7. 1947.)
WÜRZ. 6363

United States of America, übert. von: **Julius Bruce Clemmer** und **Milton Friel Williams jr.,** Tuscaloosa, Ala., V. St. A., *Schaumflotation saurer Eisenerze.* Durch Zusatz von Anionsammlern, z. B. von höheren Fettsäuren, Harzsäuren bzw. deren Mischungen oder Seifen, zu der mit gelöschtem Kalk u. NaOH bzw. KOH alkal. gemachten Erztrübe (p_H 10—11) werden die SiO_2-Teilchen aktiviert u. zum Aufschwimmen gebracht, während durch gleichzeitige Zugabe eines Pflanzentanninextraktes oder einer entsprechenden sauren aromat. Polyoxyverb., z. B. Brenzcatechin, Hydrochinon, Pyrogallol, Gallus- oder Gerbsäure, die Fe-Oxyde gedrückt u. konz. werden. (**A. P. 2 415 416** vom 9/2. 1945, ausg. 11/2. 1947.)
WÜRZ. 6363

Alryc U. McGill, Stuttgart, Ark., V. St. A., *Gußabdeckmittel.* Zur Herstellung einer wärmeisolierenden u. oxydationsverhütenden Schutzschicht auf frisch vergossenen Blöcken werden diese mit einer 4—6 in. (ca. 100—150 mm) dicken Lage von Reisschalen bedeckt, die zu $^1/_3$ in Längsrichtung u. zu $^2/_3$ in Querrichtung zerschnitten sind. Sie verbrennen zu einer lockeren u. gasdurchlässigen weißen Asche, welche die Zus. des Gußstückes nicht beeinflußt. (**A. P. 2 416 836** vom 16/9. 1942, ausg. 4/3. 1947.)
WÜRZ. 6363

Metals & Controls Corp., Attleboro, übert. von: **Tewett F. Schrumn,** West Newton, Mass., V. St. A., *Kornverfeinerung in Gußstücken* aus Metallen oder Legierungen wird erzielt, wenn sie während des Gießens u. bes. während der Verfestigung Ultraschallschwingungen im Bereich von 9—16 kHz ausgesetzt werden. Die Metalle reagieren aber in verschied. Weise auf diese Schwingungen, manche werden brüchig infolge Entstehung spröder Metallverbindungen. Die günstige Wrkg. auf Zn-Guß wird an metallograph. Aufnahmen gezeigt. Eine große Kraftersparnis bedeutet es, daß nicht die ganze Form in Schwingungen versetzt wird, weil der Vibrator in einen offenen Teil der Form eingeführt wird. Zeichnung u. Schliffbilder. (**A. P. 2 419 373,** vom 10/9. 1943, ausg. 22/4. 1947.)
HAUG. 6383

Marvin J. Udy, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Lunkerbildung* wird verhindert oder wesentlich da urch verringert, daß das geschmolzene Metall in den Kokillen u. in den Steigern u. Trichtern der Gußformen mit einer Schlacke von höherer Viscosität als das geschmolzene Metall bedeckt wird. Die Schlacke wird zweckmäßig durch ein exotherm. Gemisch erzeugt, das z. B. aus 25 (Teilen) $NaNO_3$, 25 Ferrosilicium (75% Si), 70 Walzensinter, 15 Koks u. 0,5 Holzkohle besteht. Diese Stoffe werden innig gemischt, gemahlen u. auf der fl. Metalloberfläche in den Kokillen u. Steigern unmittelbar nach dem Gießen des Metalls entzündet, wobei Koks oder Quarz die Wärme aufnimmt u. die Schlacke dicker macht, ohne an der Rk. teilzunehmen. Die Schlacke hat eine Temp. von etwa 2900° F (1593° C); sie hält das Metall längere Zeit flüssig. (**A. P. 2 426 849,** vom 10/5. 1943, ausg. 2/9. 1947.)
HAUG. 6383

* **Comp. Générale des Conduites d'Eau,** *Tempern von Schleudergußstücken* aus hoch Si-haltigem weißem Gußeisen. Die Gußstücke werden einer 2-stufigen Glühung unterzogen. In der 1. Stufe wird der Zementit- u. in der 2. Stufe in Verb. mit langsamem Abkühlen der Perlitzerfall bewirkt. (**Belg. P. 467 190,** ausg. Febr. 1947.)
WÜRZ. 6407

New Jersey Zinc Co., New York, N. Y., übert. von: **George T. Mahler**, Palmerton, Pa., V. St. A., *Zinkgewinnung aus metallisches Zink enthaltenden Krätzen* (Hartzink von Verzinkungsanlagen, Drehspäne, Rückstände vom Schmelzen von Zn-Legierungen oder von der Zn-Raffination oder dgl.). In einer kontinuierlich arbeitenden senkrechten Retorte, durch die als Tragkörper für die Zn-haltige Beschickung Briketts aus Koks u. gegebenenfalls SiC oder einem anderen inerten Stoff gefördert werden, wird das Zn verflüchtigt. Die an der oberen Retortenmündung beschickte Zn-Krätze wird beim Durchlaufen des oberen kühl gehaltenen Retortenteiles geschmolzen. In den tieferen Teilen der Retorte verdampft das Zn. Die Dämpfe werden unterhalb der Schmelzzone abgezogen. Die Rückstände gelangen allmählich an das untere Retortenende, wo sie zeitweilig mit einem Teil der Füllung abgezogen u. von diesem, zweckmäßig magnet. getrennt werden. Die Füllung geht in die Retorte zurück. Durch am unteren Retortenende zugeführte geringe Luftmengen wird ein Teil der C-Brikette zu CO verbrannt. Die mit Zn legierten Metalle (Cu, Pb, Sn) werden aus den Rückständen gewonnen. (**A. P. 2 433 615** vom 27/3. 1945, ausg. 30/12. 1947.) GEISSLER. 6427

Walter W. Edens, Wauwatosa, Wis., V. St. A., *Schweißstäbe oder -elektroden aus Aluminiumbronze*, bes. zum Bronzeschweißen. Die Al-Bronze enthält bis 6(%) Ni u. <4 Mn. Die übrigen Gehh. sind: 3—15 Al, 0,1—5 Fe, Rest Cu. Der Ni-Geh. bedingt Schweißungen mit höherer Zugfestigkeit u. Streckgrenze ohne Einbuße an Geschmeidigkeit. Um einen Ni-Verlust beim Schweißen zu vermeiden, verwendet man Flußmittelüberzüge, die in der Hauptsache Fluoride u. Na-Silicat enthalten. (**A. P. 2 430 419** vom 2/2. 1945, ausg. 4/11. 1947.) GEISSLER. 6433

* **Electromanganese Corp.**, *Elektrolytische Abscheidung von Mangan aus Erzen.* Zur Verhinderung der Bldg. von MnO_2 werden die Anoden nicht mehr wie bisher aus Pb + Sn + Sb + Co angefertigt, sondern aus einer Legierung aus 0,026(%) Ag, 68,15 Pb, 27,25 Sn, 4,36 Sb, 0,18 Co, 0,021 Fe u. 0,003 Mn. In einer Anodenfl., die $MnSO_4$, $[(NH_4]_2SO_4$ u. H_2SO_4 enthält, erleiden diese Anoden wöchentlich einen Substanzverlust von 0,75% u. haben damit eine ungefähre Haltbarkeit von 18 Monaten. (**E. P. 594 304**, ausg. 7/11. 1947.) KALIX. 6437

Crimora Research and Development Corp., übert. von: **John Koster**, Crimora, Va., V. St. A., *Auslaugen von mangandioxydhaltigen Erzen* mit SO_2-Lösungen. Aus der vom Rückstand getrennten Lauge wird Mn als Mn–NH_4-Sulfat durch Zusatz von $(NH_4)_2SO_4$ auskrystallisiert. Die Mutterlauge wird auf frisches Erz zur Einw. gebracht, während die Krystalle unter reduzierenden Bedingungen (Zuschlag von C) erhitzt werden, um $(NH_4)_2SO_4$ u. SO_2 für die Regenerierung frei zu setzen. Der Mn-Gen. wird als MnO gewonnen. Man kann das Mn-Salz auch elektrolyt. auf Mn verarbeiten. (**A. P. 2 430 346** vom 26/2. 1945, ausg. 4/11. 1947.) GEISSLER. 6437

American Cyanamid Co., New York, N. Y., übert. von: **Roy Alderson Pickens**, Stamford, Conn., V. St. A., *Aufarbeitung geringwertiger Bauxiterze* mit einer Gangart, die hydratisierbare SiO_2 enthält. Zur Erzielung eines für die Al-Gewinnung geeigneten Ausgangsstoffes mit <7% SiO_2 mahlt man das Gut auf eine Korngröße von <13 mm (bis >14 Maschen) u. stellt dann unter sehr kräftigem Rühren mit wenig W. eine Trübe (mit etwa 35% Feststoffen) her. Dabei wird die Gangart von den Kaolinteilchen losgelöst u. in der Trübe suspendiert. Die Durchrührung der Trübe darf nicht zu einer weiteren Zerkleinerung des Gutes führen. Man arbeitet zweckmäßig in einem FAGREGREN-Flotier-Apparat. Zum Schluß wird die Trübe von den Erzschlämmen, zweckmäßig, unter Verwendung von Sieben, getrennt. (**A. P. 2 421 648** vom 13/2. 1943, ausg. 3/6. 1947.) GEISSLER. 6443

Babcock & Wilcox Co., Rockleigh, N. J., übert. von: **Otis R. Carpenter**, Barberton O., und **Howard J. Kerr**, Westfield, N. J., V. St. A., *Retorten für die Reduktion von Magnesiumverbindungen* mit Ferrosilicium werden hergestellt aus C-armem Stahl mit einem elektr. aufgeschmolzenen Überzug aus austenit. Cr–Ni-Stahl mit 27—24(%) Cr u. 22—19 Ni. Während das Grundmetall etwa 1 in. dick ist, weist der Überzug eine Stärke von $^1/_2$ in. auf. Wichtig ist die Höhe des Cr-Geh., damit keine Wanderung von C aus dem Grund- in das Überzugsmetall mit Carbidausscheidungen an den Korngrenzen stattfindet. Ein geeignetes Flußmittel enthält: 23,1 CaF_2, 20,2 $CaSiO_3$, 29,9 Asbest, 16 Al_2O_3, 7,9 MnO u. 1,6 Fe_2O_3, wozu noch 10—15 Ferrochrom u. 1,5 Al kommen. Das Flußmittel wird trocken gemischt unter Zusatz von Na-Silicat, bei 400° F (204° C) gebrannt u. schließlich gemahlen. Das Schweißmetall wird auf die um ihre Längsachse sich drehenden Retorten ununterbrochen in sich überdeckenden Spiralen aufgetragen, so daß also ein doppelter Überzug gebildet wird. Während des Aufschweißens wird die Retorte durch Eingießen von W. auf 400—600° F (204—316° C) gehalten. (**A. P. 2 427 350** vom 15/7. 1943, ausg. 16/9. 1947.) HAUG. 6445

* **Mathieson Alkali Works, Inc.**, übert. von: **Robert B. McMullin**, *Elektrolyse von Magnesiumchlorid.* Die Ausbeute an Mg kann auf 89 Mol-% u. die von Cl_2 auf 71 Mol-% gebracht werden, wenn zur Elektrolyse $MgCl_2$ verwendet wird, das zuvor in Ggw. von HCl-Gas entwässert worden ist. Die Entwässerung wird bei 700—735° in Ggw. von 9% HCl-Gas ausgeführt. Hierbei werden 77% des $MgCl_2 \cdot H_2O$ in $MgCl_2$ umgewandelt, der Rest in MgOHCl. Das Gemisch wird dann auf 750—800° erhitzt, wodurch etwa 5% des $MgO \cdot HCl$ zu MgO + HCl zersetzt werden sollen. Die Elektrolyse wird dann bei 700—725° ausgeführt. (**E. P. 595 688**, ausg. 12/12. 1947.) KALIX. 6445

Emilio Jimeno, Le problème de la corrosion métallique. Madrid: Imprenta Astur. 1947. (230 S.)
C. W. Mason, Introductory physical metallurgy. Cleveland, U. S. A.: American Society for Metals. 1947. (134 S.)
Albert De Sy, Leerboek der Algemene Metallurgie (Siderurgie, Electrosiderurgie en Metallografie). Deel I: Algemene Metallurgie. Uitg. Standaard-Boekhandel. 1947. (248 S. m. 68 Fig.) fr. 260,—.
—, Section Métallurgie — Sous-Section Métallurgie physique. Publications de l'Association des Ingénieurs sortis de l'Ecole de Liège. 1947. (270 S. m. Abb.) 250 fr.

IX. Organische Industrie.

* **Eric W. M. Fawcett** und **Eric S. Narracott**, *Katalysator für die Isomerisation normaler Paraffine.* Einen Katalysator für die Isomerisation von n. Paraffinen zu Isoparaffinen erhält man dadurch, daß man trocknes SO_2 bei niedriger Temp. in Ggw. von $AlCl_3$ verflüssigt, das Gemisch zwecks Herst. eines Sirups bis auf Raumtemp. erwärmt u. den Sirup mit einem aromat. KW-stoff, wie Bzl., bei erhöhter Temp. (Kp. oder darunter) behandelt. Die erhaltene M. kann allein oder zusammen mit Promotoren, wie HCl u. H_2O, bei Tempp. bis 350° Verwendung finden. (**E. P. 595 706**, ausg. 15/12. 1947.) ROICK. 510

Texaco Development Corp., V. St. A., *Isomerisieren von gesättigten Kohlenwasserstoffen* unter Bldg. von KW-stoffen mit verzweigter Kohlenstoffkette, bes. aus n-Butan u. Petroleum-KW-stoffen, unter Verwendung eines akt. Isomerisierungskatalysators in Form eines fl. Komplexgemisches aus einem Metallhalogenid u. einem KW-stoff-Gemisch. — *n-Butan*, welches 3 Gew.-% HCl enthält, wird auf 100° unter einem Druck von 23—24 at erwärmt u. in eine Reaktionskolonne von 5 m Höhe, welche einen Flüssigkeitskomplex aus $AlCl_3$ u. Leuchtpetroleum enthält, eingeleitet. Reaktionstemp. 80—112°. Dabei entsteht *Isobutan*. (**F. P. 918 824** vom 14/12. 1945, ausg. 19/2. 1947.) M. F. MÜLLER. 510

Shell Development Co., V. St. A., *Isomerisieren von gesättigten Kohlenwasserstoffen* mit 4—9 C-Atomen, einzeln oder im Gemisch, in Abwesenheit von olefin. KW-stoffen, in Ggw. eines Isomerisierungskatalysators, welcher aus einem geschmolzenen Gemisch von $AlCl_3$ oder einem anderen Al-Halogenid, einem Halogenwasserstoff u. einem anderen Metallhalogenid (welches unter den Isomerisierungsbedingungen nicht mit dem Al-Halogenid reagiert) besteht. Hierfür geeignete Metallhalogenide, sind z. B. die des As, Zr, Nb, Mo, Po, Sn, Sb, Hf, Ta, W, Ti, Pb, Bi u. U. Der Halogenwasserstoff wird in die Reaktionszone während der Umsetzung in Form einer Fl., eines Gases oder einer Lsg. eingeleitet. — Bevorzugt ist ein Katalysator aus 76—97 Mol-% $SbCl_3$ u. 24 bis 3 Mol-% $AlCl_3$. — 408 g *n-Butan*, welche 2% HCl enthalten, werden mit 400 g eines geschmolzenen Katalysators bei 80° behandelt, welcher etwa 96% $SbCl_3$ neben $AlCl_3$ enthält. Druck 16,8 at. Dabei entsteht *Isobutan*. In gleicher Weise werden Pentan, Hexan, Heptan, Octan, Cyclohexan u. Dimethylcyclopentan isomerisiert. (**F. P. 918 692** vom 10/12. 1945, ausg. 14/2. 1947.) M. F. MÜLLER. 510

N. V. de Bataafsche Petroleum Mij., Holland, *Isomerisierung von n-Butan* (I) *zu Isobutan* (II) in Dampfphase mit $AlCl_3$, das sich vorzugsweise auf einem Träger befindet, als Katalysator, dad. gek., daß man die hauptsächlich aus I bestehenden u. von Olefinen sowie ihren Polymerisationsprodd. freien KW-stoff-Gemische von den geringen Mengen an KW-stoffen, die höher als I sd., befreit, bevor sie in die Reaktionszone eintreten. Es empfiehlt sich, das Reaktionsprod. zusammen mit dem frischen Ausgangsmaterial durch eine Rektifizierkolonne, in der II abgetrennt wird, dann das restliche Gasgemisch durch eine weitere Kolonne, in der die höher sd. KW-stoffe abgeschieden werden, u. schließlich in den Kontaktraum zu leiten. — Geeignetes Ausgangsmaterial kann aus Naturgas, Rohöl, Spalt- u. Hydrierungsprodd. von KW-stoffen usw. gewonnen werden. — Beispiel. (**F. P. 929 276** vom 18/6. 1946, ausg. 22/12. 1947.) DONLE. 510

Phillips Petroleum Co., Del., übert. von: **Maryan P. Matuszak**, Bartlesville, Okla., V. St. A., *Herstellung von flüssigen Paraffinkohlenwasserstoffen* aus niedrigsd. Isoparaffin-KW-stoffen, z. B. aus *Isobutan* u. *Isopentan*, u. einem niedrigsd. Olefin durch Einw.

von fl. HF in einer Flüssigkeitszone u. von dampfförmigem HF in einer Dampfzone. Reaktions-Temp. 100—300° F (38—149° C). — Aus *Isobutan* u. *Buten-1* entstehen dabei *2.2.4-Trimethylpentan* u. *2.3.4-Trimethylpentan*. *Isobutan* u. *Propylen* ergeben *2.3-* u. *2.4-Dimethylpentane*. *Isobutan* u. *Cyclohexen* geben *Octane* u. *Cyclohexan* als Nebenprod., ebenso gehen *Isobutan* u. *Äthylen* über in *Octane* u. *Äthan*. — Isobutan u. Propylen werden in Ggw. von wasserfreiem HF bei etwa 110° F (43° C) in fl. Medium umgesetzt. Dabei wird in einem Zweistufenverf. gearbeitet. Es entstehen im wesentlichen Heptane u. Octane. — Zeichnung. (**A. P. 2 432 030** vom 27/12. 1945, ausg. 2/12. 1947.) M. F. Müller. 510

* **Standard Oil Development Co.**, *Trennung tertiärer Olefine von anderen Kohlenwasserstoffen*. Tert. Olefine werden von anderen KW-stoffen des gleichen Kp. dadurch getrennt, daß sie in Ggw. von Toluolsulfonsäure mit Kresol extrahiert werden. Dabei bilden sich Alkylkresole, die sich dann durch Erhitzen wieder zers. lassen. Die Extraktion von 1 Mol *Amylen* erfolgt z. B. mit 5—7 Mol Kresol, die von 1 Mol *Butylen* mit 3—4 Mol Kresol bei 65—120° unter 0—5,5 at Druck. Die Zers. des Amylkresols wird binnen 30 Min. bei 200—205°, die des Isobutylkresols binnen 2 Stdn. bei 175—215° unter gewöhnlichem Druck vorgenommen. Die Ausbeute an Olefinen beträgt 90%, ihr Reinheitsgrad 95%. (**E. P. 590 613**, ausg. 23/7. 1947.) Nouvel. 520

Imperial Chemical Industries Ltd., Charles William Scaife, Harold Baldock und **Arthur Ernest Wilder Smith**, England, *Herstellung von Nitroolefinen mit mindestens 3 C-Atomen*. Man behandelt Mononitroderivv. von gesätt., aliphat. KW-stoff-Nitraten, die mindestens 3 C-Atome enthalten; von gesätt., alicycl. oder aliphat.-alicycl. KW-stoff-Nitraten, die mindestens 5 Ring-C-Atome aufweisen, in denen die Nitro- u. die Nitratgruppen an benachbarte C-Atome u. mindestens 1 akt. H-Atom an das erste C-Atom gebunden sind, in Ggw. von W. mit einer bas. Substanz, wie den Oxyden, Hydraten, Carbonaten, Bicarbonaten, bas. Carbonaten von Alkalimetallen, NH_4, Erdalkalimetallen, Mg, Pb sowie dem Oxyd, Hydrat, Carbonat u. bas. Carbonat von Zn. Das Verf. eignet sich bes. für die Herst. von Nitroolefinen mit bis zu 8 C-Atomen. Die Nitroolefine werden im allg. als ziemlich reine Monomere erhalten; doch entsteht aus dem *Salpetersäureester von 1-Nitropropanol-(2)* das *Polymere von Nitropropylen*. Die bas. Substanz wird vorzugsweise in einer Menge angewendet, die 1 Mol pro 1 Mol Nitronitratverb. entwickelter HNO_3 äquivalent ist. Optimale Temp.: ca. 20°. — Z. B. fügt man zu 4,92 g *Nitro-tert.-butylnitrat*, die in 15 cm³ W. suspendiert sind, langsam 1,21 g in 50 cm³ W. gelöstes NaOH bei 15° unter Rühren, extrahiert nach weiteren 30 Min. mit Äthylacetat u. dest. im Vakuum. Ausbeute: 1,85 g *α-Nitroisobuten*. — Aus *1-Nitrocyclohexanol-2-nitrat 1-Nitrocyclohexen-(1)*. (**F. P. 918 717** vom 11/12. 1945, ausg. 17/2. 1947. E. Priorr. 11/12. 1944, 30/4. u. 10/12. 1945.) Donle. 520

* **Ernst Bergmann** und **Max Sulzbacher**, *Trihalogenierte Alkohole*. Halogenierte sek. u. tert. Alkohole erhält man durch Kondensation von $CHCl_3$ oder $CHBr_3$ mit einem Aldehyd oder Keton in Ggw. eines Katalysators, der aus KOH u. einem aliphat. Acetal, Ketal oder vic. Glykol hergestellt wird. — 102 (g) geschmolzenes KOH gibt man allmählich bei —4° zu 500 cm³ Methylal u. versetzt dann tropfenweise mit einem Gemisch aus 215 $CHCl_3$ u. 116 Aceton. Durch Eingießen in 33%ig. H_2SO_4 u. Extraktion mit Methylal wird das erhaltene Prod. in 87%ig. Ausbeute gewonnen. (**E. P. 587 275**, ausg. 21/4. 1947.) Roick. 560

* **Commercial Solvents Corp.**, *Olefinalkohole aus Acetylenalkoholen*. Acetylenalkohole hydriert man selektiv in Ggw. eines Pd-Kohle-Katalysators oder eines S-vergifteten Ni-Hydrierungskatalysators, vorteilhaft im Gemisch mit H_2O oder einem anderen Lösungsm., zu den entsprechenden Olefinalkoholen. — Hydriert man 42,7 (Teile) 2-Methyl-3-butyn-2-ol in 700 H_2O u. in Ggw. von 20 eines S-vergifteten Raney-Ni-Katalysators bei 100° u. einem Druck von 250 lbs./sq. in., so erhält man in 77%ig. Ausbeute *2-Methyl-3-buten-2-ol*. In ähnlicher Weise kann man 355 3.5-Dimethyl-1-hexyn-3-ol in 300 CH_3OH mit 2 eines Pd-Kohle-Katalysators bei 18° u. einem Druck von 50 lbs./sq. in. in 98%ig. Ausbeute zum *3.5-Dimethyl-1-hexen-3-ol* hydrieren. (**E. P. 595 459**, ausg. 5/12. 1947.) Roick. 560

* **American Cyanamid Co.**, übert. von: **Wm. A. Blann**, *Reinigung von Glykollösungen*. Säure oder Säure u. Salzverunreinigungen enthaltende wss. Lsgg. von Glykolen schickt man zuerst durch eine Schicht eines Anionaustauschharzes, dann durch eine Schicht eines Kationaustauschharzes u. schließlich durch eine zweite Schicht eines Anionaustauschharzes. Das zweite Anionaustauschharz kann gepuffert werden, um den p_H-Wert der austretenden Fl. herabzusetzen. Das so erhaltene Prod. kann in vorteilhafter Weise als Kühlfl., z. B. für Kraftwagenkühler, verwendet werden, da es keine Korrosion verursacht u. nicht in kurzer Zeit sauer wird. (**E. P. 595 407**, ausg. 4/12. 1947.) Roick. 570

* **Pittsburgh Plate Glass Co.**, *Halogenformiate von Polyalkylenglykolen* erhält man durch Umsetzen eines Glykols mit $COCl_2$ oder $COBr_2$ bei Tempp. unter 50°. So ergeben Tetraäthylenglykol u. $COCl_2$ bei 9—30° in 90%ig. Ausbeute das Dichlorformiat, $D._{20}$ = 1,30, n_D^{20} = 1,4588. In ähnlicher Weise können hergestellt werden die Dichlorformiate von: Diäthylenglykol, $Kp._9$ 140—142°, $D.^{27}_4$ = 1,35; Triäthylenglykol, $D._{20}$ = 1,34, n_D^{20} = 1,4565; u. Dipropylenglykol. (**E. P. 587 933**, ausg. 9/5. 1947.) ROICK. 570

* **E. I. du Pont de Nemours & Co.**, übert. von: **Clement Hutton Hamblett** und **Ambrose McAlevy**, *Umsetzung von Olefinen mit Formaldehyd.* Olefine werden mit CH_2O in Ggw. von W. kondensiert. Als Katalysatoren benutzt man BF_3-Hydrat, H_2SO_4, Methylformiat, Ameisensäure usw. in Mengen von 0,5—15% des anwesenden W., zweckmäßig bei Tempp. von 100—200° u. Drucken von 400—1000 at. Bei der Rk. von 1 Mol Propylen mit 1 Mol CH_2O u. 1 Mol W. entsteht in der Hauptsache das *cycl. Formal des 1.3-Butylenglykols.* Sind 8 Mol W. anwesend, so erhält man vor allem *1.3-Butylenglykol* ($Kp._{30}$ 120—125°). In beiden Fällen werden geringe Mengen des *linearen Formals* gebildet. (**E. P. 590 571**, ausg. 22/7. 1947.) NOUVEL. 570

* **E. I. du Pont de Nemours & Co.**, *Amine und Imine.* Amine werden hydriert, u. zwar in Ggw. eines Katalysators, wie Ni, Co, einer Cu–Co-Legierung, Cu–Chromit oder Ni-Legierungen, sowie im Beisein des Hydroxyds oder Carbonats eines Alkali- oder Erdalkalimetalls, wobei im Falle der Aufschlämmung mit W. der p_H-Wert größer als 7 ist. Es wird bei Tempp. von 150—250° u. Drucken von 10—40 at gearbeitet. Ein prim. Amin wird durch das Verf. in NH_3, ein sek. Amin u. eine geringe Menge eines tert. Amins umgewandelt; ein sek. Amin führt zu einem tert. Amin u. zu geringen Mengen eines prim. Amins; u. ein tert. Amin zu einem prim. u. sek. Amin. Der Verlauf der Rkk. kann z. B. durch die folgenden Gleichungen: $2\,RNH_2 \rightleftarrows R_2NH + NH_3$ u. $2\,R_2NH \rightleftarrows R_3N + RNH_2$ veranschaulicht werden (R = Alkyl, Aryl oder Aralkyl). (**E. P. 596 006**, ausg. 24/12. 1947.) ROICK. 910

* **Imperial Chemical Industries Ltd.**, *Äthylendiamin und dessen Abkömmlinge.* 1 Mol Aminoacetonitril (**I**) wird unter Druck in Ggw. von mindestens 15 Mol eines inerten Verdünnungsmittels bzw. von mindestens 4 Mol eines gesätt. aliphat. Carbonsäuresters katalyt. hydriert. Z. B. erhitzt man 9,2 g **I** in Ggw. von 102 g NH_3 u. von 20,2 g eines Co-Katalysators in einem mit Ag ausgekleideten Rohr unter 700 at H_2-Druck 0,5—1,2 Min. auf 115—130°. Es entsteht *Äthylendiamin* in 79%ig. Ausbeute. Analog wird **I** in Ggw. von Methylformiat in *N.N'-Diformyläthylendiamin* übergeführt. (**E. P. 595 384**, ausg. 3/12. 1947.) NOUVEL. 910

* **Henry Dreyfus**, *Dihydrazine aus Hydrazin und organischen Dihalogeniden.* Hydrazin oder dessen Monoalkyl- oder Monoarylsubstitutionsprodd. werden mit Dichloralkanen, bei denen die Cl-Atome an 2 verschied. C-Atomen sitzen, in Ggw. eines Lösungsm. kondensiert. Z. B. kocht man eine Lsg. von 1330 (Teilen) Hydrazinhydrat in 1600 Methanol mit 100 1.6-Dichlorhexan 6 Stdn. unter Rückfluß. Beim Aufarbeiten erhält man *Hexamethylendihydrazin*, $Kp._{10-12}$ 178—180° (Dihydrochlorid, F. 142—143°). — Zu dem gleichen Prod. gelangt man, wenn man von Hexamethylendiamin ausgeht, dieses mit Harnstoff in Hexamethylendiharnstoff (F. 198°) überführt u. letzteren mit Zn-Staub u. Eisessig behandelt. (**E. P. 594 453**, ausg. 12/11. 1947.) NOUVEL. 910

* **Standard Oil Development Co.**, *Trennung von aromatischen Kohlenwasserstoffen.* Aromat. KW-stoffe werden von nichtaromat. KW-stoffen durch azeotrope Dest. mit Aceto- oder Propionitril getrennt. Am Fuß der Kolonne werden die *aromat. KW-stoffe*, am Kopf wird eine heterogene Mischung von *nichtaromat. KW-stoffen* u. Nitril abgenommen. Die Mischung scheidet sich in eine obere KW-stoff-Schicht, die zur Entfernung von gelöstem Nitril gesondert dest. wird, u. in eine untere Nitrilschicht, die wieder in den oberen Teil der Kolonne geleitet wird. Dort dient sie als Rückflußmittel u. als selektives Lösungsmittel. (**E. P. 593 463**, ausg. 17/10. 1947.) NOUVEL. 1010

* **Shell Development Co.**, übert. von: **Albert E. Smith** und **Otto A. Beeck**, *Auf Aluminiumoxyd niedergeschlagener Molybdänoxydkatalysator.* Man behandelt ν-Al_2O_3 in Form von Kügelchen mit einer 3n-Lsg. von $Al(NO_3)_3$, um Na-Verunreinigungen zu entfernen, entwässert, erhitzt 4 Stdn. bis 700°, imprägniert mit einer $(CH_3COO)_2Ca$-Lsg., entwässert, trocknet, erhitzt 3 Stdn. bei 600°, um $(CH_3COO)_2Ca$ in CaO umzuwandeln, erhitzt 118,5 Stdn. bei 800°, imprägniert mit einer NH_4-Molybdat-Lsg., entwässert, trocknet u. erhitzt 1 Stde. in H_2 bis 500°. Der Katalysator enthält 9,9% Mo u. ergibt bei der Umwandlung von Methylcyclohexan 85 Mol.-% Toluol im Endprodukt. (**A. P. 2 422 372**, ausg. 17/6. 1947.) ROICK. 1010

* **Pan American Refining Corp.**, übert. von: **Robert I. Lee** und **Herschel D. Radford**, *Disproportionierung von alkylsubstituierten aromatischen Kohlenwasserstoffen.* Rührt

man alkylsubstituierte aromat. KW-stoffe mit wasserfreier fl. HF bei 150—400° F (65 bis 204° C) u. genügend hohem Druck, um die fl. Phase aufrecht zu erhalten, so entstehen höher u. niedriger sd. alkylsubstituierte aromat. KW-stoffe. Das Verhältnis des Katalysators zur Beschickung beträgt mindestens 100, möglichst aber 200 Gew.-%. — Man rührt Xylol mit einer äquimol. Menge Bzl. u. 215 Gew.-% HF 2 Stdn. bei 356° F (180° C) u. 1,115 lbs./sq. in. u. erhält ohne Bldg. von Teer 41,2 Mol.-% Toluol u. 14,1 Mol.-% $C_6H_3(CH_3)_3$. (**A. P. 2 416 184**, ausg. 18/2. 1947.) ROICK. 1010

* **Universal Oil Products Co.**, übert. von: **Herman S. Bloch**, *Alkylierung aromatischer Kohlenwasserstoffe.* Ein aromat. KW-stoff wird mit einem Olefin bei Tempp. unter 150° alkyliert, u. zwar in Ggw. eines Katalysators, der zum größeren Teil aus $AlCl_3$ u. zum kleineren Teil aus $ZnCl_2$ besteht, wobei die Halogenide in solchen Mengenverhältnissen vorliegen, daß das Gemisch bei der Alkylierungstemp. fl. ist. — 80 (Teile) C_6H_6, 21 C_3H_6 u. 8,2 eines Katalysators, der aus 65 Gew.-% $AlCl_3$ u. 35 Gew.-% $ZnCl_2$ besteht u. einen E. von 117° aufweist, erhitzt man in einem Druckgefäß 1,5 Stdn. unter Rühren bei 125°. Das erhaltene Prod. besteht zum größten Teil aus $C_6H_5CH(CH_3)_2$. (**A. P. 2 426 665**, ausg. 2/9. 1947.) ROICK. 1010

* **Standard Oil Development Co.**, *Äthylbenzol* (I). Das bei der Einw. von Äthylen auf Bzl. in Ggw. von $AlCl_3$ als Nebenprod. entstehende *Polyäthylbenzol* (II) wird abgetrennt u. mit einem 50—100%ig. mol. Überschuß von Bzl. bei 55—121° mit dem aus der Hauptrk. stammenden, also teilerschöpften Katalysator behandelt. Z. B. erhitzt man 27 Mol C_2H_4 mit 40 Mol Bzl. in Ggw. von 1 Mol $AlCl_3$ unter Druck auf 71°. Das Reaktionsprod. besteht aus 1102 (Teilen) I, 878 II u. 1446 Benzol. Eine Fraktion von II, die 35 I u. 465 II enthält, wird dann mit 1000 Bzl. in Ggw. des $AlCl_3$ auf 71° erwärmt. Man erhält 558 I, 196 II u. 734 Benzol. (**E. P. 589 072**, ausg. 11/6. 1947.) NOUVEL. 1010

* **Standard Oil Development Co.**, *Alkylierung von aromatischen Kohlenwasserstoffen.* Vor der Einw. von Olefinen auf unreine aromat. KW-stoffe in Ggw. von FRIEDEL-CRAFTS-Katalysatoren wird eine $^1/_2$—2std. Behandlung der KW-stoffe mit 0,01 bis 0,1 Mol $AlCl_3$ bei 60—82° vorgenommen. Dadurch werden die Ausbeuten verbessert. Z. B. erhitzt man 1 Mol rohes, aus Steinkohlenteer stammendes Bzl. mit 0,01 Mol $AlCl_3$ 1 Stde. auf 71° unter Rückfluß u. behandelt dann mit $^1/_3$ Mol Äthylen in Ggw. von $AlCl_3$ 1 Stde. bei 71°. Die Ausbeute an *Äthylbenzol* ist um etwa 50% höher als bei der Alkylierung ohne Vorbehandlung u. um etwa 10% höher als bei der Verwendung von reinem Benzol. (**E. P. 590 492**, ausg. 18/7. 1947.) NOUVEL. 1010

Universal Oil Products Co., **Charles Lamar Thomas** und **Vladimir Haensel**, V. St. A., *Herstellung alkylierter aromatischer Kohlenwasserstoffe.* Man setzt einen aromat. KW-stoff mit einem Alkohol in Ggw. eines Katalysators um, der aus gefälltem SiO_2 besteht, außerdem mindestens eins der Oxyde Al_2O_3, ZrO_2, ThO_2 oder MgO enthält, im wesentlichen frei von Alkalien ist u. bei 455—540° calciniert wurde. Die Reaktionstempp. liegen bei prim. Alkoholen zwischen 260 u. 455°, bei sek. Alkoholen zwischen 215 u. 400°, bei tert. Alkoholen zwischen 150 u. 345°. Kontaktdauer: höchstens 15 Min.; Druck: 13,5—135 at. — Z. B. werden A. u. überschüssiges Bzl. bei 370° u. 61 at über einen fest angeordneten SiO_2-Al_2O_3-Katalysator geleitet (Kontaktdauer: 3,4 Min.), das Reaktionsgemisch, das *Monoäthylbenzol*, Polyäthylbenzole, Bzl. u. Äthylen enthält, abgekühlt, das bei 40,8 at u. n. Temp. kondensierte Bzl. u. Äthylen in das Verf. zurückgeleitet. — Der Katalysator kann kontinuierlich regeneriert werden. (**F. P. 918 944** vom 14/11. 1945, ausg. 21/2. 1947. A. Prior. 14/8. 1942.) DONLE. 1010

Soc. Beige de l'Azote & des Produits Chimiques du Marly (S. A.), Belgien, *Herstellung von Alkylbenzolen* in Dampfphase durch katalyt. Rk. von einem oder mehreren aromat. KW-stoffen oder ihren Gemischen mit Gasen oder Gasgemischen, die ein oder mehrere Olefine u. gegebenenfalls noch weitere Bestandteile enthalten, dad. gek., daß man in kontinuierlicher Arbeitsweise unter Druck, bei geeigneter Vol.-Geschwindigkeit u. bei einer zwischen 260 u. 400°, bes. 350 u. 390° liegenden Temp. die dampfförmigen Ausgangsstoffe über einen Katalysator leitet, der aus mit Orthophosphorsäure (I) imprägnierter Aktivkohle besteht. Unter diesen Bedingungen wandelt sich der Katalysator derart um, daß er aus gleichmäßig u. fein auf der Kohle verteilter Metaphosphorsäure besteht u. optimale Wrkg. hat. Die Rk. wird erforderlichenfalls dadurch homogenisiert, daß ein kräftiger Gasstrom, der z. B. aus dem alkylierenden Olefin bestehen u. wiedergewonnen werden kann, auf den Katalysator geblasen wird. — Die Ausgangsstoffe brauchen nicht rein zu sein, sondern können z. B. Kokereiprodd. (Bzl. u. Äthylen) sein. Je nach dem Mol-Verhältnis fallen neben Mono- auch Polyalkylderivv. unter Einstellung eines Gleichgewichts an. Falls nur Monoalkylverbb. gewünscht werden, läßt man das Olefin nicht auf den zu alkylierenden KW-stoff allein, sondern auf sein Gemisch mit

Di- u. Trialkylderivv. in dem dem Gleichgewicht entsprechenden Mengenverhältnis einwirken. In der Äthylierung von Bzl. liegt das optimale Verhältnis zwischen Äthylbenzol u. Polyäthylbenzolen bei ca. 35% an Polyäthylderivaten. Wird für die therm. Homogenisierung der Rk. ein Überschuß an Olefin eingesetzt, so läßt sich die hierdurch verursachte Störung des Gleichgewichts durch eine Verminderung der Kontaktdauer kompensieren. Um die Polyalkylierung prakt. zu verhindern, genügt es, mit dem KW-stoff kontinuierlich die Destillationsrückstände, die aus den ursprünglich zugesetzten Polyderivv. bestehen, in das Verf. zurückzuleiten. — Z. B. leitet man pro Stde. u. Liter Katalysator bei 400° u. 15—20 kg/cm² Druck 400 cm³ Bzl. zusammen mit Äthylen (im Verhältnis 2:3) in den Kontaktraum, zieht stündlich 350 g Reaktionsprod. ab u. zerlegt dieses in eine Fraktion vom Kp. 80—130° (56,4%), techn. *Äthylbenzol* (Kp. 130—150°; 26,3%) u. 17,3% Polyäthylbenzole. — Aus Toluol u. Äthylen die *3 Methyläthylbenzole* neben anderen Verbb.; aus Bzl. u. Propylen *Propylbenzol* usw. (**F. P. 920 685** vom 25/1. 1946, ausg. 15/4. 1947. Belg. Prior. 30/1. 1945.) DONLE. 1010

* **Universal Oil Products Co.**, übert. von: **Herman Pines**, *Komplexverbindungen aus Aluminiumhalogenid und olefinischen Ketonen als Katalysator für Kohlenwasserstoffreaktionen.* Der neue Katalysator für die Alkylierung, Isomerisierung, autodestruktive Alkylierung oder Entalkylierung besteht aus der Additionsverb. eines Al-Halogenids u. eines ungesätt. Ketons im Mol.-Verhältnis 1:1. Das Verhältnis kann bis auf 3:1 erhöht werden. Die Katalysatoren sind fl., wenn die verwendeten Ketone weniger als 10 C-Atome enthalten. Sie bilden nur wenig Schlamm bei der Rk. zwischen Olefinen u. Aromaten, u. es tritt keine Spaltung ein, wenn sie bei der Alkylierung eines Isoparaffins mit einem Olefin verwendet werden. Am wirksamsten ist ein Katalysator, der sich aus gleichen Mol.-Mengen $AlCl_3$ u. Mesityloxyd zusammensetzt. Dieser Katalysator dient bes. zum Isomerisieren von Alkylnaphthenen zu Verbb., die je nach den Arbeitsbedingungen eine höhere oder geringere Zahl von C-Atomen im Ring aufweisen. So kann z. B. Methylcyclohexan zum Dimethylcyclopentan oder Äthylcyclopentan isomerisiert werden. Methylcyclopentan kann zum Cyclohexan isomerisiert u. dieses zum C_6H_6 hydriert werden. Der Katalysator kann auch zum Entalkylieren von aromat. Verbb. mit Seitenketten mit mindestens 4 C-Atomen verwendet werden. Zur Durchführung einer autodestruktiven Alkylierung werden 2,2 Mol. n-C_5H_{12} 2 Stdn. bei 10—25° mit einem Gemisch von 0,5 Mol. Mesityloxyd u. 0,67 Mol. $AlCl_3$ verrührt. Nach dem Abtrennen des Katalysators durch Dekantieren beträgt die Ausbeute an KW-stoffen bezogen auf die C_5H_{12}-Beschickung 89%. Die erhaltenen KW-stoffe bestehen zu 12% aus iso-C_4H_{10}, 11,5% aus iso-C_5H_{12}, 61,5% aus n-C_5H_{12} u. zu 8% aus C_6H_{14} u. C_7H_{16}. — Zur Alkylierung von Aromaten kühlt man 40 g wasserfreies $AlCl_3$ u. 30 g Mesityloxyd getrennt auf —78° u. mischt anschließend unter Kühlen. 20 g des festen Reaktionsprod. mischt man mit 35 g C_6H_6 u. 15 g tert. C_4H_9Cl u. läßt 2 Stdn. bei 25° stehen. Das Umsetzungserzeugnis (40 g einer Fl.) enthält 8 g tert. $C_4H_9C_6H_5$ u. 8,5 g höhere Alkylbenzole, hauptsächlich p-(tert. $C_4H_9)_2C_6H_4$. (**A. P. 2 422 798**, ausg. 24/6. 1947.)
ROICK. 1010

* **Wellcome Foundation Ltd.**, übert. von: **Frederic C. Copp**, *N-Substituierte Formylhippursäureester.* Einen Ester der allg. Zus. R''CONR'CH_2CO_2R, worin R u. R' Alkyl oder Aralkyl u. R'' Alkyl oder Aryl bedeutet u. R'' Aryl oder einen geradkettigen Alkylrest mit 1—4 C-Atomen darstellen muß, wenn R' Alkyl bedeutet, behandelt man in Ggw. eines Alkalimetallalkoxydes mit einem Alkylformiat. Das erhaltene Prod. wird angesäuert. Ein Ester der Zus. R''CONR'CH(CHO)CO_2R oder R''CONR'C[:CH-(OH)]CO_2R wird erhalten. — Die Herst. der folgenden Verbb. ist beschrieben: *N-Methyl-α-formylhippursäureäthylester*, in Bzl. lösl. farblose Prismen, F. 129—130°; *N-Benzyl-α-formylhippursäureäthylester*, Tafeln aus Bzl., F. 136,5—137,5°. *α-Formyl-N-acetylsarkosinäthylester* erhält man als Öl bei Dest. im Hochvakuum, $Kp._{0,0001}$ 104°. Mit $C_6H_5NH_2$ u. $C_6H_5CH_2NH_2$ werden kryst. Derivv., F. 141° bzw. 107°, erhalten. *α-Formyl-N-caproyl-N-benzylglycinäthylester*, viscoses Öl, $Kp._{0,0001}$ 130°, reagiert mit Benzylamin unter Bldg. eines kryst. Deriv., F. 75°. (**E. P. 592 461**, ausg. 18/9. 1947.)
ROIK. 1270

* **Mathieson Alkali Works, Inc.**, *Chlorstyrole* erhält man durch Dehydrohalogenierung von (Chloräthyl)-chlorbenzolen bei 300—350° in Ggw. eines Katalysators, der aus einem Gemisch eines Erdalkaliphosphats mit einem Phosphat eines Metalls verschied. Wertigkeit, wie Co, Cr oder Mn, besteht. (**E. P. 588 605**, ausg. 29/5. 1947). ROIK. 1410

* **Taubmans Ltd.**, *1.1.1-Trihalogen-2.2-diaryläthane.* Ein Gemisch von Hemi- u. bzw. oder Diacetalen des Chlorals oder der entsprechenden Acetale, in denen das Cl ganz oder teilweise durch Br ersetzt ist, behandelt man in Ggw. von H_2SO_4 mit einer Arylverb., die fähig ist, mit H_2SO_4 Sulfonsäurederivv. zu bilden, u. trennt die erhaltenen

1.1.1-Trihalogen-2.2-diaryläthane ab. Man arbeitet bei Tempp. bis zu 200°. (Aust. P. 124 124, ausg. 8/5. 1947.) Roick. 2210

* **F. Hoffmann-La Roche & Co. A.-G.,** *1.2-Bis-(p-oxyphenyl)-1.2-dialkyläthylene und -äthane.* Man red. Alkyl-p-oxyphenylketone mit Na-Amalgam in alkal. Medium (NaOH), lagert das entstandene Pinakon zum Pinakolin um, red. mit Alkalimetall (Na) u. A. u. bewirkt mit HCl oder HBr wieder eine Umlagerung zum (ungesätt.) Pinakon bzw. mit HJ eine gleichzeitige Red. zum gesätt. Pinakon. Auf diese Weise wird z. B. Äthyl-p-oxyphenylketon über das *3.4-Bis-(p-oxyphenyl)-3.4-dioxyhexan* (F. 215—217°), das *3.3-Bis-(p-oxyphenyl)-4-oxohexan* (Öl; Diacetat, F. 91°) u. das *3.3-Bis-(p-oxyphenyl)-4-oxyhexan* (Öl; Dibenzoat, F. 172°) in das *3.4-Bis-(p-oxyphenyl)-3-hexen* (*Diäthylstilböstrol*) (F. 170—171°) bzw. in das *3.4-Bis-(p-oxyphenyl)-hexan* (*Hexöstrol*) (F. 185°) übergeführt. (E. P. 596 095, ausg. 29/12. 1947.) Nouvel. 2220

* **Honorary Advisory Council for Scientific and Industrial Research,** Canada, übert. von **Adrien Cambron** und **Francis L. W. McKim,** *Silberkatalysatoren,* die man durch vorsichtige therm. Zers. von organ. Ag-Verbb., wie $Ag_2C_2O_4$, erhalten kann, fördern die unmittelbare Oxydation von C_2H_4 zum $\overline{CH_2OCH_2}$, ergeben hohe Ausbeuten an dem gewünschten Oxyd u. verhindern die Bldg. von Nebenprodd., wie CO_2. (A. P. 2 426 761, ausg. 2/9. 1947.) Roick. 3030

* **Honorary Advisory Council for Scientific and Industrial Research** (Canada), *Silberkatalysatoren* zur *Oxydation von C_2H_4 zu Äthylenoxyd* bestehen im wesentlichen aus metall. Ag, SnO oder CdO, $CaCO_3$ u. bzw. oder CaC_2O_4. — Ein Gemisch von $Ag_2C_2O_4$ u. CaC_2O_4, erhalten durch Versetzen einer wss. Lsg. von $AgNO_3$ u. $Ca(NO_3)_2$ (0,5—7% des $AgNO_3$) mit $Na_2C_2O_4$, wird in Ggw. von H_2O u. einem inerten Gas, wie CO_2 oder N, bei Tempp. von 140—300° u. einem Druck von 5—200 at erhitzt, wobei das CaC_2O_4 gegebenenfalls nur teilweise in $CaCO_3$ umgewandelt wird. Der Ag u. Ca-Verbb. enthaltende Katalysator wird mit 0,5—10% SnO oder CdO vermengt, mit Äthylenglykol zu einer Paste verrührt u. in einer Kugelmühle gemischt. Ein möglichst metall. Träger wird in dünner Schicht mit der Paste überzogen u. das Verdünnungsmittel durch Erhitzen verdampft. Der Katalysator wird durch S-Verbb., wie H_2S u. durch halogenierte KW-stoffe, wie Äthylendichlorid, vergiftet. Er kann dadurch reaktiviert werden, daß man von diesen Giften freie Umsetzungsteilnehmer in zur n. Beschickung entgegengesetzter Richtung durch die Reaktionszone schickt. (E. P. 591 670, ausg. 26/8. 1947.) Roick. 3030

* **Shell Development Co.,** übert. von: **Harry de V. Finch** und **Ingolfur Bergsteinsson,** *Silberkatalysator für Olefinoxydationen.* Ein hochakt. Ag-Katalysator kann auf einem Träger durch die Ag-Spiegeltechnik erhalten werden. — Der Träger wird mit einem organ. oder anorgan. lösl. Ag-Salz u. dann nacheinander mit NH_3 oder NH_4OH, einer starken Base, wie NaOH, erneut mit NH_3 oder NH_4OH u. schließlich mit einem reduzierendem Mittel, wie Zucker, HCHO usw. behandelt. Ein dünner akt. Ag-Film wird niedergeschlagen. (A. P. 2 424 083, ausg. 15/7. 1947.) Roick. 3030

* **Shell Development Co.,** übert. von: **Harry de V. Finch** und **Ingolfur Bergsteinsson,** *Olefinoxyde.* C_2H_4O erhält man aus C_2H_4 u. überschüssiger Luft in Ggw. eines nach A. P. 2 424 083 (siehe vorst. Ref.) hergestellten Ag-Katalysators bei Tempp. zwischen 200—360° u. bei n., unter- oder überatmosphär. Drucken. (A. P. 2 424 084, ausg. 15/7. 1947.) Roick. 3030

* **Shell Development Co.,** übert. von: **Ingolfur Bergsteinsson** und **Harry de V. Finch,** *Silberkatalysator für Olefinoxydationen.* Ein hochakt. Ag-Katalysator für Olefinoxydationen wie er nach A. P. 2 424 083 (siehe vorst. Reff.) erhalten werden kann, wird auf Si, SiC oder Si–SiC enthaltende keram. MM. niedergeschlagen. (A. P. 2 424 085, ausg. 15/7. 1947.) Roick. 3030

* **Shell Development Co.,** übert. von: **Ingolfur Bergsteinsson** und **Harry de V. Finch,** *Olefinoxyde.* C_2H_4O erhält man aus C_2H_4 u. O (im Überschuß) in Ggw. eines nach A. P. 2 424 083 (siehe vorst. Reff.) herstellbaren Ag-Katalysators, der auf Si, SiC usw. niedergeschlagen ist, bei Tempp. zwischen 200 u. 360° u. n., unter- oder überatmosphär. Drucken. (A. P. 2 424 086, ausg. 15/7. 1947.) Roick. 3030

* **Wyandotte Chemicals Corp.,** übert. von: **Joseph R. Heard jr.,** *Trennung des Äthylenchlorhydrins von höheren Chlorhydrinen.* Man behandelt eine Mischung von Äthylenchlorhydrin u. Propylenchlorhydrin 5 Min. bei 25° mit einer dem letzteren äquivalenten Menge von 10%ig. wss. $Ca(OH)_2$ u. entfernt das gebildete Propylenoxyd durch Abgießen. Das erhaltene reine *Äthylenchlorhydrin* kann durch Erhitzen mit $Ca(OH)_2$ auf 100° in *Äthylenoxyd* umgewandelt werden. (A. P. 2 417 685, ausg. 18/3. 1947.) Nouvel. 3030

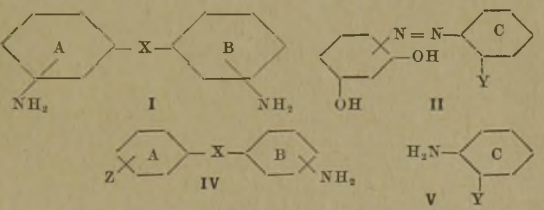
X. Färberei. Organische Farbstoffe.

C. V. Handelsonderneming Joco, Holland, *Tablettenförmiges Produkt zum Färben von Textilien.* Man löst (dispergiert) den Farbstoff in W., gegebenenfalls unter Zusatz eines Dispergiermittels, mischt die Lsg. mit einem Egalisiermittel, einem krystallwasserhaltigen Na-Salz, einem sich mit W. vereinigenden Alkalisalz u. zweckmäßig einem W. enthärtenden Mittel, erhitzt u. tablettiert die Masse. — Z. B. verrührt man 3—9 g Farbstoff mit 10—20 cm³ eines netzenden Öls, gibt 100—300 cm³ weiches W. zu, kocht auf, filtriert, versetzt mit 25—50 g Fettalkoholsulfonat u. 30—50 cm³ Leimlsg.; nun erwärmt man ca. 180 g Na_2SO_4, 200—300 g wasserfreies Na_2HPO_4 u. 50—100 g $NaPO_3$ mit W. auf 80—90°, kühlt diese Lsg. auf 40° ab, mischt u. formt das Produkt. (**F. P. 926 908** vom 14/5. 1946, ausg. 15/10. 1947). Donle. 7021

I. R. Geigy A. G., Schweiz, *Herstellung chromierbarer Azofarbstoffe. 5.8-Dichlor-1-naphthol* (**I**) wird mit diazotierter *4-Chlor-5-nitro-2-aminophenol-6-sulfonsäure* (**II**) *oder 3.4-Dichlor-5-nitro-2-aminophenol-6-sulfonsäure* (**III**) gekuppelt. — Der Farbstoff aus **I** u. **II** färbt Wolle (**B**) aus saurem Bad in rotvioletten Tönen, die sich bei der Nachchromierung in blaugraue, lichtechte Töne ändern. — Farbstoff aus **I** u. **III** blauviolett, bei Chromierung grünlichblau auf **B**. — Herst. von **III**: Man stellt aus *3.4-Dichlor-2-aminophenol-6-sulfonsäure* mit $COCl_2$ das *Benzoxazolon* her, nitriert es u. spaltet den Oxazolonkern mit alkal. Mitteln. (**F. P. 925 702** vom 16/4. 1946, ausg. 11/9. 1947. Schwz. Prior. 17/4. 1945.) Donle. 7053

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Werke: Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Herstellung von Azofarbstoffen,* die weder Sulfon- noch Carbonsäuregruppen enthalten u. der allg. Formel A–N=N–Aryl–N(X)–R–COOY entsprechen; in dieser bedeuten A einen aromat. Rest, R eine Kette von mindestens 2, gegebenenfalls substituierten Methylengruppen, Y einen oxygruppenfreien Alkyl- oder Aralkylrest, X Wasserstoff, einen Alkyl-, Cycloalkyl-, Aralkyl-, Aryl- oder Carboxylrest, wobei die substituierte Aminogruppe mit den Methylengruppen auch zu einem Ring zusammengeschlossen sein kann. Man diazotiert carbon- u. sulfonsäuregruppenfreie aromat. Amine u. kuppelt sie mit Arylaminocarbonsäureestern der allg. Formel Aryl-N(X)–R–COOY; auch kann man ein Salz einer entsprechenden freien Azofarbstoffcarbonsäure mit Dimethylsulfat oder Alkylhalogenid verestern; oder die Gruppe R–COOY in einen geeigneten, eine prim. oder sek. Aminogruppe enthaltenden Azofarbstoff einführen, z. B. durch Anlagerung eines ungesätt., aliphat. Carbonsäureesters oder durch Behandlung des Farbstoffes mit einem ω-Halogencarbonsäureester. — Die als Ausgangsstoffe dienenden Ester stellt man z. B. durch Veresterung der entsprechenden Carbonsäuren oder durch Anlagerung von Acrylsäuremethylester, Methacrylsäureäthylester usw. an kupplungsfähige prim. oder sek. Arylamine her. — Die Farbstoffe eignen sich zur *Färbung von Celluloseestern u. -äthern, ferner von Fettstoffen, Ölen u. Wachsen*; sowie für die *Herst. von Anstrichfarben mit Alkohol- oder Nitrocelluloselacken.* In Ggw. von Dispergiermitteln lösen sie sich zu koll., ohne Rückstand filtrierbaren Lösungen. — Folgende Farbstoffe sind unter Angabe des Farbtones auf Acetatseide oder in Celluloseesterlacken genannt: *1-Amino-4-nitrobenzol* (**I**) → *γ-(N-Äthyl-N-phenyl)-aminobuttersäureäthylester* (**VIII**), rot; *3-Chlor-4-aminoacetophenon* (**XI**) → **VIII**, scharlachrot; *1-Aminobenzol-4-carbonsäureäthylester* (**XII**) → **VIII**, orange; **I** → *1-N.N-Di-(carboxyäthyl)-amino-3-methylbenzol*, scharlachrot; **XII** → *β-(N-Methyl-N-3-methylphenyl)-aminopropionsäuremethylester* (**VII**), orange; **XI** → **VII**, scharlachrot; *4-Amino-1.1'-azobenzol* → **VII**, lachsrot; *2-Amino-6-methoxybenzothiazol* (**II**) → **VII**, rosa; **II** → *β-(N-Äthyl-N-phenyl)-aminopropionsäuremethylester* (**IX**), eosinrot; **I** → *β-(N-Mehyl-N-phenyl)-aminopropionsäurebutylester*, lachsrot; *1-Amino-2-methyl-4-nitrobenzol* → **VII**, scharlachrot; *1-Amino-2-chlor-4-nitrobenzol* (**III**) → **VIII**, rubinrot; **III** → **IX**, rot; **III** → *β-(N-Äthyl-N-3-methylphenyl)-aminopropionsäuremethylester* (**XIII**), rubinrot; *1-Amino-2.6-dichlor-4-nitrobenzol* (**IV**) → **IX**, orangebraun; **IV** → **VII**, braunrot; *1-Amino-2-oxy-4-nitrobenzol* (**V**) → **VII**, rosa; **V** → **XIII**, rubinrot; *1-Amino-2-methoxy-4-nitrobenzol* (**VI**) → **VIII**, erdbeerrot; **VI** → **VII**, rot; **VI** → *β-(N-Methyl-N-3-methylphenyl)-aminopropionsäureäthylester* (**X**), erdbeerrot; *1-Amino-2-methoxy-4-nitro-5-methylbenzol* → **VII**, scharlachrot; *1-Amino-2.5-dimethoxy-4-nitrobenzol* → **VII**, weinrot; *1-Amino-2-cyan-4-nitrobenzol* → **VII**, bordeaux; *1-Amino-2.4-dinitrobenzol* → **IX**, weinrot; *1-Amino-2.4-dinitro-6-brombenzol* → **IX**, violett; *1-Amino-2.4-dinitro-6-cyanbenzol* → **IX**, blau; *1-Aminonaphthalin* → **IX**, orange; **I** → *β-(N-Oxyäthyl-N-3-chlorphenyl)-aminopropionsäureäthylester*, scharlachrot; **I** → *β-[N-(β'-Cyanäthyl)-N-(3-methyl-6-methoxyphenyl)]-aminopropionsäuremethylester*, rubinrot; **I** → *1-(N.N-Dicarboxyäthyl)-amino-3-methylbenzolmethyläthylester*, scharlachrot; **I** → **X**, rot; *1-Amino-3-nitrobenzol* → **X**, orange. (**F. P. 924 341** vom 22/3. 1946, ausg. 1/8. 1947.) Donle. 7053

I. R. Geigy A. G., Schweiz, *Herstellung von Polyazofarbstoffen.* Man kuppelt ein tetrazotiertes Diamin der Formel I in beliebiger Reihenfolge einerseits mit 1 Mol eines Monoazofarbstoffes II oder seiner Cu-Komplexverb. u. andererseits mit 1 Mol eines 3-Methyl-5-pyrazolons (III), wobei man die Komponenten zweckmäßig so wählt, daß die Endprodd. mindestens eine Sulfonsäuregruppe enthalten, u. behandelt die Polyazofarbstoffe, falls sie nicht bereits Cu enthalten, schließlich mit Cu abgebenden Mitteln in Substanz oder auf der Faser. X bedeutet eine direkte Bindung oder eine der Gruppen –NHCO–, –CONH–, –NHCONH–; Y eine Oxygruppe oder einen in eine solche überführbaren Substituenten; R ein H-Atom, eine Alkylgruppe oder einen beliebig substituierten Arylrest. Die Kerne A, B u. C können noch andere Substituenten enthalten. — Zu den gleichen Farbstoffen gelangt man auch, wenn man eine diazotierte Verb. **IV**, in der Z für eine Nitro- oder Acylaminogruppe steht, mit 1 Mol **II** oder **III** kuppelt, die Nitro- oder Acylaminogruppe in eine NH_2-Gruppe umwandelt, den Aminoazofarbstoff diazotiert u. mit 1 Mol **III** oder **II** kuppelt; oder wenn man **I** mit 1 Mol **III** u. 1 Mol *Resorcin* (**VI**) kuppelt u. den entstehenden Disazofarbstoff mit 1 Mol eines diazotierten Amins der Zus. **V** vereinigt. Die Farbstoffe färben Fasern aus natürlicher oder regenerierter Cellulose in lichtechten, gelbbraunen bis rötlichbraunen Tönen. — Beispiele: *Benzidin* (**VIII**) → (saurer *Monoazofarbstoff aus 6-Chlor-2-aminophenol-4-sulfonsäure* → **VI**) → *1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon* (**XIII**) oder *1-(3'-Chlor-* oder *3'-Aminophenyl)-3-methyl-5-pyrazolon* oder *1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-3'-*oder *-4'-sulfonsäure(amid)* oder *3-Methyl-5-pyrazolon* (**XI**). — *4.4'-Diaminodiphenylharnstoff* (**VII**) → [*Monoazofarbstoff* (**X**) *aus 2-Amino-1-oxybenzol-4-sulfonsäure* → **VI**] → *1-(4'-Sulfophenyl)-3-methyl-5-pyrazolon* (**XII**). Analoge Farbstoffe, wenn **VII** durch **VIII**, *o-Tolidin*, *m'-* oder *p'-Aminobenzoyl-p-phenylendiamin* (**IX**) ersetzt wird. — **IX** → **X** → **XI**. Anstatt **X** können



Monoazofarbstoffe aus **VI** *u. 2-Amino-1-oxybenzol-4-carbonsäure, 4-Nitro-2-amino-1-oxybenzol-6-sulfonsäure, 6-Nitro-2-amino-1-oxybenzol-4-sulfonsäure, 4-Chlor-2-amino-1-oxybenzol-6-sulfonsäure, 6-Chlor-2-amino-1-oxybenzol-4-sulfonsäure, 4-Acetyl- oder 4-Benzoylamino-2-amino-1-oxybenzol-6-sulfonsäure, 6-Acetylamino- oder 6-Benzoylamino-2-amino-1-oxybenzol-4-sulfonsäure* verwendet werden. — *Farbstoff aus 1-(4'-Nitrobenzoylamino)-4-aminobenzol-3-sulfonsäure* → **XI** wird mit Na_2S zum *Aminoazofarbstoff* red., dieser diazotiert u. mit *Monoazofarbstoff* **X** gekuppelt. **X** kann durch *Monoazofarbstoffe aus* **VI** *u. 4-Methyl-2-amino-1-oxybenzol, 4-Methyl-2-aminophenoxyessigsäure, 4-Chlor-2-amino-1-oxybenzol oder 4-Nitro-2-amino-1-oxybenzol* ersetzt werden. — *Benzidinmonosulfonsäure* → **X** → **XI**. — **VIII** → **X** → **XII**. — **VIII** → **X** → **XIII**. — **IX** → **X** → *3-Methyl-5-pyrazolon* (**XVII**) *von Dehydrothiotoluidinsulfonsäure*. — *Dianisidin* → [*6-Nitro-2-amino-1-oxybenzol-4-sulfonsäure* (**XV**) → **VI**] → **XI**. — *1-(4'-Aminobenzoylamino)-3-aminobenzol* → (*2-Amino-1-methoxybenzol-4-sulfonsäure* → **VI**) → **XI**. — *4.4'-Diamino-3.3'-dimethoxydiphenylharnstoff* → **X** → *1.3-Dimethyl-5-pyrazolon* (**XIV**). — **VIII** → **X** → **XI**. — *1-(4'-Aminobenzoylamino)-4-aminobenzol-3-sulfonsäure* (**XVI**) → (*Monoazofarbstoff aus* **VI** *u. dem Farbstoff 1-Amino-4-oxybenzol-3-carbonsäure* → *1-Amino-2-methoxy-5-methylbenzol*) → *1-(3'-Aminophenyl)-3-methyl-5-pyrazolon*. — **IX** → (*6-Chlor-2-amino-1-oxybenzol-4-sulfonsäure* → **VI**) → **XIV**. — **VII** → **X** → **XI**. — **VIII** → (*2-Amino-1-äthoxybenzol-4-sulfonsäure* → **VI**) → *1-Phenyl-3-methylpyrazolon-3'-sulfonsäureamid*. — *1-(3'-Aminobenzoylamino)-4-aminobenzol* → **X** → **XI**. — *4.4'-Diamino-3.3'-dimethyldiphenyl* → (**XV** → **VI**) → **XI**. — *4.4'-Diamino-3.6.3'. 6'-tetramethoxydiphenylharnstoff* → **X** → **XI**. — *1-(3'-Aminobenzoylamino)-4-aminobenzol-3-sulfonsäure* → (*2-Amino-1-methoxybenzol-4-sulfonsäureamid* → **VI**) → **XI**. — **XVI** → (*2-Amino-1-oxybenzol-4-sulfonsäureamid* → **VI**) → **XI**. — **VIII** → **X** → **XVII**. — **VIII** → (*4-Chlor-2-amino-1-oxybenzol-6-sulfonsäure* → **VI**) → *1-Äthyl-3-methyl-5-pyrazolon*. — *1-(4'-Aminobenzoylamino)-4-aminobenzol-3-carbonsäure* → **X** → **XI**. — **VIII** → (**XV** → **VI**) → **XI**. — *4.4'-Diaminodiphenyl-3-sulfonsäure* → (*Monoazofarbstoff aus* **VI** *u. dem Farbstoff 4-Chlor-1-aminobenzol-3-sulfonsäure* → *4-Methyl-2-amino-1-oxybenzol*) → **XIII**. — *4.4'-Diamino-3.3'-dimethoxy-6.6'-dimethyldiphenylharnstoff* → (**XV** → **VI**) → **XI**. — *1-(4'-Nitrobenzoylamino)-3-aminobenzol* → **X** → **XI**. — **IX** → (*4.4'-Dioxy-3-aminobenzophenon-3'-carbonsäure* → **VI**) → **XI**. — *3.3'-Diaminodiphenylharnstoff* → **X** → **XI**. (**F. P. 926 959** vom 15/5. 1946, ausg. 16/10. 1947. Schwz. Prior. 16/5. 1945.) Donle. 7055

Imperial Chemical Industries Ltd., Norman Hulton Haddock und **Clifford Wood**, England, *Herstellung neuer wasserlöslicher Phthalocyaninderivate.* Man behandelt ein

Phthalocyanin, das mindestens 2 Chlormethyl- oder Brommethylgruppen enthält, nach an sich bekannten Verff. derart, daß die Cl- oder Br-Atome gegen quaternäre oder ternäre Salzgruppen ausgetauscht werden. Die neuen Verbb. entsprechen also der allg. Formel $R(CH_2X)_n$, in der R einen metallhaltigen oder metallfreien, substituierten oder unsubstituierten Phthalocyaninrest, X eine quaternäre oder ternäre Salzgruppe u. n eine Zahl>1 bedeuten. Die Ausgangsstoffe werden durch Erhitzen eines Phthalocyanins mit $AlCl_3$ u. einem Chlor- oder Brommethylierungsmittel, zweckmäßig in Ggw. eines inerten tert. Amins, gewonnen. — Die Einführung der salzartigen Reste geschieht z. B. nach folgenden Verff.: a) Umsetzung des Halogenmethylphthalocyanins mit einem tert. Amin [*Pyridin* (**V**), *Hexahydrodimethylanilin*, *Triäthylamin* (**III**), *Tetramethylthioharnstoff* (**IV**), *Diäthylaminoäthanol* (**VIII**)]; b) mit einer Alkalimercaptanverb. RSH (R steht für Alkyl, Cycloalkyl, Aralkyl oder Aryl), wobei die Halogenatome gegen Reste RS ausgetauscht werden, u. Behandlung der entstehenden Sulfide mit zur Bldg. von Sulfoniumverbb. geeigneten Estern [*Dimethylsulfat* (**I**), *p-Toluolsulfonsäuremethylester* (**X**)]; c) Umsetzung mit einem, mindestens 1 direkt an N gebundenes H-Atom enthaltenden Thioharnstoff zu Isothiuroniumsalzen. — Die Prodd. färben Baumwolle (**A**) u. a. Textilien aus wss .Lsgg. in wasch- u. lichtechten, glänzend blauen oder grünen Tönen. Die Wasserlöslichkeit kann durch Zugabe von Stoffen, die die Oberflächenspannung herabsetzen, bes. Kondensationsprodd. aus *β-Naphthol* (**VI**) u. *Äthylenoxyd* (**VII**), erhöht werden. — Z. B. zermahlt man 10 (Teile) *Cu-Tri-(chlormethyl)-phthalocyanin* (**II**) [aus *Cu-Phthalocyanin* (**XI**) durch Behandlung mit *symm. Dichlordimethyläther* (**XII**) in Ggw. von $AlCl_3$ u. **III** bei 60° erhalten] u. 100 *β-Äthoxyäthanol* (**XIV**) 16 Stdn. mit grobem Sand, versetzt die feine Suspension mit einer Lsg. von 14,6 CH_3SNa in 100 A., erwärmt innerhalb 1 Stde. auf 100°, filtriert das *Cu-Tri-(methylmercaptomethyl)-phthalocyanin* (**IX**), behandelt es 15 Min. bei 90° mit 65 **I**, gibt 150 Aceton zu, filtriert u. wäscht aus. Glänzend blaues Pulver, das **A** in leuchtend blauen Tönen färbt. — 10 **II** werden mit 50 **IV** umgesetzt. Blauer Farbstoff für **A**. — Aus **II** u. **V** grünlichblauer Farbstoff für **A**. — Aus **II** u. *Thioharnstoff* (**XIII**), *N-Methyl-*, *N.N'-Dimethyl-* oder *N.N.N'-Trimethylthioharnstoff* analoge Produkte. — **II** gibt mit **III** in Benzylalkohol ein in W. wenig lösl., jedoch in einer verd. Lsg. eines Prod. aus **VI** u. 10 Mol **VII** leicht lösl. Erzeugnis. — Weitere Beispiele für die Umsetzung von **II** mit *N.N-Dimethylcyclohexylamin* oder **VIII**. — Aus **IX** u. **X** ein blauer Farbstoff. — Aus *Cu-Tetra-(chlormethyl)-phthalocyanin* (aus **XI** u. **XII** in Ggw. von $AlCl_3$ u. **III** bei 85—90°) mit CH_3SNa, dann **I** grünlichblauer Farbstoff. — Aus *Cu-Di-(chlormethyl)-phthalocyanin* u. **XIII** ein Farbstoff, blau auf **A**. — Ein *Gemisch* (**XVI**) *aus Cu-Penta- u. -Hexa-(chlormethyl)-phthalocyanin*, das durch Umsetzung von **XI** mit **XII** in Ggw. von $AlCl_3$ u. Pyridin bei 65—67° erhalten wird, wird fein zermahlen, mit $C_6H_5 \cdot CH_2SH$ (**XV**) in Ggw. von in **XIV** gelöstem Na zu einem Gemisch von Cu-*Penta- u. -Hexa-(benzylmercaptomethyl)-phthalocyanin* umgesetzt u. dieses mit **I** erhitzt. Grünlichblaue Töne auf **A**. — Ein analoges Prod. entsteht, wenn **XV** durch *p-Thiokresol* ersetzt wird. — *Cu-Tetra-(chlormethyl)-tetra-4-benzoylphthalocyanin* (aus *Cu-Tetra-4-benzoylphthalocyanin* u. **XII** in Ggw. von $AlCl_3$ u. **III**) gibt, mit CH_3SNa u. dann mit **I** umgesetzt, einen grünlichblauen Farbstoff für **A**. — Aus *Cu-Octa-(chlormethyl)-tetra-4-phenylphthalocyanin* (durch Umsetzung von *Cu-Tetra-4-phenylphthalocyanin* mit **XII** in Ggw. von $AlCl_3$) u. **IV** gelblichgrüner **A**-Farbstoff. — Aus *Cu-Tetra-(chlormethyl)-tetra-4-phenylphthalocyanin*, das aus *Cu-Tetra-4-phenylphthalocyanin* u. **XII** in Ggw. von Nitrobenzol entsteht, mit **V** ein gelblichgrüner Farbstoff. Ein Gemisch von *Ni-Di-* u. *-Tri-(chlormethyl)-phthalocyanin* (hergestellt aus *Ni-Phthalocyanin* u. **XII** in Ggw. von $AlCl_3$ u. **III**) wird mit CH_3SNa, dann mit **I** umgesetzt. Grünlichblaue Töne auf **A**. — Das aus **XI** bei der Behandlung mit *symm. Dibrommethyläther* in Ggw. von $AlCl_3$ u. **III** zugängliche *Cu-Tri-(brommethyl)-phthalocyanin* gibt mit **V** einen **A** grünlichblau färbenden Farbstoff. — Aus *metallfreiem Tri-(chlormethyl)-phthalocyanin* (durch Behandlung von *metallfreiem Phthalocyanin* mit **XII** in Ggw. von $AlCl_3$ u. **III** gewonnen) mit **V** ein grünlichblaue Töne auf **A** erzeugendes Produkt. — **XVI** wird mit *Cyclohexyl-* oder *Butylmercaptan* zu blauen Farbstoffen umgesetzt. (**F. P. 923 448** vom 7/3. 1946, ausg. 7/7. 1947. E. Prior. 6/12. 1944.)

Donle. 7073

Imperial Chemical Industries Ltd., Norman Hulton Haddock und **Clifford Wood**, England, *Herstellung neuer Phthalocyaninderivate, die Chlormethyl- oder Brommethylsubstituenten enthalten*. Ein metallhaltiges oder metallfreies Phthalocyanin, das gegebenenfalls substituiert ist, wird mit $AlCl_3$ u. mit *symm. Dichlordimethyläther* (**I**) oder *Dibromdimethyläther* (**II**) oder mit einer Substanz, die in Ggw. von $AlCl_3$ in gleicher Weise wie **I** wirkt (*Paraformaldehyd*), erhitzt u. zwar vorzugsweise in Ggw. eines tert. Amins, das der Chlor- oder Brommethylierung nicht zugänglich ist [Triäthylamin (**III**), Pyridin]. Die Anzahl der in das Mol. eintretenden Halogenmethylgruppen richtet sich nach

dem Mengenverhältnis u. der Beschaffenheit der Ausgangsstoffe sowie nach der Reaktionstemp. u. Reaktionsdauer. — Die Prodd. sind äußerst reaktionsfähig u. können z. B. mit tert. Aminen zu quaternären Ammoniumsalzen; mit Mercaptanen zu Sulfiden; u. mit Thioharnstoff zu Isothiuroniumsalzen umgesetzt werden. *Zwischenprodd. für die Herst. von Farbstoffen u. Pigmenten.* — Z. B. versetzt man 30 (Teile) wasserfreies, grob gepulvertes $AlCl_3$ allmählich mit 11 wasserfreiem **III**, wobei die Temp. des fl. werdenden Gemisches auf 150° steigt, verrührt, läßt auf 60° abkühlen, gibt 6,5 **I** u. unter Rühren bei 55—60° in mehreren Anteilen 5 *Cu-Phthalocyanin* (**IV**) zu. Nun erhitzt man die dunkelbraune Fl. 60 Min. auf 60 ± 2°, gießt sie in 100 kaltes W., das 30 konz. HCl enthält, wobei mit Eis auf 20—30° gekühlt wird, filtriert die Suspension, wäscht den blauen Rückstand mit W. u. A., trocknet ihn bei 60°. Er enthält 15% Cl u. besteht im wesentlichen aus *Cu-Tri-(chlormethyl)-phthalocyanin* (**VI**). — Aus den gleichen Ausgangsstoffen (30 $AlCl_3$, 10 **I** u. 5 **IV**) entsteht bei etwas abgewandelten Reaktionsbedingungen *Cu-Di-(chlormethyl)-phthalocyanin* (**V**) bzw. *Cu-Tetrachlorphthalocyanin* bzw. ein Gemisch aus **V** u. **VI**. — Aus **IV** mit **II** in Ggw. von $AlCl_3$ u. **III** *Cu-Tri-(bromethyl)-phthalocyanin.* — Aus *Ni-Phthalocyanin* u. **I** ein Gemisch von *Ni-Di-* u. *-Tri-(chlormethyl)-phthalocyanin.* — Aus *metallfreiem Phthalocyanin* hauptsächlich *Tri-(chlormethyl)-phthalocyanin.* — Aus *Cu-Tetra-(4-benzoyl)-phthalocyanin* u. **I** grünlichblaues *Cu-Tetra-(chlormethyl)-tetra-(4-benzoyl)-phthalocyanin.*—Aus *Cu-Tetra-(4-phenyl)-phthalocyanin* (**VII**) u. **I** glänzend grünes *Cu-Octa-(chlormethyl)-tetra-(4-phenyl)-phthalocyanin.* — Aus *Cu-Tetra-(4-thiocyan)-phthalocyanin* u. **I** *Cu-Tri-(chlormethyl)-tetra-(4-thiocyan)-phthalocyanin,* dunkelgrün. — Ferner aus **IV** u. **I** ein Gemisch von *Cu-Penta-* u. *-Hexa-(chlormethyl)-phthalocyanin,* blau; aus **VII** u. **I** *Cu-Tetra-(chlormethyl)-tetra-(4-phenyl)-phthalocyanin.* (**F. P. 923 717** vom 11/3. 1946, ausg. 16/7. 1947. E. Priorr. 17/11. 1944 u. 16/11. 1945.) Donle. 7073

XIa. Farben. Anstriche. Lacke. Naturharze.

O. Merz, *Zur Fabrikationskontrolle mit dem Refraktometer.* Refraktometr. Kontrolle fl. Rohstoffe (Lösungs-, Weichmachungsmittel), lösl. fester Stoffe (Harze in Lsgg.), des W.-Geh. alkohol- oder butanolfeuchter Kollodiumwolle, refraktometr. Analyse von Zweistoffgemischen u. Mehrstoffgemischen. (Farben, Lacke, Anstrichstoffe **1**, 19—20. Aug. 1947.) Scheifele. 7100

Felix Wilborn, *Nichtwässerige Anstrichmittel.* Allgemeiner Überblick über die Verff. zur Prüfung der fl. Anstrichmittel u. der Anstriche. (Arch. techn. Mess. **1947**. T 10. Juli. Berlin.) Wilborn. 7106

Erich A. Becker, *Messung optischer Eigenschaften von Anstrichen.* (*Messungen von Helligkeit [Weiß- und Schwarzgehalt], Farbton, Deckfähigkeit und Glanz flüssiger Anstrichfarben und fester Farbfilme.*) Helligkeitsmessung: Kugelreflektometer in Verb. mit dem Pulfrich-Photomter, lichtelektr. Reflexionsmesser nach Lange. Farbtonbest.: Vgl. mit Farbtonkarten, Farbmessung nach Ostwald. Deckfähigkeitsmessung: Kryptometer nach Pfund, Deckfähigkeitsmesser der Deutschen Reichsbahn, Kontrastgrundverf., Glanzmessungs-Photometer nach Pulfrich u. Ostwald, Glanzmesser nach Lange. (Arch. techn. Mess. **1947**. T 26—T 27. Okt. Leverkusen.) Wilborn. 7106

A. P. Kreschkow und **K. F. Kalushenina,** *Eine neue synthetische Kautschuk- und Lackart auf Siliciumgrundlage.* Überblick über die Vorteile der von der General Electric Co. u. Down Corning hergestellten Kautschuk- u. Lackarten auf Si-Grundlage, den sogenannten *Siliconkautschuken* u. *Siliconlacken.* (Легкая Промышленность [Leichtind.] **7**. Nr. 1. 38—39. Jan. 1947.) Förster. 7116

---

* **Shell Development Co.,** übert. von: **Franklin A. Bent** und **Elbert A. Peterson**l *Reaktionsprodukte aus Tallöl und Allylverbindungen. Tallöl* wird mit monomeren oder polymeren *Allylalkoholen* oder *Allylestern* auf 150—300° erhitzt. Dabei findet eine Veresterung oder Umesterung der Alyllverbb. mit den Harz- u. Fettsäuren des Tallöls statt. Es entstehen Harze, die für sich oder in Kombination mit anderen Harzen als Farbträger bei der Herst. von Anstrichfarben verwendet werden. (**E. P. 587 557**, ausg. 29/4. 1947.) Nouvel. 7097

* **Soc. des Usines chimiques Rhône-Poulenc,** *Ester von 5-Halogenpentanolen.* Setzt man Tetrahydropyran (**I**) mit Carbonsäurehalogeniden um, so wird der Pyranring geöffnet u. man erhält die entsprechenden 5-Halogenpentylester der verwendeten Carbonsäure. Die Ester finden als *Lösungsmittel, Plastifizierungsmittel* u. *organ. Zwischenprodd.* Verwendung. — 43 (Teile) **I** u. 0,2 Zn-Pulver erhitzt man auf 60° u. fügt langsam unter Rückfluß 40 CH_3COCl hinzu. Man kühlt das Gemisch, verd. mit Ae., wäscht mit H_2O,

dann mit verd. Na_2CO_3-Lsg. u. destilliert. Man erhält 70 *5-Chlorpentylacetat*, Kp.$_{27}$ 125—126°. In ähnlicher Weise können die folgenden Ester aus den entsprechenden Acylhalogeniden erhalten werden: *5-Chlorpentylbenzoat*, Kp.$_6$ 154°; *5-Chlorpentyl-p-nitrobenzoat*, Kp. 185—190°, F. 29°; u. *5-Brompentyldiäthylacetat*, Kp.$_{10}$ 170—173°. (**E. P. 593 913**, ausg. 29/10. 1947.) Koick. 7101

Carbide & Carbon Chemicals Corp. und **Thomas Franklin Carruthers**, V. St. A., *Weichmacher für plastische Massen, wie Polyvinylchlorid, Nitrocellulose, Äthylcellulose, Polyvinylbutyral, Celluloseacetat*, bestehend aus *Phosphorsäuretri-(2-äthylhexyl)-ester* (I), der in Mengen bis zu ca. 50% verwendet wird. Die Herst. erfolgt z. B. aus *2-Äthylhexanol-(1)* u. $POCl_3$ in einem inerten Lösungsm. (Bzl.) u. in Ggw. eines HCl-bindenden Mittels (Pyridin). Leicht gelbliche Fl.: Kp.$_{3,5}$ 203°, $D.^{20}_{20}$ = 0,924. — Lacke, die I enthalten, bilden klare, biegsame Filme. (**F.P. 925 715** vom 17/4. 1946, ausg. 11/9. 1947. A. Prior. 10/6. 1944.) Donle. 7101

XIb. Polyplaste (Kunstharze. Plastische Massen).

M. N. Burleson, *Vinylharzpaste*. Die Paste wird durch einfaches Verrühren von Harzspezialtypen, z. B. „*Geon Paste Resin*", mit einem Weichmacher hergestellt u. ist unbegrenzt in diesem Zustande haltbar. Beim Erwärmen der M. auf 325—350° F (163—177° C) tritt Polymerisation ein, u. es bildet sich ein festes, etwas biegsames Harz. Seine Eigg. hängen stark von der Art des verwendeten Weichmachers ab, vorzugsweise werden *Di-* u. *Trioctylphosphat*, sowie *n-Octylphthalat* dazu verwendet. Man verrührt z. B. 45—70 (Teile) „Geon-100-X-210" (weißes Pulver von der D. 1,40 u. einer Korngröße von 1—30 μ, hauptsächlich 8—10 μ) mit 55—30 Dioctylphthalat, wobei gekühlt werden muß, wenn beim Mischen zu starke Wärme auftritt. Die Anfangsviscosität beträgt 1000—8700 cP, die „Durometer-A"-Härte des Polymerisationsprod. 50—90. Zur Verhinderung des Auftretens von Thixotropie gibt man den Mischungen etwas Triäthylenglykol zu, falls im Gemisch eine niedrige Viscosität erwünscht ist, u. Lösungsmittel, bes. geradkettige KW-stoffe vom Gasolintypus, weil sie das Harz nicht aufquellen. Weiterhin können noch Wärmestabilisatoren wie SN oder VIN zugegeben werden, auch Farb- u. Füllstoffe wie $PbCO_3$, Kaolin, Silicate, Titanate usw., jedoch niemals in Pulverform, sondern als Dispersionen im Weichmacher. Die Ausformung der Paste erfolgt in der üblichen Weise im Preß- oder Spritzguß. Sie wird zur Herst. von solchen Gegenständen verwendet, die keiner großen Erwärmung ausgesetzt werden. (Mod. Plastics **24**. 108—11. Aug. 1947. B. F. Goodrich Chemical Co.) Kalix. 7172

G. M. Kline, J. H. Rooney, J. W. C. Crawford, T. Love und **F. J. Curtis**, *Die deutsche Fabrikation von Acrylatpolymeren*. 2. Mitt. (1. vgl. C. **1947**. E. 290.) Beschreibung (in Form von 4 Tabellen) der Eigg. der von der I. G. Farbenindustrie A. G. in Ludwigshafen hergestellten Polymerisations- u. Copolymerisationsprodd. von Acrylsäure (*Acronal, Latekoll, Collacral, Appretan* usw.), sowie einige Angaben über ihre Verwendungszwecke. (Mod. Plastics **25**. 128—29. 212. 214. Sept. 1947.) Kalix. 7172

—, *Gießen von Acrylharzgegenständen*. Zur Herst. kleinerer massiver Gegenstände aus Acrylharzen wird ein als „*Ceramit*" bezeichnetes, schnellhärtendes Präp. in den Handel gebracht. Bereits nach 30 Min. kann der gegossene Gegenstand aus der Form genommen werden, die aus Gips, Sand oder ähnlichen leicht formbaren Stoffen bestehen kann. Man läßt auf die Formstücke dann noch eine Nacht lang mäßige Wärme zur vollständigen Härtung einwirken. Zur Wiedergabe feinster Details ist es empfehlenswert, die M. mit einer Schwammkautschukplatte in die Form zu pressen. (Mod. Plastics **24**. 198. Aug. 1947.) Kalix. 7172

—, *Ein neues wärmehärtendes Harz*. Das unter dem Namen „*V-Lite*" in den Handel gebrachte Harz stellt polymerisiertes *Diallylphenylphosphonat* (I) dar. I polymerisiert leicht bei Zusatz von organ. Perverbb., z. B. mit 3% Benzoylperoxyd oder 0,5% tert. Butylbenzoat; ebenso können leicht Copolymerisationsprodd. mit Methylacrylat, Methylmethacrylat, Vinylacetat, Diallylphthalat, Diallyloxalat, Dialylsuccinat usw. hergestellt werden, die die verschiedensten Eigg. besitzen. Vinylacetat wird z. B. durch Zusatz von I wärmehärtend statt wärmeplast. u. schwer brennbar. Außerdem erhöht I bei allen Komponenten mechan. Härte, Brechungsindex u. Unlöslichkeit in organ. Lösungsmitteln wie z. B. Bzl., Ae., Aceton, A., Butylacetat, Naphtha, ferner in W., 5%iger HCl u. 5%iger NaOH. Trotz ihrer Härte sind Gegenstände aus „*V-Lite*" mechan. leicht zu bearbeiten. Monomeres I ist unbegrenzt lange unverändert haltbar, die leicht vorpolymerisierte Verb. etwa 6 Wochen. Der Refraktionsindex von *V-Lite* ist um 1,57 höher als der von Glas u. kann so geregelt werden, daß eingelegtes Glas darin unsichtbar wird. Das Material ist deshalb bes. für die Herst. von hagelsicheren

Gewächshausfenstern, Akkukästen u. Chemikaliengefäßen geeignet. (Mod. Plastics **24**. 226. 228. Aug. 1947.) Kalix. 7172

E. H. G. Sargent, *Erfolge auf dem Gebiet der Schichtpreßstoffe.* Vf. gibt einen Überblick über die in den letzten 8 Jahren durchgeführten Verss. hinsichtlich der Verringerung der Herstellungskosten, der Steigerung der chem. Beständigkeit u. der physikal. Eigenschaftswerte, der Erzielung nachträglicher Verformbarkeit, sowie der Verbesserung des Aussehens. Einzelheiten hierüber werden eingehend behandelt. (Brit. Plast. **19**. 226—30. Mai 1947.) Motzkus. 7204

V. E. Yarsley, *Kunststoffe mit Sägemehlzusatz.* Verwendet werden hauptsächlich Mischungen aus 90% Sägemehl einer beliebigen Holzart u. 10% Kresol - oder Harnstoff-Formaldehyd-Harz. Die Komponenten werden trocken gemischt, automat. auf ein Papierband in gleichmäßig dicker Schicht geschüttet, mit einem 2. Papierband bedeckt u. auf einem Transportband in die Heizkammer geführt, in der durch Hochfrequenzstrahlen eine Erwärmung auf 125° erfolgt. Dann wird das Material mit 200 bis 300 lbs./sq. in. unter gleichzeitiger Erwärmung durch Infrarotstrahlen auf 165° gepreßt. (Mod. Plastics **25**. 89—91. Sept. 1947. British Artificial Resin Co., Ltd.) Kalix. 7204

J. F. T. Berliner, *Ein kalt herzustellendes plastisches Material.* Ein Gemisch aus synthetischen und keramischen Stoffen, das sich „*Palestic*" nennt, wird durch Mischen von gebranntem Gips mit einem unvollständig gehärteten Kunstharz u. einem Katalysator hergestellt. Hierzu wird die Lsg. eines partiell polymerisierten Harnstoff–Formaldehyd-Harzes u. die eines Katalysators in getrennten Verpackungen in den Handel gebracht, die dann der Verbraucher selbst mit einer beliebigen Gipssorte bis zur pastenartigen Konsistenz mischt. Man rührt z. B. 425 ccm Harzlsg., 335 ccm W. u. 63 ccm Katalysatorlsg. mit 1 kg Gips zusammen u. bringt das Gemisch in die gewünschte Form. Die Härtezeit beträgt je nach der Gipssorte 10—25 Min., dann wird an der Luft getrocknet u. schließlich bei 150° F (66° C) gehärtet. Das Endprod. hat eine $D.^{20} = 1{,}377$, eine poröse Oberfläche u. kann leicht gebohrt, poliert u. sonstwie bearbeitet, auch gefärbt werden, bes. mit sauren Farbstoffen wie Nigrosin, Tartrazin usw. Beim Erstarren dehnt es sich etwas aus. (Mod. Plastics **24**. 103—04. März 1947.) Kalix. 7204

Carbide and Carbon Chemicals Corp., übert. von: **John P. Hamilton**, Buffalo, N. Y., V. St. A., *Abscheidung von Ölefinpolymerisaten*, deren Polymerisation kontinuierlich in der Gasphase bei Tempp. über 100° u. Drucken über 500 at erfolgt. Das Reaktionsprod. wird zunächst mit überschüssigem Äthylen in einem Druckkessel gesammelt, wobei die Entgasung des Polymerisats stufenweise erfolgt unter Erhaltung des plast. Zustandes bei etwa 250°. Wichtig ist die feine Verteilung des Reaktionsprod. beim Eintritt in den Entspannungskessel. Das überschüssige Äthylen wird wieder in den Reaktionsprozeß zurückgeführt. (**A. P. 2 433 045** vom 24/9. 1943, ausg. 23/12. 1947.) Schindler. 7173

* **Carbide & Carbon Chemicals Corp.**, übert. von: **Corneille Osburn Strather**, *Polyäthylen.* Die Polymerisation von Äthylen erfolgt bei Drucken über 1000 at u. bei Tempp. über 100° in Ggw. von weniger als 0,01% O_2 im Kreislauf. Bei einmaligem Durchgang werden 4—20% polymerisiert, während das nichtumgesetzte C_2H_4 in den Arbeitsgang zurückgeleitet wird. Das Polymerisat erweicht oberhalb 150° u. ist bis zu dieser Temp. in einer nichtoxydierenden Atmosphäre beständig. Es besitzt verbesserte elektr. Eigenschaften. Sein Mol.-Gew. liegt über 25 000. (**E. P. 588 143**, ausg. 15/5. 1947.) Nouvel. 7173

* **Imperial Chemical Industries Ltd.**, *Polymerisation und Mischpolymerisation von Äthylen.* Äthylen wird für sich oder gemeinsam mit anderen äthylen. Verbb. in Ggw. von O_2 u. Bzl. oder Chlorbenzol, vorzugsweise in wss. Medium, unter Druck erhitzt. Es werden halbfeste u. feste Polymere u. Mischpolymere erhalten. (**E. P. 592 486**, ausg. 19/9. 1947.) Nouvel. 7173

* **E. I. du Pont de Nemours & Co.**, *Polymerisation von Äthylen.* Es handelt sich um das gleiche Verf. wie beim E. P. 592 486; vgl. vorst. Referat. Der p_H-Wert des wss. Mediums soll über 7, vorzugsweise bei 11—14, liegen. (**E. P. 592 487**, ausg. 19/9. 1947.) Nouvel. 7173

* **E. I. du Pont de Nemours & Co.**, *Feste Polymere und Mischpolymere des Äthylens.* Äthylen wird in Ggw. von Bzl. u. von einem Dialkylperoxyd unter einem über 400 at liegenden Druck auf 100—300° erhitzt. Bei kontinuierlichem Verf. werden auf 1 (Teil) Äthylen 0,9—4,7 Bzl., bei diskontinuierlichem Verf. 0,6—1,2 Bzl. angewandt. Man erhält feste Polymere bzw. Mischpolymere mit verbesserten physikal. Eigenschaften. (**E. P. 592 517**, ausg. 19/9. 1947.) Nouvel. 7173

E. I. du Pont de Nemours & Co., V. St. A., *Herstellung von Interpolymeren aus Chlortrifluoräthylen* (I) *und Olefinen mit höchstens 5 C-Atomen, besonders Äthylen* (II), bei erhöhter Temp., z. B. 60—150°, u. erhöhtem Druck (bes. 200—1000 at) in Ggw. einer Perverb. als Katalysator sowie gegebenenfalls von W. u./oder organ. Flüssigkeiten. Mol-Verhältnis z. B. 1:1. — Man spült einen Hochdruckbehälter aus rostfreiem Stahl mit N_2, führt 25 (Teile) von O_2 befreites W. u. 0,1 Benzoylperoxyd ein, evakuiert, leitet 40 l u. 10 II ein, rührt 9 Stdn. bei 80°, kühlt ab, wäscht u. trocknet das Prod., das 24,04% Cl u. 40,1% F enthält. — Verwendung für die Herst. von *Formmassen, Folien, Filmen, Ölen, Fasern, Leimen, elektr. Isoliermassen* usw. (**F. P. 923 453** vom 7/3. 1946, ausg. 8/7. 1947.) Donle. 7173

* **E. I. du Pont de Nemours & Co.**, *Copolymere aus Chlortrifluoräthylen und fluorierten Äthylenen. CClF : CF_2* wird mit *CH_2 : CHF*, $CH_2 : CF_2$, CHF : CF_2, CHCl : CHF, $CCl_2 : CF_2$, CClF : CClF, CBrF : CF_2, *C_2F_4* oder Hexafluorcyclobuten bei 40—150° unter Druck in Ggw. eines Peroxydkatalysators copolymerisiert. Z. B. erhitzt man 60 (Teile) CClF : CF_2 u. 25 CH_2 : CHF in Ggw. von 200 O_2-freiem W. u. 0,3 Benzoylperoxyd in einem Stahlgefäß 17 Stdn. auf 80° unter 168—182 at Druck. Man erhält 66 *Copolymerisat*, das 22% Cl enthält. Bei Verwendung von C_2F_4 genügt ein Druck von 24—28 at. Die Copolymeren haften auf poliertem Metall bei 60—65° u. können bei 150° geformt werden. (**E. P. 593 605**, ausg. 21/10. 1947.) Nouvel. 7173

E. I. du Pont de Nemours & Co., V. St. A., *Herstellung poröser Gegenstände aus Polytetrafluoräthylen* (I). I erfährt bei 327° eine reversible Umwandlung: oberhalb dieser Temp. ist es in dünner Schicht durchscheinend, schwach krystallin u. hat geringe Zugfestigkeit; beim Abkühlen unter 327° wird es opak, stärker krystallin u. gewinnt größere Zugfestigkeit. Aber auch oberhalb 327° u. sogar 450° nimmt es nicht die Eigg. einer Fl. oder einer fließfähigen Substanz an. — Die Verarbeitung auf poröse Artikel erfolgt nun in der Weise, daß I auf eine zwischen 327 u. 500° liegende Temp. erhitzt wird, bis es durchwegs diese Temp. erreicht hat, dann abgekühlt u. zermahlen wird, so daß es ein Sieb von 20 Maschen passiert, worauf es in die gewünschte Form bei erhöhtem Druck u. unterhalb 327° gebracht, aus der Form genommen u. auf 327—500° erhitzt wird, bis die M. durch u. durch diese Temp. angenommen hat. Zuletzt wird der geformte Gegenstand abgekühlt. Die 1. Erhitzung („Vorfrittung") erfolgt am besten bei 350 bis 450° u. dauert $^1/_4$—2 Stdn., die 2. Erhitzung („Frittung") bei 350—450°. — Das Ausgangsmaterial kann Zusätze an anderen Stoffen, wie Cu, Fe, Pb, Bronze, Messing, Graphit, CaF_2, NH_4Cl, TiO_2, Asbest, sowie an Blähmitteln enthalten; auch Mischpolymerisate sind brauchbar. — Die Prodd. werden als *elektr. Isoliermittel, Filterfritten, selbstschmierende Maschinenlager* (nach Imprägnierung mit Öl), *Akkumulatorenscheidewände* usw. verwendet. — Beispiele. (**F. P. 920 221** vom 10/1. 1946, ausg. 1/4. 1947.) Donle. 7173

E. I. du Pont de Nemours & Co., V. St. A., *Polymerisation und Copolymerisation von Monoäthylenverbindungen, die nur eine ungesättigte Bindung in offener Kette enthalten*, in Ggw. einer Verb. mit der Gruppe –C(OH) = C(OH)–CO–, wie Ascorbinsäure (I), Isoascorbinsäure (II), Dioxymaleinsäure, u. in Ggw. der Lsg. einer wasserlösl., anorgan. Perverb. in einem assoziierten, oxygruppenhaltigen Verdünnungsmittel, dessen Mol.-Gew. höchstens 61 beträgt Methanol, A., Isopropanol) u. das in mindestens der gleichen Menge wie die polymerisierbare Substanz vorhanden ist. I u. dgl. werden in Mengen von 0,001—5% verwendet. — Z. B. gibt man in einen Glasbehälter 50 (Teile) Cu-freies W., 0,1 NH_4-Persulfat, 0,04 I u. 12 *Acrylsäurenitril*, verdrängt die Luft durch N_2, verschließt u. läßt $2^1/_2$ Stdn. bei n. Temp. stehen, worauf quantitative Polymerisation erfolgt ist. – 25 *Methacrylsäuremethylester* werden mit 50 W., das 0,5 Borax enthält, 3,5 Polymethacrylsäure (1%ig.; zu 65% neutralisiert mit NaOH), 4 H_2O_2 (0,23 mol.) u. 0,2 II verrührt u. das Gemisch unter Rückfluß auf 80—85° erhitzt. Die Polymerisation setzt nach 5 Min. ein. — Als Ausgangsstoffe eignen sich auch *Acrylsäureester, Acryl-* u. *Methacrylsäureamide, Styrol, Vinylchlorid, -bromid, Vinylidenchlorid, Vinylacetat* usw. — Verwendung für die *Herst. von plast. MM., Überzugsmassen, Filmen, Folien, Fasern, Leimen* usw. (**F. P. 923 711** vom 11/3. 1946, ausg. 16/7. 1947.) Donle. 7173

E. I. du Pont de Nemours & Co., V. St. A., *Polymerisation von Monäthylenverbindungen, die eine Gruppe H_2C = C< aufweisen*, in Ggw. eines Sauerstoff abgebenden Katalysators (H_2O_2 u. dgl.). Der Katalysator wird durch Zugabe geringer Mengen einer Schwermetallverb. von niedrigerer Oxydationsstufe, z. B. $FeSO_4$, aktiviert. Zur Verhütung der Oxydation dieser Verb. durch die Perverb. wird außerdem ein Reduktionsmittel zugesetzt, das die Schwermetallverb. im red. Zustand hält. Man unterscheidet 2 Arten von Reduktionsmitteln, nämlich „akt." Mittel, die von selbst Ferriverbb. reduzieren (Sulfoxylate, Ascorbinsäure usw.), u. „latente" Mittel, die an sich Ferriverbb. nicht reduzieren, aber mit H_2O_2 „akt." Mittel liefern (Glucose, Aldehyde,

Ketone). Die Wirksamkeit der Reduktionsmittel hängt stark vom p_H ab. — Die erforderliche Menge Schwermetallverb. beträgt ca. 0,1—5 (Teile) pro 1 000 000 (Gesamtgewicht der Reaktionskomponenten). Im Laufe der Polymerisation etwa auftretender Überschuß kann durch Metallkomplexbldg. (mit Na-Pyrophosphat, -Tartrat -Oxalat usw.) abgefangen werden. Außer Fe-Salzen eignen sich auch einfache oder komplexe Verbb. anderer, in mehreren Wertigkeitsstufen auftretender Schwermetalle (Ti, V, Co, Ni, Cu, Ce, Pb, Sn). Das Verf. bewährt sich bes. für die Emulsionspolymerisation. — 50 cm³ *Vinylacetat* werden in 500 cm³ W. verrührt; dann gibt man 25 cm³ 0,0242 mol. H_2O_2-Lsg., 50 cm³ 0,035 mol. Formaldehyd-Zn-Sulfoxylat-Lsg. u. 5 Tropfen einer 1%ig. NH_4-Ferrosulfat-Lsg. zu. Die Temp. steigt in 18 Min. von 24,4 auf 39,8°; 95,8% I werden polymerisiert. p_H des Syst. zwischen 2 u. 5. — Tabellen u. weitere Beispiele für die Polymerisation von *Styrol*, *Vinylcyanid* (II), *Vinylidenchlorid* (III), Gemischen von I, II u. III u. a. mit verschied. Katalysatoren, Aktivierungs- u. Reduktionsmitteln. (**F. P. 923 712** vom 11/3. 1946, ausg. 16/7. 1947.) Donle. 7173

Soc. Générale de Constructions Electriques & Mécaniques (Alsthom), Frankreich (Seine), *Verminderung des Polymerisationsgrades hochpolymerisierter Kunstharze* durch mechan. Behandlung in einem prakt. geschlossenen Behälter. Die Behandlungsdauer, die mechan. u. therm. Bedingungen werden dabei je nach der Natur der gewünschten Prodd. (Formpulver für Preß- u. Spritzguß, für die Herst. von Zahnprothesen, Lacken usw.) gewählt. — Die Behandlung besteht u. a. darin, daß ein solches Polymerisat, z. B. ein Polymethacrylsäuremethylester von der Viscosität 1,4, durch erhitzte Röhren von geringem Durchmesser gepreßt wird; das sich bildende Monomere wirkt als Plastifizierungsmittel. Dauer der Behandlung: ca. 35—40 Sek. bei 420° oder 45—60 Sek. bei 400° oder 100 Sek. bei 380°. — Zeichnungen. (**F. P. 923 267** vom 30/1. 1946, ausg. 2/7. 1947.) Donle. 7173

Imperial Chemical Industries Ltd., England, übert. von: **William Frew Gates**, *Formgebung von Polyvinylverbindungen* (*Acrylsäureester*, substituierte Acrylsäureester, *Vinylacetat*, *Styrol*). Man homogenisiert bei 50—80° eine Mischung aus 35—80 Vol.-Teilen Vinylharzpulver u. 65—20 Vol.-Teilen eines fl. Monomeren, das das Polymere, möglichst dieses Monomeren, löst u. 1 oder mehr Lichtkatalysatoren (0,1—0,5 Gew.-% Benzoin, U-Acetat oder -Nitrat oder 5% Benzylalkohol) enthält, während therm. Polymerisationskatalysatoren wie Peroxyde (durch Erhitzen auf 120—180°) entfernt oder nicht vorhanden sind, worauf die Mischung durch Belichtung polymerisiert wird. Das Vinylharzpulver soll durch ein Sieb Nr. 20 hindurchgehen u. von einem Sieb Nr. 50 zurückgehalten werden. Will man bes. temperaturbeständige MM. erhalten, so erhitzt man die geformten Gegenstände 30—120 Min. auf 100—130°. Man nimmt zweckmäßig ein Polymeres von nicht zu hohem oder von durch Erhitzen herabgesetztem Polymerisationsgrad. — Man erhitzt *Polymethylmethacrylat* 16 Stdn. auf 120°, zerkleinert es zu einem Pulver obengenannter Feinheit u. mischt 75 Vol.-Teile des Pulvers mit 35 Vol.-Teilen einer Lsg. von 0,3 Gew.-% Benzoin in Methylmethacrylat u. gibt diese Mischung in einen Hohlraum, der aus 2 Glaslinsen u. einem darumgelegten Kautschukring, der innen mit Cellophan ausgekleidet ist, gebildet wird. Man erhitzt das Ganze 15 Min. auf 60° u. bestrahlt zusätzlich 60 Min. mit einer Hg-Dampf-Lampe von 250 W, die in 20 cm Entfernung aufgestellt ist. Nach zusätzlicher Heizung (100°, 120 Min.) läßt man erkalten u. erhält nach Auseinandernehmen eine Polymethylmethacrylatlinse. (**F. P. 919 809** vom 31/10. 1945, ausg. 19/3. 1947. E. Priorr. 9/6. 1944 u. 4/6. 1945.) Pankow. 7173

* **Wingfoot Corp.**, *Pimelinsäureester und Polymere*. Eine Lsg. von 3,53 (lbs.) Acrylnitril in 2,19 tert.-Butylalkohol wird bei 5° tropfenweise mit einer Mischung von 3,16 Methyläthylketon, 4,39 tert.-Butylalkohol u. 100 g einer 30%ig. Lsg. von KOH in Methanol versetzt. Es entsteht *γ-Acetyl-γ-methylpimelinsäurenitril* in 75%ig. Ausbeute. Die durch Verseifen daraus erhältliche freie Säure kann durch Erhitzen mit Allylalkohol in Ggw. von H_2SO_4 in den *γ-Acetyl-γ-methylpimelinsäurediallylester* (Kp. 170—175°, $D.^{28}_{15} = 1{,}0574$, $n_D^{27} = 1{,}4679$) übergeführt werden. Der Ester läßt sich polymerisieren u. copolymerisieren u. liefert dabei harte, klare, hitzebeständige *Harze*. (**E. P. 593 475**, ausg. 17/10. 1947.) Nouvel. 7177

* **British Thomson-Houston Co. Ltd.**, *Kunstharze*. Man setzt 1—3 Mol einer *ungesätt. Dicarbonsäure* mit 1 Mol *Ricinusöl* um, wobei die Carboxylgruppen der Säure zur Hälfte verestert werden, u. entfernt die nichtveresterten Carboxylgruppen durch Erhitzen mit Pyridin, Chinolin, Nicotin oder Piperidin. Es entsteht ein viscoses Prod. das mittels eines Peroxydkatalysators zu einem festen *Harz* polymerisiert wird. (**E. P. 592 400**, ausg. 17/9. 1947.) Nouvel. 7177

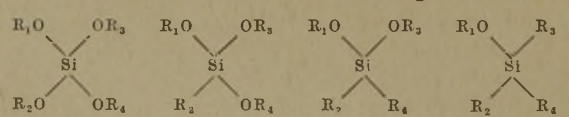
* **Shell Development Co.**, übert. von: **Kenneth E. Marple und Edward C. Shokal**, *Copolymere ungesättigter Ester von Äthersäuren*. Ungesätt. Ester von Polycarbonsäuren, die ein

ätherartig gebundenes O-Atom enthalten, werden mit anderen ungesätt. organ. Verbb., die 2 nichtkonjugierte Doppelbindungen zwischen C-Atomen aufweisen, der Copolymerisation unterworfen. (**E. P. 592 604**, ausg. 23/9. 1947.) Nouvel. 7177

* **British Thomson-Houston Co. Ltd.**, *Reaktionsprodukte von Aldehyden mit Diazinderivaten. 2.4.6-Tri-(alkylamino)-pyrimidine*, bei denen die Alkylgruppen aus Methyl, Äthyl, Propyl oder Isopropyl bestehen, werden mit *Aldehyden* kondensiert. Es entstehen *Harze*, die als Bestandteile von hitzehärtbaren Formkörpern oder fl. Überzügen verwendet werden. (**E. P. 595 119**, ausg. 27/11. 1947.) Nouvel. 7181

Corning Glass Works, V. St. A., *Polymerisation von Organosiloxanen*, deren organ. Substituenten hauptsächlich aus KW-stoff-Resten u. zwar z. T. aus Alkylresten, die an Si durch Si–C-Bindungen gebunden sind, bestehen, durch Behandlung mit einem Diacylperoxyd, das mindestens einen aromat. Acylrest enthält. Der Polymerisationsgrad kann durch Variierung der Peroxydmenge reguliert werden; die Polymerisation läßt sich dadurch unterbrechen, daß die Temp. gesenkt u. das unveränderte Peroxyd entfernt wird, z. B. durch ein Reduktionsmittel. O_2 soll bei der Rk. nicht zugegen sein. Die Umwandlung von niedrigmol. Organosiloxanen in hochmol., elast. u. komprimierbare Prodd. kann in mehreren (3) Stufen erfolgen, die über viscose Fll. u. gelartige Zwischenprodd. führen u. deren letzte unter Zusatz von Füllmitteln in einer Form bei ca. 125—200° abläuft. Die als Ausgangsstoffe dienenden Organopolysiloxane (Silicone) weisen Ketten —Si–O–Si– auf, enthalten im Durchschnitt 1,75—2,25 einwertige, organ. Reste pro Si-Atom u. Struktureinheiten RR′SiO (R u. R′ gleich Alkyl). Man stellt sie durch Hydrolyse von Organosilanen u. Kondensation der Hydrolysate her. — Z. B. wird ein durch Hydrolyse von *Dimethyldiäthoxysilan* (I) in Ggw. von H_2SO_4 erhältliches *Dimethylsilicon* von der Viscosität 8500 c Stokes mit 0,1 bzw. 0,5 bzw. 1% Benzoylperoxyd 2 oder 17 Stdn. auf 125° erhitzt, wobei die Viscosität bis 38000 oder bis zur Gelkonsistenz steigt. — Weitere Beispiele für die Polymerisation von *Diäthylsilicon*; Copolymeren aus I u. *Methyltriäthoxysilan* oder aus *Hexamethyldisiloxan* u. *Dimethylsilicon*; *Tetramethyltetraphenylcyclotetrasiloxan* (*cycl. Tetrameren von Phenylmethylsilicon*); *Triäthyltriphenylcyclotrisiloxan* (*cycl. Trimeren von Phenyläthylsilicon*; *Oktadekamethyloktosiloxan* der Zus. $(CH_3)_3$-Si-[O-Si$(CH_3)_2]_6$–O–Si–$(CH_3)_3$, Kp.$_5$ 102°, das durch Hydrolyse von äquimol. Mengen an I u. *Trimethyläthoxysilan* u. Fraktionierung der Hydrolysate gewonnen wird; von *fl. Phenylmethylsiloxan*, durch Umsetzung der aus je 1,05 Mol C_6H_5Br u. CH_3Cl mit Mg hergestellten Grignard-Verb. mit $SiCl_4$ (Substitutionsgrad 2:1) u. Hydrolyse hergestellt; von in analoger Weise zugänglichem *fl. Phenyläthylsiloxan*, usw. Kreppartige Gele können zu *Folien, elektr. Isoliermitteln u. dgl.* verarbeitet werden. (**F. P. 929 522** vom 20/6. 1946, ausg. 30/12. 1947.) Donle. 7189

Imperial Chemical Industries Ltd. und **Philip James Garner**, England, *Herstellung neuer organischer Siliciumverbindungen*. Man erhitzt einen oder mehrere ungesätt. organ. Ester von Orthokieselsäure in Ggw. eines Polymerisationskatalysators, wie Benzoylperoxyd (I), auf 100—400° bei einem Druck, der ausreicht, um die Ester in fl. Zustand zu halten, bis die Verfestigung (Polymerisation) vollendet ist. Die Ester können einer der nachstehenden Formeln entsprechen:



Hierbei sind R_1, R_2, R_3 u. R_4 gleiche oder verschied., einwertige organ. Reste der aliphat., aromat., araliphat. oder heterocycl. Reihe, während eine oder mehrere der Estergruppen R_1O, R_2O, R_3O u. R_4O mindestens eine Äthylendoppelbindung enthalten (die Furylgruppe wird als Rest mit 2 Äthylenbindungen aufgefaßt). Die Prodd. scheinen echte C–C–Polymere zu sein, sind hart, durchscheinend u. von glasartiger Beschaffenheit. Die Polymerisationsdauer beträgt bei 200—300° etwa 6—40 Stunden; polymerisiert man kürzere Zeit, so erhält man feste, aber weichere Produkte. Geeignete Ester sind z. B. diejenigen von *Vinyl-*, *Allyl-*, *Crotonyl-*, *Isobutenyl-*, *Furylalkohol*. *Vinylester* entstehen beim Durchleiten des *Kieselsäureesters von Äthylenglykolmonoacetat* durch ein erhitztes Rohr. Bevorzugt werden symm. Ester $Si(OR)_4$; diese durch Umsetzung von $SiCl_4$ mit A. zu Orthokieselsäuretetraäthylester u. Umesterung mit ungesätt. Alkoholen. — Z. B. gibt man *Kieselsäuretetraisobutenylester*, $Si[O \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):CH_2]_4$, in ein Glasrohr, evakuiert, verschließt u. erhitzt 40 Stdn. auf 250°. Festes, unlösl. Prod., das unterhalb 300° nicht weich wird. In Ggw. von 0,5% I ist die Polymerisation bereits nach 25 Stdn. beendet. — *Tetraallylsilicat* wird 15—20 Stdn. bei 250° unter einem Druck

von 3000 at gehalten. Festes Polymerisat; ebenso aus *Dicrotonyldiisobutenylsilicat*. — Eine Verformung der Prodd. ist nur während ihrer Herst. möglich, doch können sie mechan. bearbeitet, z. B. zersägt, gedreht, gemahlen u. poliert werden. (**F. P. 919 305** vom 24/12. 1945, ausg. 5/3. 1947. E. Priorr. 6/6. 1940 u. 2/7. 1941.) Donle. 7189

Imperial Chemical Industries Ltd. und **Philip James Garner**, England, *Herstellung neuer organischer Siliciumverbindungen*. Man polymerisiert eine der in F. P. 919 305 (vorst. Ref.) genannten ungesätt. Kieselsäureester zusammen mit einer oder mehreren anderen polymerisierbaren Verbb., die Äthylenbindungen enthalten, bei 100—400° unter einem zur Aufrechterhaltung der fl. Phase ausreichenden Druck, gegebenenfalls in Ggw. eines Katalysators, wie O_2, Benzoylperoxyd usw. — Z. B. setzt man ein Gemisch von 2 (Teilen) *Tetraisobutenylorthosilicat* (I) u. 8 *Methacrylsäuremethylester* 30 Stdn. bei 230° einem Druck von 1000 at aus. Festes, farbloses, unlösl. Produkt. — Weitere Beispiele, u. a. für die Interpolymerisation von I mit *Styrol*; von *Allylorthosilicat* mit *Vinylacetat*; von I mit *Äthylen*. (**F. P. 919 306** vom 24/12. 1945, ausg. 5/3. 1947. E. Priorr. 6/6. 1940 u. 2/7. 1941.) Donle. 7189

* **British Thomson-Houston Co. Ltd.**, *Herstellung von Dimethylsiliconpolymeren* durch Hydrolyse von *Dimethyldihalosilanen* (I) mit Salzhydraten wie $Cu(OH)_2$, $FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$, $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 6\,H_2O$, $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$, $CuCl_2 \cdot 2\,H_2O$, $Pb(OH)_2$, $Na_2CO_3 \cdot 3\,H_2O$, $Na_2CO_3 \cdot 7\,H_2O$, $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$, $Al(OH)_3 \cdot 4\,H_2O$ u. SiO_2-Hydrat. Man gießt z. B. I auf die Salze; in dem Maße, wie die Hydrolyse fortschreitet, trennt sich die Reaktionsmasse in 2 Schichten, wobei sich das Polymere als obere Schicht abscheidet. Die so erhaltenen Silicone zeigen ein höheres Mol.-Gew. als die durch Hydrolyse mit W. erhaltenen. (**E. P. 592 456**, ausg. 18/9. 1947.) Pankow. 7189

* **British Thomson-Houston Co. Ltd.**, *Verbesserung von Methylsiliconharzen*, wie man sie durch Hydrolyse u. Wasserabspaltung von Methyl-Si-Halogeniden erhält, durch Extrahieren mit Nitroparaffinen (I) wie *Nitropropan*. Das in I unlösl. Material zeigt bessere härtende u. bindende Eigg., geringeren plast. Fluß u. größere Lösungsmittelfestigkeit. (**E. P. 592 522**, ausg. 22/9. 1947.) Pankow. 7189

Compagnie Française Thomson-Houston, Frankreich (Seine), übert. von: **British Thomson Houston** und **Ronald Snadow**, Großbritannien, *Plastizieren und Formen von Polysiliconen*. Einfache oder gemischte, alkylierte oder arylierte Polysilicone werden durch Erhitzen, z. B. auf 100—200°, vergelt, das Gel wird auf dem Walzenstuhl durchgearbeitet u. wie Kautschuk zu Puppen geformt, die unter Druck geformt werden können. — Man verseift eine Mischung aus 30 (Gew.-Teilen) CH_3SiCl_3 u. 61 $(CH_3)_2SiCl_2$ u. verwandelt die Verseifungsprodd. in fl. Polymere, die man 1 Stde. auf 180° erhitzt. Das Gel kann für sich nicht geformt werden; es wird auf dem Kalander erweicht u. als gummiartige M. (I) bei 70 kg/qcm zu Platten geformt, die durch Erhitzen bei 180° gehärtet werden. I kann vor der Formgebung mit anderen Stoffen, z. B. auch harten Polysiliconen, gemischt werden. (**F. P. 917 662** vom 24/10. 1945, ausg. 17/1. 1947. E. Prior. 15/5. 1943.) Pankow. 7189

* **N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken**, *Synthetische Harze*. Man verwendet *Korkmehl* als Füllstoff, wobei die Dimensionen der Partikel von großer Wichtigkeit für die Eigg. der *Harze* sind. Mindestens 75% des Korkmehls sollen einen Durchmesser von weniger als 0,12 mm haben. (**Holl. P. 59 451**, ausg. 16/6. 1947.) Nouvel. 7205

XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

—, *Ölfester Kautschuk, Quellung und Wechselwirkung mit Flüssigkeiten*. Kurze Zusammenfassung der C. **1943**. I. 1624 u. C. **1946**. I. 901 referierten Arbeiten von G. Gee. (Chem. Prod. chem. News **11**. 13—14. Nov./Dez. 1947.) Overbeck. 7222

I. M. Kolthoff und **W. E. Harris**, *Mercaptane als Beschleuniger und Regler bei der Emulsionsmischpolymerisation von Butadien und Styrol mit Kaliumpersulfat als Katalysator*. I. Mitt. *Mercaptane als Beschleuniger*. Die Polymerisationsgeschwindigkeit, die bei 50° äußerst gering ist, wird durch Zusatz sehr geringer Mengen höhermol. Mercaptane beschleunigt. Dieser Effekt erreicht sein Maximum bei prim., sek. u. tert. *Dodecylmercaptanen* u. ist von der zugesetzten Mercaptanmenge unabhängig. Niedrigermol. Mercaptane, die schlechte Beschleuniger sind, verhindern die Beschleunigung, wenn sie im Gemisch mit gut beschleunigenden höhermol. Mercaptanen angewendet werden. Der Mechanismus ist noch nicht geklärt. (J. Polymer Sci. **2**. 41—48. Febr. 1947. Minneapolis, Minn., Univ.) W. Broser. 7236

I. M. Kolthoff und **W. E. Harris**, *Mercaptane als Beschleuniger und Regler bei der Emulsionspolymerisation von Butadien und Styrol mit Kaliumpersulfat als Katalysator*. II. Mitt. *Mercaptane als Regler*. (I. vgl. vorst. Ref.) Es besteht eine enge Beziehung

zwischen den Reglereigg. von Mercaptanen u. dem Mercaptanverbrauch während der Polymerisation. Es wird ein Verf. beschrieben zur raschen Leitfähigkeitstitration von Mercaptanen in Emulsionen. Der Verbrauch u. die Reglerwrkg. prim. Mercaptane hängen stärker vom Mol.-Gew. ab als bei tert. Mercaptanen. Der Verbrauch von n-Dodecylmercaptan hängt stark von der Rührgeschwindigkeit bei der Polymerisation, der Herst. der Reaktionsmischung, dem Zusatz inerter Verdünnungsmittel, der Ggw. von Stoffen, die mit Mercaptanen Komplexe bilden, u. weiteren Bedingungen ab, der Verbrauch von tert. Dodecylmercaptan jedoch nicht. Der Grund hierfür wird darin gesehen, daß tert. Mercaptane rascher zum Reaktionsort gelangen als prim. Mercaptane. Der Verbrauch eines bestimmten Mercaptans wird durch die Anwesenheit eines weiteren Mercaptans nicht beeinflußt. Er steigt mit abnehmender Temperatur. (J. Polymer Sci. **2**. 49—71. Febr. 1947. Minneapolis, Minn., Univ.) W. BROSER. 7236

W. E. Harris und **I. M. Kolthoff,** *Mercaptane als Beschleuniger und Regler bei der Emulsionspolymerisation von Butadien und Styrol mit Kaliumpersulfat als Katalysator.* III. Mitt. *Berechnung der Molekulargewichte und der Viscositätszahlen aus dem Mercaptanverbrauch.* (II. vgl. vorst. Ref.). Die Viscositätszahl Z (intrinsic viscosity, Zähigungswert) kann aus dem Mercaptanverbrauch nach folgender Formel berechnet werden:

$$Z = \left[\frac{0{,}22}{R_0 R} + \frac{1{,}12}{R_0}\int_0^P \frac{dP}{dR}\,dP\right]^{0{,}36}$$

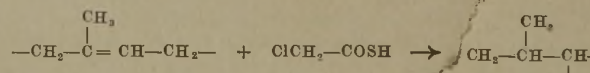
P = umgewandeltes Monomer: eingesetztes Monomer; R = % verbrauchtes Mercaptan, R_0 = % eingesetztes Mercaptan. Die Formel konnte verifiziert werden. (J. Polymer Sci. **2**. 72—81. Febr. 1947. Minneapolis, Minn., Univ.) W. BROSER. 7236

W. E. Harris und **I. M. Kolthoff,** *Mercaptane als Beschleuniger und Regler bei der Emulsionspolymerisation von Butadien und Styrol mit Kaliumpersulfat als Katalysator.* IV. Mitt. *Definition und Berechnung der Reglerwirksamkeit.* (III. vgl. vorst. Ref.) Es wird die Berechnung der theoret. mindestens erforderlichen Reglermenge beschrieben. Die Regler-„Wirksamkeit E" wird wie folgt definiert: $E = \frac{P\,(0{,}2 + P)}{R_0\,(M \cdot 10^{-5})}$; M ist das viscosimetr. Mol.-Gew.; übrige Zeichen vgl. vorst. Referat: (J. Polymer Sci. **2**. 82—89. Febr. 1947. Minneapolis, Minn., Univ.) W. BROSER. 7236

L. W. Rainard, *Der Einfluß von Silbersalzen auf Emulsionspolymerisationssysteme, die Butadien enthalten.* In Ggw. von Ag-Salzen kann bei polymerisationsfähigen, butadienhaltigen Systemen eine Erhöhung der Umwandlungsgeschwindigkeit auftreten. Mit Butadien allein ruft $AgNO_3$ eine Verringerung der Geschwindigkeit hervor. Das aktivste der untersuchten Systeme enthielt Butadien, Styrol, eine Kationenseife als Emulgator, ein Peroxyd als Katalysator u. $AgNO_3$. (J. Polymer Sci. **2**. 16—20. Febr. 1947. Cambridge, Mass., General Latex and Chem. Corp.) W. BROSER. 7236

Cie. Générale de Télégraphie sans Fil, Frankreich (Seine), *Erweichung (partielle Depolymerisation) von natürlichem oder künstlichem Rohkautschuk* mit Hilfe von elektr. Hochfrequenzfeldern (ca. 16 Mc/s). Einwirkungsdauer: ca. 10—12 Minuten. — Vorrichtung. (**F. P. 929 229** vom 17/6. 1946, ausg. 19/12. 1947.) DONLE. 7237

British Rubber Producers' Research Association und **John Ivan Cunneen,** England, *Herstellung ölfester Kautschukmassen.* Man setzt eine Thiosäure mit Kautschuk in Ggw. eines Lösungsm., wie Bzl. oder Toluol, u. gegebenenfalls eines Peroxydkatalysators, wie Ascaridol, um u. isoliert das Prod. durch Fällung oder durch Verdampfung des Lösungsmittels. Bestrahlung der Lsg. mit UV-Licht beschleunigt die Reaktion. — Die Anlagerung von *Monochlorthioessigsäure* geht wahrscheinlich nach folgendem Schema vor sich:



Analoger Verlauf bei *Di-* u. *Trichlorthioessigsäure.* — Weiter sind erwähnt: *Thioessigsäure, Monobrom-, Cyan-, Acetylamino-, Acetoxythioessigsäure, Thiosalicylsäure* usw. — Beispiele. (**F. P. 929 274** vom 18/6. 1946, ausg. 22/12. 1947. E.Priorr. 23/5. 1945 u. 16/5. 1946.) DONLE. 7237

XV. Gärungsindustrie.

F. F. Dawitaja, *Klima und Eigenschaften der Weinsorten an der Südküste der Krim.* (Виноделие и Виноградарство СССР [Weingewinn. u. Rebenzucht] **7**. Nr. 11. 39—44. Nov. 1947. Allunions Inst. für Pflanzenbau.) v. KUTEPOW. 7554

A. A. Preobrashenski, *Die Herstellung neuer Originalweine.* Es werden 8 Weintraubensorten von der Krim ausgewählt u. daraus 8 Originalweine hergestellt, die im einzelnen charakterisiert werden. (Виноделие и Виноградарство СССР [Weingewinn. u. Rebenzucht] **7.** Nr. 11. 31—35. Nov. 1947. Inst. „Magaratsch".)
v. Kutepow. 7554

N. A. Kulshinskaja, *Klärung von Frucht- und Beerenweinen mit Stoffen aus der Verarbeitung von Meeresalgen.* Tischweine aus Pflaumen lassen sich durch Gelatine oder Albumin nicht klären; man muß mehrfach über Asbest filtrieren. Nach Rüdiger wurde versucht, mit *Agar-Agar* aus den Algen des Weißen Meeres (Anfeltica plicata), mit *Natriumalginat* aus Laminaria u. *Natriumzoosterat* aus Zoostera zu klären. Diese Klärmittel wirken gut u. erleichtern die Filtration. Die Weine werden blank, gegebenenfalls muß auch etwas Albumin oder Gelatine verwendet werden. (Виноделие и Виноградарство СССР [Weingewinn. u. Rebenzucht] **7.** Nr. 8. 18—20. Aug. 1947. Kischinew, Landw. Inst.) Ecke. 7556

S. W. Challinor, Margaret E. Kieser und **A. Pollard,** *Die Wirkung von Ionenaustauschbehandlung auf die Haltbarkeit von Apfelsaft.* 2 entpektinierte u. filtrierte Apfelsäfte wurden durch Filtertürme mit Permutitionenaustauschern (De-Acidite B u. Ze-Karb H 1) geschickt. Hierbei ergab sich eine merkbare Änderung der Saftzus. infolge Kationenausfällung u. p_H-Anstieg. Der Aschengeh. der Säfte ging um 17,5 bzw. 14,7% zurück, eine zweite Durchschickung setzte den Aschengeh. nochmals um 1% herab. Mikrobiol. Prüfung ergab dann mit verschied. Weinhefen eine vollkommene Wuchshemmung. Spektrograph. Unterss. der geklärten Säfte ergaben neben dem starken Rückgange von N einen merklichen Rückgang von P, Ca u. Mg; Cu u. Zn waren nur in geringsten Spuren nachweisbar. Weitere Verss. nach Zusätzen von $(NH_4)_2SO_4$, $(NH_4)_3PO_4$, $MgSO_4$ u. $CaCl_2$ ergaben schon nach kurzer Zeit eine beachtliche Gärkraft bei Zusatz von N u. PO_4. (Annu. Rep. agric. horticult. Res. Stat., Long Ashton Bristol **1947.** 208—12.) Grimme. 7556

S. W. Challinor und **L. F. Burroughs,** *Die Chemie von Apfelwein.* 1. Mitt. *Ausblicke auf die chemische Zusammensetzung von Apfelweinen von Yarlington Mill und Medaille d'Or.* Bericht über orientierende Unterss. über die chem. Zus. von Apfelsäften u. den daraus hergestellten Apfelweinen. Bestimmt wurde N in den Säften u. sein Einfl. auf den Gärverlauf. In den Weinen erstreckten sich die Bestimmungen auf N, Gesamtsäure, Gerbstoffe, Alkohole, flüchtige Bestandteile außer A., wie flüchtige Säuren, Ester u. Aldehyde. In den Säften wurden neben N noch Gerbstoffe u. Gesamtsäure, ebenso p_H in Säften u. Weinen untersucht. In den Weinen ließen sich B-Vitamine, wie Riboflavin, Nicotinsäure, Biotin u. Pantothensäure nachweisen. Berücksichtigt wurde auch ein etwaiger Einfl. des Standortes auf die Zus. von Saft u. Wein u. der Einfl. der Filtermasse auf Weinbestandteile u. Haltbarkeit. Die in zahlreichen Tabellen niedergelegten Analysenwerte sollen als Grundlage für umfassende Reihenunterss. dienen. (Annu. Rep. agric. horticult. Res. Stat., Long Ashton Bristol **1947.** 172—91.) Grimme. 7556

Dilys P. James, *B-Vitamine in Apfelweinen.* (Vgl. vorst. Ref.) Die mikrobiol. Unterss. erfolgten nach der Meth. von Barton-Wright unter Verwendung von *Lactobacillus helveticus* für Riboflavin, *L. arabinosus* für Nicotinsäure, Biotin u. Pantothensäure u. Titration der gebildeten Milchsäure. Dabei wurden in 12 Apfelweinsorten folgende Mittelwerte in γ/100 cm^3 gefunden: Riboflavin 8,8, Nicotinsäure 68,7, d-Biotin 0,43, Pantothensäure 105. (Annu. Rep. agric. horticult. Res. Stat., Long Ashton Bristol **1947.** 192—96.) Grimme. 7556

L. F. Burroughs und **W. R. Stanton,** *Faktoren, welche die Saftzusammensetzung und Apfelweinqualität von Früchten von Buschbäumen beeinflussen.* I. Mitt. *Die Wirkung von Deckkulturen und Wurzelstöcken auf die Zusammensetzung des Saftes.* (Vgl. vorst. Ref.) Bei diesen Verss. wurde der Einfl. der Deckkulturen (Gras, Weißklee, reiner Boden) u. der Wurzelstöcke = Unterlagen für die Veredelung (Wildling oder Edeling) auf Apfelsaft- u. -weinqualität untersucht. Bestimmt wurden Gesamt-N, Gesamtsäure, Gerbstoff, D., Gesamtzucker u. Saftausbeute. Allg. wurde festgestellt, daß bei Kultur auf reinem Boden ein N-Anstieg u. Säureabfall stattfindet u. daß auf Wildling gepfropfte Bäume im Saft N-reicher sind als solche auf Edeling. Nähere Daten im Original. (Annu. Rep. agric. horticult. Res. Stat., Long Ashton Bristol **1948.** 197—208.)
Grimme. 7556

N. N. Prosstosserdow, *Weinessig.* Allg. Beschreibung der Herst. u. Eigenschaften. (Виноделие и Виноградарство СССР [Weingewinn. u. Rebenzucht] **7.** Nr. 9. 21—22. Sept. 1947. Zentrales wiss. önochem. Forschungslabor. der Russ. Hauptverwaltung für Weinind.) v. Kutepow. 7564

N. J. Dedussenko, *Refraktometrische Schnellmethode der Weinanalyse.* Vf. hat refraktometr. Diagramme ausgearbeitet, auf Grund deren man die Stärke u. den Extraktgeh. des Weines ermitteln kann. (Виноделие и Виноградарство СССР [Weingewinn. u. Rebenzucht] **7.** Nr. 8. 35. Aug. 1947. Kasachstan. Wiss. Forschungsstation des Inst. Magaratsch.) Ecke. 7606

L. N. Netschajew, *Eine Methode zur Bestimmung von Kolloiden im Traubenwein und -saft.* Die vorgeschlagene Meth. zur Best. von Kolloiden in Wein beruht auf deren Fällung durch Koagulation mittels A.–Ae.-Mischungen verschied. Zus. mit anschließender Wägung. Zur Ermittlung der für die Koagulation optimalen Mischung aus Weinprobe–A.–Ae. wird das von Dumanski eingeführte Dreiecksdiagramm benutzt. Die ausgefallenen Kolloide werden vom Vf. auf ihren Geh. an reversiblen u. irreversiblen Kolloiden untersucht. (Виноделие и Виноградарство СССР [Weingewinn. u. Rebenzucht] **7.** Nr. 1. 9—16. Jan. 1947. Allruss. wiss. Forschungsinst. für Rebenzucht u. Weingewinnung.) v. Kutepow. 7606

D. A. Dymtschischin, *Schnellmethode zur Bestimmung von Alkohol in Wein.* Die Meth. beruht auf dem Abtreiben des A. in eine angesäuerte Lsg. von Kaliumbichromat. Das unverbrauchte $K_2Cr_2O_7$ wird über KJ (Jodabscheidung) u. Thiosulfat ermittelt. (Виноделие и Виноградарство СССР [Weingewinn. u. Rebenzucht] **7.** Nr. 8. 34—35. Aug. 1947. Kischinew, Weinfabrik der Hauptverwaltung für Weinind.) Ecke. 7606

XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel.

F. Sieghold, *Der biologische Wert des Molkenhefeeiweißes.* Der Nährwert von Hefeeiweiß allg. wird bejaht, u. die techn. Verhefung von sauren u. sonst minderwertigen Molken wird befürwortet. (Süddtsch. Molkerei-Ztg. **68.** 171—72. 3/7. 1947.) Barz. 7646

L. C. Luckwill, *Die Wirkung von Wachstumssubstanzen auf die Lagerfestigkeit der Apfelsorten Allington Pippin und Eduard VII.* Gleichmäßige Proben beider Apfelsorten wurden in Lsgg. von 1-Naphthylessigsäure bzw. 2-Naphthoxyessigsäure in Konzz. von 10, 50 u. 100 $^0/_{00}$ getaucht u. dann n. gelagert. Bei den Allington Pippins zeigte sich nach der Behandlung nur ein schwacher Anstieg der Schrumpfung (Runzelung) gegenüber nur in W. getauchten Mustern. Wurden die Äpfel in mit 1-Naphthylmethylessigsäureester getränktes Papier eingewickelt, so zeigte sich bei der Lagerung bei beiden Sorten eine starke Entw. von Braunfäule durch den Pilz Diaporthe perniciosa. Vf. schließt aus seinen Verss. auf nur geringe Vorteile bei der Lagerung nach Wachstumssubstanzbehandlung. (Annu. Rep. agric. horticult. Res. Stat., Long Ashton Bristol **1947.** 142—46.) Grimme. 7688

W. B. Adam, *Reifebestimmung von konservierten grünen Erbsen.* II. Mitt. Zur Reifebest. von grünen Erbsen benutzt man verschied. Merkmale: 1. Verhältnis von Erbsen: Schoten; 2. die Größe der Erbsen; 3. deren spezif. Gewicht, bestimmt in Salzlake verschied. Stärke; 4. deren Härte u. 5. die Best. des in A. unlösl. Anteiles. Bes. wichtig ist die letzte Prüfung, da sich mit fortschreitender Reife mehr u. mehr in A. unlösl. Stärke bildet. (Annu. Rep. Fruit Vegetable Preservat. Res. Stat., Campden, Glos. **1947.** 30—39.) Grimme. 7690

Riethus, *Medicago sativa L., Luzerne.* Außer ihrem bekannten hohen Eiweißgeh. zeigt die Luzerne einen auffallend starken Geh. an Mineralstoffen, Vitamin A, B_1, B_2, P u. C. Es werden deshalb zur Zeit küchentechn. Verss. zur Einführung der Luzerne in die menschliche Ernährung ausgeführt, die sich bes. auf die Verwendbarkeit der frischen Blätter u. die Überdeckung ihres leicht bitteren Geschmacks erstrecken. Es ist bereits möglich, im Großbetrieb aus der Luzerne ein haltbares Pulver herzustellen, dessen Vitamingeh. durch Lagerung unter Kühlung, Luft- u. Lichtabschluß ziemlich gut erhalten bleibt. (Pharmazie **2.** 553—55. Dez. 1947. Berlin, Univ., Inst. für Vorratspflege u. landwirtschaftl. Gewerbeforschung.) Kalix. 7694

H. C. Gore, *Säuren aus Citrusfrüchten.* Aus dem Saft von Citrusfrüchten können mittels ionenaustauschender Kunstharze 85—90% der darin enthaltenen Säure gewonnen werden, wenn man ihn einige Zeit mit granuliertem Harz rührt u. dann filtriert. Die Ascorbinsäure wird von diesen Harzen jedoch nicht mit adsorbiert, sondern verbleibt im Saft, aus dem sie in der üblichen Weise gewonnen werden kann. (Food Ind. **19.** 191. Dez. 1947.) Kalix. 7706

Priscilla A. Deutsch, *Anwendungsgebiete für neue Stabilisatoren.* Aus Maisstärke wird zur Zeit ein neues „*Clearjel*" genanntes Prod. gewonnen, das als Hilfsmittel bei der Herst. von Obsttorten, Schaumspeisen, Fleischjus, Gelees der verschiedensten Art usw. zu verwenden ist. Es stellt eine „Modifikation von Amioca" dar u. besteht fast aus reiner *Amylose.* Infolgedessen neigt es nicht wie die anderen Stärkeprodd., die

außer Amylose noch Amylopektin enthalten, beim Kochen zu starker Verdickung, zum Undurchsichtigwerden u. anderen unerwünschten Nebenwrkgg., sondern behält seine Konsistenz u. Transparenz bei der Zubereitung u. Lagerung der Prodd. unverändert bei. (Food Ind. 19. 112—13. Dez. 1947.) Kalix. 7706

A. K. Schwabe, *Zur Frage des Einflusses von Futterfaktoren auf die Zusammensetzung der Milch.* Bei Erniedrigung der Futtermenge um 75—85% der physiol. Norm sinken bei Kühen neben der Milchausbeute der *Fett* (I)-Geh. um 16—35%, der *Casein*(II)-Geh. um 21—32% u. der Geh. an sonstigem *Protein* (III) um 22—36%. Erhöht man den Geh. des Futters an verdaulichem III um 20—25% der physiol. Norm, so steigen Milchausbeute um 6—10%, I-Geh. um 10—20% sowie II- u. III-Geh. um 11—15%. Die Butter- u. Käseausbeute steigt, bezogen auf die Milcheinheit, um 3—7%, bei Berücksichtigung der erhöhten Milchausbeute sogar um 10—15%. (Доклады Всесоюзной Академии Сельскохозяйственных Наук имени В. И. Ленина [Proc. Lenin Acad. agric. Sci. USSR] 12. Nr. 6. 9—16. 1947. Staatl. wiss. Forschungsinst. der Käseind.) v. Pezold. 7756

L. I. Nikolajewa, *Die Änderung des Gehaltes an Aminosäuren beim Gras während des Trocknungsprozesses.* Zur Klärung der Frage, ob die von Braunstein u. Kritzmann (C. 1937. II. 3775) im tier. Organismus beobachteten Umaminierungs-Rkk. auch in Pflanzen vor sich gehen, untersucht Vf. den Geh. an Aminosäuren beim Gras u. stellt fest, daß schnelles, gleichmäßiges Trocknen zu einer bedeutenden Erhöhung des *Lysin-* u. *Tryptophan*-Geh. auf Kosten des *Histidin-* u. *Arginin*-Geh. führt, während der *Tyrosin*-Geh. fast unverändert bleibt. Die bei zu großer Feuchtigkeit einsetzende Autolyse bewirkt allg. Proteinverlust u. erniedrigt so die Verdaulichkeit u. den biol. Wert des Heus. (Доклады Всесоюзной Академии Сельскохозяйственных Наук имени В. И. Ленина [Proc. Lenin Acad. agric. Sci. USSR] 12. Nr. 7. 30—32. 1947. Allunions-wiss. Williams-Forsch.-Inst. für Futtermittel.) v. Pezold. 7790

Ja. Ss. Lewin, *Die Aussonderung von (alkaloidfreien) Futterformen der mehrjährigen Lupine.* Vf. arbeitete eine Meth. zur Auslese von prakt. alkaloidfreien Futterformen der mehrjährigen Lupine aus, deren Anbau wegen ihrer guten Eigg. (geringe Empfindlichkeit gegen Bodenacidität, hohe Kälte- u. Frostbeständigkeit, kurze Vegetationsperiode) empfohlen wird. Es gelang, Futterformen mit einem Alkaloidgeh. von nur 0,012% der absol. trockenen M. zu isolieren. (Доклады Всесоюзной Академии Сельскохозяйственных Наук имени В. И. Ленина [Proc. Lenin Acad. agric. Sci. USSR] 12. Nr. 4. 16—20. 1947. Allunions Williams-Forsch.-Inst. für Futtermittelforschung.) v. Pezold. 7790

Je. D. Nagorskaja, *Die Ausnutzung der Samen der wenig Alkaloide führenden Lupine bei der Fütterung von tragenden und säugenden Mutterschweinen.* Die Samen der alkaloidarmen Lupine (Alkaloidgeh. 0,07%) bilden ein hochwertiges Eiweißfutter für tragende u. säugende Mutterschweine, das in seiner Wrkg. den Ölkuchen der Leinsaat nicht nachsteht. In der ersten Hälfte der Tragzeit können 15,5%, in der zweiten Hälfte 11,8% u. während der Säugeperiode 10,8% der täglichen Futterration aus Lupinenmehl bestehen. (Доклады Всесоюзной Академии Сельскохозяйственных Наук имени В. И. Ленина [Proc. Lenin Acad. agric. Sci. USSR] 12. Nr. 4. 37—43. 1947. Inst. für sozialist. Landw. der Akad. der Wiss. der WeißrussSSR.) v. Pezold. 7790

Artturi I. Virtanen, *Silage nach der AIV-Methode.* Bester Verlauf der Silage, Gewährleistung der optimalen Bldg. von Milchsäure u. Fehlen von Buttersäure durch Einstellen des Futtergemisches von vornherein auf p_H unter 4 durch Zugabe von HCl bzw. H_2SO_4. (Econ. Proc. Roy. Dublin Soc. 3. 311—42. Juni 1947. Helsinki, Biochem. Inst.) Grimme. 7790

B. Maymone, A. Sblendorio und **D. Ceci-Ginestrelli,** *Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung, die Verdaulichkeit und den Nährwert von grünen, getrockneten und ensilierten Olivenblättern (Olea europaea L.).* Frische Olivenblätter enthalten im Mittel 42,4 (%) W., 7,6 Rohprotein, 4,1 Rohfett, 10,3 Rohfaser, 3,3 Asche u. 32,1 N-freie Extraktstoffe. Die Bestandteile bleiben auch beim Trocknen u. Ensilieren weitgehend erhalten. Ca u. K sind bemerkenswert hoch, P dagegen ziemlich niedrig. Von Vitaminen waren C (35 mg%) u. E (6,8 mg%) im grünen Blatt ziemlich hoch, Carotin B dagegen niedrig (0,36 mg%). Die Verdaulichkeitsverss. ergaben folgende Resultate: Organ. Substanz 61 (%), Rohprotein 44, Fett 24, Rohfaser 29,9, N-freie Extraktstoffe waren sehr hoch verdaulich. Durch die Ensilage, mehr noch durch Trocknung sinkt die Verdaulichkeit recht merklich. Der Stärkewert für frische Blätter beträgt 29,4/100 kg. (Ann. Speriment. agrar. [N. S.] 1. 71—88. 1947. Rom, Ist. sperim. zootechn.) Grimme. 7790

B. Maymone und **D. Ceci-Ginestrelli**, *Untersuchungen über die Verdaulichkeit und den Nährwert von Olivenzweigen (Olea europaea L.).* Beblätterte getrocknete Olivenzweige enthielten in % 13,2 W., 7,7 Rohprotein, 5,3 Rohfett, 25,1 Rohfaser, 7,4 Asche u. 41,2 N-freie Extraktstoffe. Die Verdaulichkeit betrug in % organ. Substanz 36,36, Rohprotein 5,75, Rohfett 30,36, Rohfaser 43,36, N-freie Stoffe 38,62, Stärkewert 16/100 kg. (Ann. Speriment. agrar. [N. S.] **1**. 89—95. 1947. Rom, Ist. sperim. zootechn.) Grimme. 7790

F. A. Hodges und **J. D. Wildman**, *Eine Kontaktkulturmethode zum Nachweis von Schimmelpilzen auf Oberflächen.* Es ist eine Vorr. beschrieben, nach der mittels erstarrten Agars, der mit der Oberfläche in Berührung gebracht wird (Wildman, C.**1940**. II. 3418), Kulturen von Schimmelpilzen von verunreinigten Oberflächen in *Nahrungsmittelbetrieben* erhalten werden können. (Science [New York] **106**. 425—26. 31/10. 1947. Washington, D. C., Ford and Drug Administr.) Behrle. 7792

G. K. Ssergejew, *Die Bestimmung des Caloriengehaltes der Nahrung aus dem Trockenrückstand.* Von der zu untersuchenden Probe (10—20 g) wird der Trockenrückstand bei 130° ermittelt. Die Berechnung erfolgt nach der Formel $X = \frac{A \cdot K}{W}$ (X = Caloriengeh. in kcal, A = Trockenrückstand in g, K = Tabellenwert des Caloriengeh. der Nahrung in kcal, W = Menge der Trockensubstanzen nach der Tabelle in g). (Гигиена и Санитария [Hyg. u. Sanitätswes.] **12**. Nr. 6. 43—44. 1947.) Trofimow. 7792

L. F. Romysch, *Der Wert der jodometrischen Methode zur Bestimmung des Calorienwertes der Nahrung.* Die Best. des Calorienwertes der Nahrung nach der Meth. von Mussabekow, die auf der Oxydation mit schwefelsaurer $K_2Cr_2O_7$-Lsg. u. anschließender jodometr. Best. des Bichromatüberschusses beruht, gibt im Vgl. zu der üblichen Bestimmungsmeth. zu niedrige Werte, die Differenz beträgt bei fetthaltiger Nahrung bis 50%, bei eiweiß- u. fettarmen Gerichten 5—30%. Anwendung von konz. H_2SO_4 u. längerer Siededauer kann zuweilen bessere Resultate ergeben, doch sind auch diese ungenügend. (Гигиена и Санитария [Hyg. u. Sanitätswes.] **12**. Nr. 5. 22—25. 1947. Weißruss. sanitätswissenschaftl. Forschungs-Inst.) Trofimow. 7792

A. P. Fausstow, *Eine Methode zur Bestimmung des Calorienwertes der Nahrung unter Feldbedingungen.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. macht auf einen Zusammenhang zwischen dem spezif. Gewicht der Nahrung verschied. Zus. u. ihrem Geh. an Trockensubstanz aufmerksam. Der Geh. an Trockensubstanz wird nach der Formel $X = [(A-B) \cdot 2{,}63 \cdot M]/N + y \cdot 1{,}226$ ermittelt; X = Gewicht der Trockensubstanz der Probe; A = Gewicht des Meßkolbens mit der Nahrungsprobe, verdünnt mit dest. W.; B = Gewicht des Meßkolbens mit dest. W.; M = Gewicht der zur Analyse genommenen Nahrungsmenge; N = die zur Best. des spezif. Gewichts genommenen Einwaage; y = Fettmenge in der Analysensubstanz. Bestimmungsdauer $1^1/_2$—2 Stunden. (Гигиена и Санитария [Hyg. u. Sanitätswes.] **12**. Nr. 5. 26—29. 1947.) Trofimow. 7792

F. Je. Budagjan, *Über die Methodik der Untersuchung des Nährwertes einheimischer Nahrungsmittel.* Für die Best. des Nährwertes der Nahrung muß ihre chem. Zus. (anorgan. u. energet. Komponenten) ermittelt werden. Bei der Berechnung ist der nicht verwertbare Anteil der Nahrung (Schalen, Knochen usw.) zu berücksichtigen. Die Zus. der Prodd. schwankt in Abhängigkeit von meteorolog. Faktoren u. bei pflanzlichen Prodd. von der Aufbewahrungsdauer. (Гигиена и Санитария [Hyg. u. Sanitätswes.] **12**. Nr. 11. 36—42. Nov. 1947. Moskau, Zentralinst. für ärztliche Fortbldg. u. Ernährungsinst. der Akad. der med. Wiss. der UdSSR.) Trofimow. 7792

D. I. Terpugow, *Bewertung der Backfähigkeit von Weizensorten von Selektionsversuchen mit kleinen Proben.* Vom Vf. wird eine geeignete App. beschrieben. In einem mit dest. W. von 30° gefüllten Kolben wird in einem dünnen Gummisäckchen ein Teigstück aus 10 g Mehl eingetaucht. Der Kolben wird mit einem Pfropfen verschlossen, der mit einem Gasabführungsröhrchen versehen ist, das die ausgestoßenen Gärgase zu einer Meßbürette führt. Bei Vergrößerung des Teigvol. wird das W. aus dem Kolben in eine Manometerbürette verdrängt, an der die Vol.-Zunahme direkt abgelesen oder über ein Hebelwerk auf ein Meßblatt aufgezeichnet wird. Die App. gestattet, folgende Kennwerte der Mehleigg. zu bestimmen: 1. die Gesamtgärungsaktivität K, gekennzeichnet durch die Steilheit des gradlinigen Teiles der Kurve, 2. Intensität der Gasbldg. f, die sich aus 100 g Mehl entwickelnde CO_2, 3. das Gasrückhaltungsvermögen des Teiges als maximale Vol.-Zunahme der Teigkugel (in ccm auf 100 g Mehl), 4. die optimalen Gärzeiten, die den Zeitpunkt der günstigsten physikochem. Beschaffenheit

des Teiges ausdrücken, 5. die Gesamtmenge der in allen Gärstufen des Teiges ausgeschiedenen CO_2-Menge F, bezogen auf 100 g Mehl 6. die effektive Ausnutzung der CO_2, ε, als Quotient der Vol.-Zunahme zur Gesamt-CO_2-Menge, 7. der Verbrauch an vergärbaren Kohlenhydraten U, berechnet auf Grund der ausgeschiedenen CO_2-Menge, 8. das Endvol. des Teiges V, bezogen auf 100 g Mehl. — Einige typ. Kurven für Mehl mit schlechtem Gashaltevermögen, ungenügender Gärungsaktivität oder ungenügendem Zuckervorrat werden diskutiert. (Доклады Всесоюзной Академии Сельскохозяйственных Наук имени В. И. Ленина [Proc. Lenin Acad. agric. Sci. USSR] 12. Nr. 8. 17—22. 1947. Woronesh, Landwirtschaftliches Inst.) Hengst. 7796

* **Ernesto Bussi,** *Konservierung von Nahrungsmitteln.* Die Haltbarkeit von Nahrungsmitteln in luftdicht verschlossenen Packungen wird verbessert, wenn die im Material u. in den Behältern vorhandene Luft durch inerte Gase, wie N_2 u. CO_2, verdrängt wird, denen eine geringe Menge SO_2, CH_2O oder A. beigemischt ist. Das Verf. eignet sich bes. für die Konservierung von Obst, Fleisch u. Milch. (**It. P. 417 939**, ausg. 3/2. 1947.) Kalix. 7635

Kendall Co., übert. von: **John F. Ryan,** Walpole, Mass., V. St. A., *Milchfilter,* bestehend aus mehreren Filterschichten, von denen mindestens eine Schicht aus 0,3 bis 1,5% wasserabstoßenden Fasern besteht. Hierzu wird das Baumwollgewebe am besten mit Kunstharzfasern gemischt, doch kann auch eine Tränkung z. B. mit Naturharzen erfolgen. Zweck ist hohe Filtriergeschwindigkeit bei hohem Filtriereffekt. (**A. P. 2 433 531** vom 30/7. 1940, ausg. 30/12. 1947.) Schindler. 7757

Alexander Schmidt, Chemie für Molkereifachleute. Hildesheim: A. Lax. 1947. 1. Aufl. (96 S. m. 17 Abb.) DM 4,—.

XVII. Fette. Seifen. Wasch- und Reinigungsmittel usw.

G. W. Chwosstow (unter Mitarbeit von **Je. Ss. Maissjukowa**), *Analyse einiger ungesättigter Verbindungen mittels Phthalsäurehydroperoxyd.* Zur Ermittlung der O-Zahl werden statt der Hydroperoxyde von Benzoesäure, Essigsäure u. anderen Säuren die wesentlich beständigeren 5—10%ig. Lsgg. von Phthalsäurehydroperoxyd, vornehmlich in Äthylacetat, angewandt. Die Bestimmungen erfolgen bei 15—19° nach Verlauf von 3—4 Stdn. unter Verwendung von nicht weniger als 2 Mol Hydroperoxyd je Mol zu bestimmender Substanz. Sehr beständige Präpp. des Hydroperoxyds werden durch möglichst schnelle Wasserbadverdampfung der mit Na_2SO_4 getrockneten Lsg. in Ae. oder Äthylacetat im Vakuum bei nicht mehr als 35—40° erhalten. Nach der vorgeschlagenen Meth. wurden für *Oleinsäure, Leinöl* u. *Tungöl* folgende O-Zahlen, auf Jod umgerechnet, erhalten (die nach Hübl erhaltenen Werte sind eingeklammert): 95,6 bzw. 94,5 (93,5); 158,3 (161); 169 (171). (Журнал Аналитической Химии [J. analytic. Chem.] 2. 281—84. Sept./Okt. 1947.) Förster. 7894

Friedrich Kiermeier, *Die Autoxydation emulgierter Fette.* Aus dem analyt. feststellbaren unterschiedlichen Verh. bei der Autoxydation von reinen Fetten bzw. von fetthaltigen Prodd. (Butter, Fettgewebe, Eidotter usw.) wird der Schluß gezogen, daß Begleitstoffe, Umweltbedingungen, aktueller Zustand usw. einen entscheidenden Einfl. ausüben, so daß die Übertragung der Ergebnisse von Modellverss. auf prakt. oder natürliche Verhältnisse nur möglich ist, wenn innere u. äußere Bedingungen des Vers. mit denen der Praxis übereinstimmen. Unter Zugrundelegung von Schweineschmalz sowie von Butterfett im emulgierten Zustand als Untersuchungssubstraten wird dies am Beispiel der Katalase experimentell aufgezeigt. Die antioxygene Wrkg. dieses Biokatalysators schlägt bei Ggw. von Mangan in Spuren in eine prooxygene um; der Katalaseeffekt fällt bei Gefriertemp. aus, vermutlich durch die Temp.-Empfindlichkeit des proteinhaltigen Trägers des Fermentes. (Biochem. Z. 318. 256—64. 1947. München, Inst. für Lebensmittelforschung.) Täufel. 7896

M. H. Bigelow, *Neue Fischertechnik zum Studium von Ölen und Wachsen.* Vf. referiert über die von Karl Fischer in der Öltechnologie angewendeten Methoden. *Wachsklassifikation*: In einem Dreieckdiagramm werden auf 3 um je 60° gegeneinander geneigte Achsen das Mol.-Gew., der %-Geh. u. die Klassifikationszahl aufgetragen. Die Wachse zerfallen danach in isomere, mono- u. polycl. Kategorien. *Einschlüsse von Öl in Wachsen*: Das geschmolzene Wachs wird mit einem öllösl. Farbstoff (Sudanrot, öllösl. Alizarin-Kresolblau) versetzt. Beim Kühlen verfestigt sich das Wachs u. unter dem Mikroskop können die Ölpünktchen ausgezählt werden. *Elektroopt. Analyse des Paraffingehalts*: Da Paraffinwachse in festem Zustand doppelbrechend u. Öle u. fl. Wachse isotrop sind, können sie im Polarisationsapp. unterschieden werden. Die Probe

wird als Tropfen auf einen 100° heißen Schlitz gebracht, der nach Abkühlung zwischen die beiden Nicols gebracht wird. Beleuchtet wird mit gefiltertem roten Licht, dessen Intensität mittels einer Photozelle registriert wird. Es wird bei parallelen u. gekreuzten Nicols beobachtet. Aus einer Eichkurve kann dann der gesuchte Wert entnommen werden. *Best. krystalliner Wachse*: Die Mitte der Dunkelfeldblende erhält ein kleines Loch, das dann, wie auch das Okular, mit einer Polarisationsfolie bedeckt wird. Die opt. aktiven u. inaktiven Proben unterscheiden sich in der Färbung. *Ladungen auf Filtermedien.* Die Trennung der Wachse von Ölen durch Filtration ist abhängig von der elektrostat. Ladung des Filtermaterials. Die Porengröße spielt dabei eine geringere Rolle. Durch Regulierung des Ladungsgrades konnten sogar kolloidale Teilchen filtriert werden, die ohne Aufladung des Filters nicht durchlaufen würden. (Chem. Engng. News. **25**. 2366—67. 18/8. 1947. Toledo, O., Libby-Owens-Ford GlassCo.)
STEIL. 7924

K. Ss. Garnaga, *Die Bestimmung der Fettmenge in der Nahrung.* 10 g der zu untersuchenden Nahrung werden mit 15 cm³ verd. H_2SO_4 (1:1) beim Erwärmen aufgeschlossen. Nach Abkühlen wird die M. mit 20 cm³ Chlf. extrahiert (im Scheidetrichter), Schütteldauer 10 Minuten. Die Chloroformschicht wird in einem Meßzylinder abgelesen, dann im Kolben das Chlf. abdestilliert u. die Fettmenge gewogen. Die vorgeschlagene Meth. gibt gut übereinstimmende Ergebnisse mit der Bestimmungsmeth. nach SOXHLET. Die Abweichungen betragen maximal bis zu ± 3,6%. (Гигиена и Санитария [Hyg. u. Sanitätswes.] **12**. Nr. 6. 33—35. 1947.) TROFIMOW. 7932

XVIIIa. Holz. Cellulose. Zellstoff. Papier. Papierdruck. Celluloid. Linoleum.

O. Müller, *Beiträge zur Chemie des Buchenholzes.* I. Mitt. Es werden die Fragen auf experimentellem Wege zu klären versucht, ob aus Buchenholz unter geeigneten Reaktionsbedingungen Holocellulosen in Ausbeuten zu gewinnen sind, die erheblich über der Differenz 100—% Lignin liegen, u. ob gegebenenfalls eine solche Mehrausbeute nach erfolgter Totalhydrolyse sich durch einen erhöhten Geh. an reduzierender Substanz feststellen läßt. Die Gewinnung der Holocellulose aus Buchenholz wurde durch Einw. von elementarem Cl u. gepufferter Na-Chlorit-Lsg. bei Raumtemp. durchgeführt u. dabei Ausbeuten erzielt, die weit über dem zu erwartenden Polysaccharidanteil liegen, wie er sich rechner. aus der Ligninbest. am entsprechenden Ausgangsholz ergibt. Die Verss. haben gezeigt, daß durch geeignete Reaktionsbedingungen ein erheblicher Teil des Buchenlignins in eine Form übergeführt werden kann, in der es sich zu reduzierenden Körpern hydrolysieren läßt, ohne bei der Verzuckerung eine Humifizierung oder sonstige sek. Kondensation zu erfahren. Die Verss. werden beschrieben. (Liebigs Ann. Chem. **558**. 81—91. 1947. Hann.-Münden, ehemal. Inst. für Chem. Holzforschung der Univ. Göttingen u. Celluloseforschungszentrale des ehemal. Zellwolle- u. Kunstseide-Rings.) P. ECKERT. 7952

O. Müller, *Beiträge zur Chemie des Buchenholzes.* II. Mitt. (I. vgl. vorst. Ref.) Die Arbeit beschäftigt sich mit dem Studium der Totalhydrolyse von Buchenholz (I). Unter den bisher gebräuchlichen Verzuckerungsbedingungen wurden mit I nur Ausbeuten erhalten, die den theoret. Wert nicht erreichten. Diesbezügliches Zahlenmaterial ist tabellar. zusammengestellt. Vf. geht von der Annahme aus, daß der kompliziert aufgebaute Kohlenhydratanteil des I empfindliche Polysaccharide enthält u. demzufolge die verhältnismäßig schlechten Ausbeuten an reduzierenden Zuckern durch allzu hohe Zersetzungsverluste derselben bei den gebräuchlichen Hydrolysemethoden verursacht werden. Es wurde daher versucht, den Vorgang der Totalhydrolyse in 3 Stufen zu zerlegen. Zuerst wurden durch eine Vorhydrolyse die empfindlichen u. leicht spaltbaren Kohlenhydrate entfernt u. erst dann der resistente Rückstand der Einw. starker H_2SO_4 unterworfen. Verzuckerungsbedingungen: 64%ig. H_2SO_4 bei 0°, 1—2 Stdn. unter Rühren behandeln, 14—16 Stdn. verzuckern, verdünnen mit 5%ig. H_2SO_4, dann 3 Stdn. unter Rückfluß kochen. Gefunden wurde bei Buche C ein Geh. an reduzierender Substanz nach LUFT-SCHORL von 70,3% (93,7% der Theorie). Im Hydrolysat der Buche B u. in der Holocellulose B ergaben Aldosenbestimmungen nach WILLSTÄTTER-SCHUDEL bei I 77,9%, bei Holocellulose 106,8% = 95,8% berechnet auf Holz. Die Verss. werden beschrieben. (Liebigs Ann. Chem. **558**. 157—63. 1947.) P. ECKERT. 7952

O. Müller, *Beiträge zur Chemie des Buchenholzes.* III. Mitt. (II. vgl. vorst. Ref.) Nachdem es Vf. gelungen war, das Pentosandefizit bei der Herst. neuer Holocellulose (I)-Präpp. zu beseitigen, wurde die Acetylbilanz einer neuen Prüfung unterzogen. Es wurde hierbei gefunden, daß der Acetylgeh. der I, die ohne besondere Zwischenbehandlung

gewonnen war, den der Ausgangshölzer beträchtlich übertraf. Untersucht wurde auch das Problem der Alkoxylgruppen, bes. hinsichtlich ihrer Verteilung auf die einzelnen Bestandteile des Buchen (II)-Holzes. Gefunden wurden bei allen I Methoxyl (III)-Werte, die über dem bisher ermittelten III-Geh. des Kohlenhydratanteils der II lagen. In Hemicellulose-(Xylan-)Präpp. aus II-Holz, die mit einer Ausbeute von 15% anfielen, wurden III-Werte von 2,8—3,5% gefunden. In den verschiedensten Cellulosen aus II-Holz (Ausbeuten 42—45% des Holzes) wurden III-Werte zwischen 0,30 u. 0,35% festgestellt. Gegeben wird ferner eine überschlagsmäßige Aufstellung des III-Geh. des I-Polysaccharidanteils. Es konnte weiterhin gezeigt werden, daß unter den Bedingungen der Ligninbest. das Kohlenhydrat-III beständig ist. Die leicht abspaltbaren Alkoxylgruppen stammen daher nicht vom Polysaccharidanteil, sondern aus dem Ligninfragment. Beschreibung der Versuche. (Liebigs Ann. Chem. **558**. 164—71. 1947.)
P. Eckert. 7952

H. Haas, *Charakterisierung von Zellstoffen durch einen Hemicellulosengehalt.* (Experimentell mitbearbeitet von **E. Regelin.**) Zur vollständigen Charakterisierung von Zellstoffen ist nicht nur deren Polymolarität, sondern auch die Kenntnis der chem. Zus. der einzelnen Fraktionen erforderlich. Es werden an Skelettsubstanzen verschied. Hölzer Unterss. durchgeführt, die zu einer Erfassung u. Charakterisierung der einzelnen Bestandteile der Kohlenhydrate der Hölzer führen. Die Meth. beruht auf einer fraktionierten Lsg. in Cuoxamlsgg. steigender Cu- u. NH_3-Konzentration. (Wbl. Papierfabrikat. **75**. 45—48. Juli 1947.) P. Eckert. 7956

N. G. Bechiel und **C. C. Kesler,** *Die Stärkeviscosität in der Papierindustrie.* Es wird ein kontinuierlich u. automat. arbeitendes Viscosimeter beschrieben, das die Best. der Viscosität der Stärkelsgg. während des Kochens u. Abkühlens gestattet. (Paper Trade J. **125**. Nr. 16. 35—39. 16/10. 1947.) P. Eckert. 7978

August Noll, *Über die Prüfung von Papieren auf Benetzbarkeit.* Eine auf dem Prinzip der Oberflächenspannung beruhende Meth. zur Best. der Benetzbarkeit von Papieren sowie das entsprechende Prüfgerät werden beschrieben. Die Versuchsergebnisse lassen die Abhängigkeit der Benetzung vom Mahlprod. u. von der Blattdicke erkennen. Hinweise über die Erhöhung der Schwerbenetzbarkeit von Papier werden gegeben. (Wbl. Papierfabrikat. **75**. 128—31. Nov. 1947.) P. Eckert. 7984

August Noll, *Über die Bestimmung der Zugfestigkeit und der Wasseraufnahme des angefeuchteten Papiers.* Verbesserungsvorschläge zur Best. der Zugfestigkeit u. der Wasseraufnahme eines in bestimmter Weise angefeuchteten Papiers. Beschrieben wird ferner ein neues Hilfsgerät zur Verbesserung des Tauch-, Abstreif- u. Abtrocknungsvorganges. (Wbl. Papierfabrikat. **75**. 50—52. Juli 1947.) P. Eckert. 7984

Walter Brecht, *Die Messung der Naßfestigkeit von Papieren.* (Svensk Papperstidn. 50. Nr. 11 B. Festskr. tillägnad Erik Hägglund 63—71. 1947. — C. **1948**. I. 1464.)
P. Eckert. 7984

F. T. Carson, *Gravimetrische Bestimmungsmethode für Wasserdampfdurchlässigkeit.* Allg. Ausführungen u. Beschreibung der Arbeitsweise. (Paper Trade J. **125**. Nr. 19. 118—20. 6/11. 1947.) P. Eckert. 7984

Frederic H. Cherepow, *Die Fließmethode zur Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit bei 0° F.* Es wird eine App. zur Ermittlung der Wasserdampfdurchlässigkeit von Papier u. Pappen bei 0° F (—18° C) beschrieben, die Versuchsergebnisse werden mit entsprechenden Unterss. bei 70 u. 100° F (21 u. 38° C) verglichen. Die verwandte App. ist schemat. wiedergegeben. Eine Zusammenstellung ähnlicher Arbeiten wird gebracht. (Paper Trade J. **125**. Nr. 19. 110—16. 6/11. 1947.) P. Eckert. 7984

—, *Die physikalischen Eigenschaften von Verpackungsstoffen bei verschiedenen Luftfeuchtigkeiten.* Bestimmt werden der W.-Geh., das Quadratmetergewicht, Reißlänge, Dehnung, Berstdruck u. Zahl der Doppelfalzungen von 9 Verpackungspapieren sowie von Cellophan AST u. Igelit Ld. bei 7 verschied. Feuchtigkeitsstufen zwischen 37 u. 90% relativen Luftfeuchtigkeit u. einer Temp. von 20°. Die Ergebnisse werden an Hand mehrerer Tabellen u. Diagramme diskutiert. (Papier **1**. 167—73. Nov. 1947. München, Inst. für Lebensmitteltechnol.) P. Eckert. 7984

W. Lehmann-Oliva, *Eine Methode zur Bestimmung der Duftstoffdurchlässigkeit von Verpackungsstoffen.* Es wird eine Fluorescenzmeth. zur quantitativen Erfassung des Duftstoffdurchganges durch Packstoffe beschrieben. Sie beruht auf dem Prinzip der Anreicherung des durch den Packstoff hindurchgegangenen Duftstoffes in Amylalkohol, der in Mengen von etwa $1 \cdot 10^{-7}$ g ab durch Fluorescenzmessung sicher festgestellt werden kann. (Dtsch. Papier-Ztg. **1**. 73—75. Nov. 1947. Altenburg, Thür., Ehemaliges Inst. für Verpackungsforsch.) P. Eckert. 7984

August Noll, *Die Ölschwimmkammer. Neues Verfahren zur Prüfung von Papieren auf Fettdichtigkeit.* Das neue Verf. zur Prüfung des Papiers auf Fettdichtigkeit besteht darin, daß das zu prüfende Papier, welches auf der Innenseite mit einer Indicatorfl. (Rhodamin B) bestrichen ist, an einem trichterförmigen Gebilde befestigt, in ein mit einer ölartigen Fl. versehenes Glasgefäß eingebracht u. über eine Quarzlampe gestellt wird. Das Durchschlagen des Öls läßt sich dann an Hand einer auftretenden Färbung feststellen. Einzelheiten hierüber sowie Meßergebnisse werden geschildert. (Wbl. Papierfabrikat. **75.** 4—8. Mai 1947.) P. Eckert. 7986

Theodor Höpner, *Über die Beziehungen zwischen Furfurol und schwefliger Säure und die analytische Bestimmung des Furfurol.* Untersucht wurde die Beziehung zwischen Furfurol u. schwefeliger Säure in Abhängigkeit vom p_H-Wert, Zeit u. Temperatur. Es wird ferner ein Verf. zur quantitativen Best. des an Furfurol gebundenen SO_2 behandelt, woraus mit Hilfe der festgestellten Spaltungsbeträge sich die Furfurolkonzz. errechnen lassen. (Papier **1.** 102—09. Sept. 1947. Zentrallabor. der Aschaffenburger Zellstoffwerke.) P. Eckert. 8006

Ivan I. Lester und **S. C. Lyons,** *Die Prüfung von Tonerde für Papiermaschine und Streichpapiere.* Untersuchungsmethoden von Tonerde für Streichpapiere. (Paper Trade J. **125.** Nr. 17. 49—55. 23/10. 1947.) P. Eckert. 8010

M. Chêne, M. Deissenberg und **Martin Borret,** *Bestimmung der Art der Füllstoffe in Papier und Pappen.* Behandelt wird die Zus. der Aschenbestandteile in Papier u. Pappen unter besonderer Berücksichtigung der Herkunft der mineral. Substanzen (Cellulosefabrikation, Leim- u. Füllstoffe). Eingegangen wird dann auf die allg. Ausführung der qualitativen Best. der Asche. Genaue Einzelheiten hinsichtlich der prakt. Durchführung der Analyse selbst werden nicht gegeben. Schließlich wird noch auf die Unters. von Spezialpapieren, die besondere Füllstoffe enthalten, hingewiesen. (Chim. analytique [4] **29.** 13—14. Jan. 1947. Grenoble, Univ., Labor. de Chimie de l'Ecole Française de Papeterie.) P. Eckert. 8010

Robert Peteri, *Untersuchungen über die quantitative Bestimmung des Harzes in Papier und Pappen.* Nach eingehenden Unterss. über die für die quantitative Best. des Harzes brauchbaren Lösungsm. u. über die Art der Bindung des Harzes im geleimten Papier weist Vf. auf zwei Fehler hin, die bei der Anwendung der amerikan. Arbeitsweise (Sutermeister u. Toeney, Paper Trade J. **94.** [1932]. 25) zur quantitativen Best. des Harzgeh. gemacht werden. Beschrieben wird dann eine auf saurer, neutraler oder leicht alkal. Grundlage beruhende Meth., welche in gleicher Weise gut für Papier u. Pappe anwendbar ist. Die Genauigkeit der Meth. beträgt 99%. (Chim. analytique **29.** 202—04. Sept. 1947.) P. Eckert. 8010

—, *Organischer Stickstoff im Papier.* Bestimmt wird der organ. N im Papier. Es handelt sich hierbei um eine etwas abgeänderte Kjeldahl-Methode. Genaue Angaben über die dazu erforderliche App., die Chemikalien sowie die genaue Ausführungsvorschrift werden gegeben. (Paper Trade J. **125.** 39—40. 31/7. 1947.) P. Eckert. 8010

E. I. du Pont de Nemours & Co., V. St. A., *Abscheidung fester und flüssiger Bestandteile aus Suspensionen.* Man erhält gleichmäßige Prodd. in kontinuierlichem Verf., wenn man die Suspensionen unter Druck in einen Behälter einführt, in dem 2 zylindr. Rollen, deren peripher. Oberflächen mit Sieben umgeben sind u. die in entgegengesetztem Sinn rotieren, angebracht sind. Die Siebe gestatten den Durchgang der Fl., aber nicht der festen Teile. Diese werden vielmehr zu einer zusammenhängenden Tafel komprimiert u. zwischen den Rollen, deren Abstand voneinander beliebig verstellbar ist, aus der Fl. hochgeschoben u. entfernt. Das Verf. eignet sich bes. für die Abtrennung von *Alkalicellulose* aus wss. NaOH, von faserförmigen *Celluloseäthern* u. *-estern* aus ihren Suspensionen usw. — Zahlreiche Varianten sind in Zeichnungen erläutert. (**F. P. 923 770** vom 12/3. 1946, ausg. 17/7. 1947.) Donle. 7971

Sylvania Industrial Corp. und **Walter B. Kunz,** V. St. A., *Herstellung hydrophiler Celluloseäther.* Man führt Cellulose in Alkalicellulose über, entfernt den Überschuß an Alkalilsg. durch Abpressen, verätherт in noch alkalifeuchtem Zustand u. neutralisiert das restliche Alkali mittels einer Säure, die ein bis ca. 35—45° stabiles, hydratisiertes Alkalisalz bildet [H_3PO_4, $H_4P_2O_7$, $H_4P_2O_6$, $NH_4H_2PO_4$, H_3AsO_4, H_2SO_3, $HAl(SO_4)_2$, $HSbO_3$, H_2MoO_4, $HCr(SO_4)_2$ usw.] u. trocknet. Auf diese Weise wird ein Teil des anwesenden W. chem. gebunden, das Zusammenbacken der M. verhindert u. ein körniges Prod. gewonnen; das restliche W. kann durch Trocknen unterhalb der Zersetzungstemp. des Hydrats u./oder durch Zufügung eines wasserfreien, hydratbildenden Salzes eliminiert werden. Die Menge an freiem W. ist dann stets geringer als die zur Gel-Bldg. erforderliche Menge (ca. 25% des Gewichts der Cellulose). Zur Verätherung eignen sich bes.

Oxyalkylierungsmittel. Die Prodd. werden in dünner Schicht zunächst bei einer unterhalb der Zersetzungstemp. des Hydrates liegenden Temp. u. dann bei allmählich auf 100° ansteigenden Tempp. getrocknet. — Beispiele für die Herst. von *Oxyäthylcellulose* mit Äthylenoxyd in Ggw. von H_3PO_4. (**F. P. 827 078** vom 18/5. 1946, ausg. 20/10. 1947. A. Prior. 19/5. 1945.) DONLE. 7971

Imperial Chemical Industries Ltd., John Donaldson Pearson und **Donald George Ashcroft,** England, *Herstellung von Nitrocellulose* (I). Die Nitrier-Restsäure wird durch Zentrifugieren entfernt u. der sich sammelnde I-Kuchen mit W. von Säure freigespült während die rotierende Bewegung anhält u. die Flüssigkeitskommunikation zwischen dem Kuchen u. der sich ansammelnden, unverd. Restsäure unterbrochen ist usw. — Vorrichtungen. (**F. P. 920 577** vom 22/1. 1946, ausg. 11/4. 1947. E. Priorr. 8/12. 1941 u. 8/1. 1943.) DONLE. 7971

* **British Thomson Houston Co., Ltd.,** *Die Herstellung von Cellulosehydracryl- und Cellulose-α-methylhydracrylsäureestern* wird ausgeführt, indem man Cellulose, z. B. Flocken von α-Cellulose mit einer 20—40%ig. Lsg. von Alkalihydroxyden behandelt, dann 2 Stdn. lang *Acrylonitril* oder *2-Methacrylonitril* zutropft, 15 Stdn. bei 25° rührt u. schließlich mit HCl ansäuert. Das Endprod. ist als *Textilhilfsmittel* u. als Zwischenprod. für die Herst. von Schädlingsbekämpfungsmitteln, Pharmazeutika, synthet. Harzen, Weichmachungsmitteln, Netzmitteln u. Emulgatoren geeignet. (**E. P. 592 352,** ausg. 16/9. 1947.) KALIX. 7971

* **British Celanese Ltd.,** übert. von: **Arthur J. Daly** und **William G. Lowe,** *Gemischte Ester von Polyoxyverbindungen.* Organ. Säuren, wie Essigsäure oder Benzoesäure, werden mit vollständig veresterten mehrwertigen Alkoholen, wie Glycerin, Erythrit, Pentaerythrit, Mannit oder Sorbit, umgesetzt. Durch Einw. von 1 Mol Benzoesäure auf 2 Mol Triacetin kann z. B. *Glycerindiacetatbenzoat* hergestellt werden. Die gemischten Ester dienen als Weichmacher für Celluloseester oder -äther. (**E. P. 594 814,** ausg. 19/11. 1947.) NOUVEL. 7971

E. I. du Pont de Nemours & Co., V. St. A., *Feuchtigkeitsdichtes, folienartiges Verpackungsmaterial aus regenerierter Cellulose.* Man versieht die Folien, die unter Druck u. Hitze an den Verschlußstellen sich fest miteinander verkleben sollen, auf beiden Seiten mit einer Schicht einer feuchtigkeitsabweisenden M., die außer Nitrocellulose u. Wachsen oder wachsartigen Stoffen, ferner Weichmachern, trocknenden oder nichttrocknenden Ölen, Natur- oder Kunstharzen, Farbstoffen, Pigmenten usw. *Ester eines mehrwertigen Alkohols u. der Harzsäure „Heel-Rez"* (I) enthalten. Diese ist ein saurer, synthet. *Terpinen–Maleinsäureanhydrid-Komplex,* der hauptsächlich aus *3-Isopropyl-6-methyl-3.6-endoäthylen-Δ^4-tetrahydrophthalsäureanhydrid* besteht (SZ. ca. 530, Mol.-Gew. ca. 215, Erweichungspunkt 40—50°). Als mehrwertige Alkohole eignen sich Glykol, Glycerin, Di-, Tri-, Tetraäthylenglykol, n- Butylen-, Isobutylen-, Propylenglykol usw.; I braucht nicht völlig verestert zu sein. — Beispiel für die Zus.: 15(Teile) I-*Äthylenglykolester,* 3 Paraffinwachs (F. 60°), 15 Dibutylphthalat, 15 Dicyclohexylphthalat, 52 Nitrocellulose (11,6%N), 450 Äthylacetat, 245 Toluol, 35 Äthanol. (**F. P. 826 974** vom 15/5. 1946, ausg. 16/10. 1947.) DONLE. 7995

Hans Bucher und Louis Pierre Wiederkehr-Scherb, Morphologie und Struktur von Holzfasern. Untersuchungen aus dem Laboratorium der Cellulosefabrik Attisholz AG. vorm. Dr. B. Sieber, Attisholz bei Solothurn (Schweiz). Druck: Derendingen: Werner Habegger. 1947. (26 S., 153 Mikro-Aufnahmen.)

XVIIIb. Textilfasern.

F. Enderlin und **L. Schibler,** *Über Schutzkolloide.* Verschied. Textilhilfsmittel wurden mit Hilfe der ZSIGMONDYschen Goldzahl u. OSTWALDschen Rubinzahl auf schutzkoll. Eigg. untersucht u. in 4 Wirksamkeitsklassen eingeteilt. *Albatex PO* war in der Goldzahl ebenso wirksam wie techn. Gelatine u. übertraf in der Rubinzahl Gelatine u. Casein. (Textil-Rdsch. [St. Gallen] **2.** 3—11. Jan. 1947.) ZAHN. 8028

Maurice Robinet, *Quantitative halbmikrochemische Bestimmung von Cellulosefasern in Gemischen mit Wolle.* Zur Best. wird ein 100 cm³-Erlenmeyer verwendet, in den ein 6,5 cm langes u. 2 cm dickes Glasrohr hineinragt, dessen unteres Ende mit einem feinen Kupferdrahtgewebe (30 Fäden pro cm) verschlossen ist. Etwa 8 cm des zu prüfenden Fadens (4/32) werden nach dem Klimatisieren gewogen, auf das Sieb gelegt u. dann samt dem Rohr in den Kolben eingeführt, in welchem sich NaOH-Lauge (50 g/l) befindet. Der Inhalt wird während 5 Min. zum Kochen gebracht, 3 Min. unter fließendem W. abgespült, zwischen Filterpapier abgetrocknet, auf ein kleines Metalldrahtgewebe gelegt u. 5 Min. in einen Schwefelsäureexsiccator gebracht. Nach dem Klimatisieren wird gewogen. Die Best. läßt sich in einer Stde. durchführen.

Bull. Soc. chim. belges **56**. 48—50. Jan./April 1947. Verviers, Ecole supérieure des textiles.) P. ECKERT. 8102

Sylvania Industrial Corp. und **Carleton S. Francis jr.**, V. St. A., *Aufbringen filmartiger Überzüge auf poröse Gewebe* mittels einer plast. Masse (I). Man trägt I auf die nicht überzogene Seite des Gewebes u. den Film (II) auf die andere Seite auf. Das einen niedrigeren Erweichungspunkt als II (der nichtthermoplast. sein kann) hat, dringt I beim Erhitzen durch das Gewebe u. verklebt sich mit der Innenseite von II. Um II vor dem Zerreißen zu schützen, kann er zunächst auf einen folienförmigen Behelfsträger aufgebracht werden; vor oder besser nach der Imprägnierung des Gewebes mit I wird II von dem Behelfsträger abgerissen. Die Übertragung von II auf das Gewebe geschieht mittels Druck u. Hitze, wobei II gegebenenfalls in den nichtthermoplast. Zustand übergeht. II kann auf Grundlage von Natur- oder Kunstkautschuk, Sulfamid-Aldehyd-, Cumaron-, Inden-, Acryl-, Polyäthylen-, Polyvinyl-, Cellulosederivv.-Harzen usw. bereitet werden; I läßt sich aus thermoplast. Stoffen der gleichen Kategorie herstellen, muß aber, wie gesagt, bei niedrigerer Temp. als II klebend werden. Zweckmäßig bedient man sich in beiden Fällen unvollständig polymerisierter Prodd., die erst nach der Formgebung mehr oder weniger auspolymerisiert werden. Der Behelfsträger ist z. B. eine glatte hydrophile Folie aus regenerierter Cellulose. — Beispiel: II besteht aus einem Copolymerisat von Vinylacetat u. -chlorid, das nicht unterhalb 93°; I aus einem Polyvinylacetat, das bei ca. 70° klebrig wird. — Kontinuierliche Herst. bandförmiger Produkte. (**F. P. 926 745** vom 9/5. 1946, ausg. 9/10. 1947. A. Prior. 7/8. 1942.) DONLE. 8037

* **Warwick Chemical Co.**, *Quaternäre Ammoniumverbindungen zum Behandeln von Textilstoffen.* Textilstoffe macht man weich u. dauerhaft wasserabstoßend durch Behandeln in einer wss. Lsg. von Fettsäureamiden. Voraussetzung hierbei ist die Entstehung von Diacylimiden als neue Zwischenprodd., wenn man Fettsäureamide mit 12—30 C-Atomen im Mol. einer Temp. von 300° unterwirft, bis die SZ. des Reaktionsprod. unter 25 gesunken ist. Das erhaltene Zwischenprod. ist eine dunkelbraune Substanz von nahezu fl. Konsistenz. Man behandelt das Prod. mit CH_2O u. HCl u. schließlich mit Pyridin u. erhält so die quaternäre Pyridiniumverbindung. Man kann auch Amide von ungesätt. Säuren oder Carbonsäuren verwenden. An Stelle von Pyridin können auch Picolin oder Chinolin verwendet werden. Man erhitzt beispielsweise 566 Teile handelsübliches Stearoylamid $17^1/_2$ Stdn. lang in einer N_2-Atmosphäre auf 320°, wobei der Stickstoff als Träger des bei der Rk. entwickelten NH_3 dient. Nun titriert man das NH_3 u. bestimmt die SZ. des Reaktionsgemisches. Bei der SZ. 15 unterbricht man die Reaktion. Nach dem Destillieren unter vermindertem Druck erhält man eine halbfeste, bei 32° schm. Masse. Das Destillat besitzt einen Stickstoffgeh. von 2,5% u. ein Mol.-Gew. von 488, welches der Konst. für Distearoylamid entspricht. 200 Teile des Destillates behandelt man mit 16,4 Teilen Paraformaldehyd in 200 Teilen Bzl. im Chlorwasserstoffstrom. Man erhält eine zähe M., die nach dem Destillieren u. Umsetzen mit Pyridin ein lederfarbenes, zähes Prod. liefert, das in 8%ig. Konz. 1%ig. Natriumacetatlsg. zugesetzt zum Klotzen von Geweben dient. Durch 2—5 Min. langes Härten bei 150° macht man die Substanz in dem Gewebe unlöslich. (**E. P. 591 832**, ausg. 29/8. 1947.) RAETZ. 8037

Nellie Tullie, geb. **Salter** und **Willie White**, England, *Verhinderung der Verfilzung und des Einlaufens von Wolle und ähnlichen Fasern* durch milde Behandlung mit Cl oder Br bei p_H 4 u. dann Behandlung mit einem Peroxyd bei niedriger Temperatur. Für die 1. Phase benützt man z. B. eine NaOCl-Lsg., die mit HCl versetzt ist, für die 2. Phase ein Bad, das H_2O_2, NH_3 u. Na-Silicat enthält. — Beispiel. (**F. P. 925 501** vom 11/4. 1946, ausg. 5/9. 1947. E. Prior. 17/4. 1943.) DONLE. 8061

* **N. V. Onderzoekingsinstituut Research**, *Vermindern der Quellfähigkeit und Erhöhen der Festigkeit von Viscosekunstseide.* Substituierte Mono- u. Dioxymethylphenole können mit Cellulose, bes. hydrierter Cellulose, reagieren u. obige Wrkg. zeigen. Beispielsweise löst man 20 g p-Methylphenol in 45 g 20%ig. NaOH, setzt dann 36 cm^3 35%ig. Formaldehydlsg. zu u. läßt das Gemisch bei Raumtemp. drei Tage lang stehen. Dann verd. man letzteres mit W. bis zu 1 Liter, löst das Natriumsalz auf u. neutralisiert mit Essigsäure (Lackmus); alsdann erhitzt man die Fl. auf 70°, um das Auskrystallisieren zu verhindern. In dieser Lsg. beläßt man eine Strähne Viscosekunstseide $^1/_4$ Stde. lang, zentrifugiert ab, trocknet n. u. erhitzt 2 Stdn. lang auf 130°. Die Quellfähigkeit des Gutes wird hierbei von 95% auf 48% herabgesetzt, während die Trockenfestigkeit um 10% u. die Naßfestigkeit um 30% zunehmen; die Bruchdehnung nimmt ein wenig ab. (**Holl. P. 60 268**, ausg. 15/11. 1947.) RAETZ. 8073

* **Coöperatieve Condensfabriek „Friesland"**, *Viscosität von Caseinspinnlösungen.* Caseinlsgg. in Alkali mit weniger als 0,6 Mol freiem Alkali je kg Eiweiß sind zum Filtrieren zu dickfl.; da sie aber im Gegensatz zu solchen von hohem Alkaligeh. hitzebeständig sind, lassen sie sich durch Erhitzen auf Tempp. über 80° weniger dickfl. machen. Nach dem Abkühlen nehmen sie ihre ursprüngliche Viscosität wieder an u. behalten sie beim Alternlänger bei, als wenn sie nicht erhitzt werden. (**Holl. P. 60 299**, ausg. 15/12. 1947.) RAETZ. 8079

* **Nederlandsche Centrale organisatie voor toegepast natuurwetenschappelijk onderzoek**, *Garne, Filme usw. aus Keratin.* Man löst Keratin in Alkalisulfidlsgg. u. läßt es in einem Salzbade gerinnen, verbessert es alsdann durch Oxydation mittels H_2O_2 usw. u. härtet es schließlich mit Hilfe eines Aldehyds, z. B. von Formaldehyd. Die Reihenfolge der Arbeitsgänge kann wechseln. Es wird nun vorgeschlagen, die geronnenen Garne usw. mit Säure anstatt mit einem Aldehyd zu behandeln. Die Wrkg. kann man wie folgt zeigen. Ein mit Methanol behandelter Film enthielt nach dem Trocknen 25% u. nach dem Quellen in W. 247% H_2O. Ein mit 1 n Ameisensäure 2 Min. lang gehärteter Film enthielt nach dem Trocknen 22% u. nahm nur bis zu 94% H_2O auf. (**Holl. P. 58 827**, ausg. 15/1. 1947.) RAETZ. 8079

E. I. du Pont de Nemours & Co., V. St. A., *Herstellung von Polyamiden mit erhöhter Aufnahmefähigkeit für saure Farbstoffe* durch Interpolymerisation von zwei verschiedenartigen polyamidbildenden Mischungskomponenten, von denen die eine im wesentlichen sich aus äquimol. Mengen *Hexamethylendiamin* u. *Adipinsäure* zusammensetzt u. die andere einen diamidbildenden Bestandteil enthält, der mindestens ein O-Atom in der die amidbildenden Gruppen trennenden Kette aufweist. Geeignete Verbb., die in Mengen von ca. 5—25 Gew.-% des Gesamtgemisches verwendet werden, sind: *3.6-Dioxa-1.8-octandiamin (Triglykoldiamin)*, $H_2N{\cdot}(CH_2)_2{\cdot}O{\cdot}(CH_2)_2{\cdot}O{\cdot}(CH_2)_2{\cdot}NH_2$; *3.6.9-Trioxa-1.11-hendecandiamin*; *Bis-(aminopropyloxy)-hexan* $H_2N{\cdot}(CH_2)_3{\cdot}O{\cdot}(CH_2)_6{\cdot}O{\cdot}(CH_2)_3{\cdot}NH_2$; *3.7-Dioxa-1.9-nonandiamin*; *3.8-Dioxa-1.10-decandiamin*; *3.9-Dioxa-1.11-hendecandiamin*; *3.10-Dioxa-1.12-dodecandiamin*; *3.11-Dioxa-1.13-tridecandiamin*; *4.7.10-Trioxa-1.13-tridecandiamin*; *3.12-Dioxa-1.14-tetradecandiamin*; *3.13-Dioxa-1.15-pentadecandiamin*; *4.7-Dioxa-1.10-decandiamin*; *5.8-Dioxa-1.12-dodecandiamin*; *4.8-Dioxa-1.11-hendecandiamin*; *5.9-Dioxa-1.13-tridecandiamin*; *Diphenylolpropandi-(β-aminoäthyläther)*; *1.4-Dioxybenzoldi-(β-aminoäthyläther)*; *β.β'-Diaminodiäthyläther*; *γ.γ'-Diaminodipropyläther*; *5-Oxaazelainsäure*; *Phenylendioxyessigsäure*; polymerisierbare Aminosäuren, wie *p-Aminophenoxyessigsäure*, u. a. m. sowie ihre Derivate. Sie können gemeinsam mit Oxal-, Malon-, Glutar-, Sebacin-, Diglykolsäure, N-Methyliminodiessigsäure usw. umgesetzt werden. — Z. B. erhitzt man 95 (Teile) *adipinsaures Hexamethylendiamin* mit 5 *adipinsaurem Triglykoldiamin* im N_2-Strom u. im geschlossenen Gefäß 2 Stdn. auf 180—220°, 1 Stde. auf 287° u. schließlich 3 Stdn. bei vermindertem Druck auf 287°. — *Verarbeitung auf orientierbare Fasern, auf Gewebe, Filme, Klebstoffe usw.* (**F. P. 928 550** vom 22/2. 1946, ausg. 1/12. 1947.) DONLE. 8081

Imperial Chemical Industries Ltd., England, *Verbesserung der physikalischen Eigenschaften von Fasern, Haaren und anderen geformten Gebilden aus linearen Polymeren.* Man erzielt eine Verbesserung der Reiß- u. Dehnungskonstanten nicht kalt gestreckter Gebilde aus Superpolyamiden, wenn man diese Gebilde mit einer wss. Lsg. imprägniert, die einen p_H von 3 oder darüber besitzt u. in der man zumindest 20 Gew.-% Formaldehyd sowie 0,5—5% Katalysator, bezogen auf das Gewicht der Lsg. [eine Säure, deren Ionisationskonstante bei 25° unterhalb $1 \cdot 10^{-2}$ liegt oder ein Salz solcher Säure mit NH_4 oder einem Amin oder mit Metallen, z. B. H_2SO_4, HCl, wss. Lsg. von SO_2, Sulfaminsäure, Sulfanilsäure, $NaHSO_4$, $KHSO_4$, $(NH_4)_2SO_4$, NH_4Cl, NH_4NO_3, $(NH_4)_2SO_3$, NH_4HSO_3, (NH_4)-Thiosulfat, -Sulfamat, KJ, KCl, Gemisch von KCl u. Borsäure, $CaCl_2$, Hydroxylaminchlorhydrat, Anilinchlorhydrat u. $Al_2(SO_4)_3$ behandelt. Werden so behandelte Fäden nach Entfernung der an der Oberfläche haftenden Fl. auf 100—150° erhitzt u. hierauf mit W. gewaschen, so erhält man Gebilde mit wesentlich verbesserten physikal. Eigenschaften. (**F. P. 919 718** vom 4/1. 1946, ausg. 17/3. 1947. E. Priorr. 18/1. 1943 u. 17/1. 1944.) PROBST. 8081

Rhodiaceta (Erfinder: **Jean-Edmond Gobet** und **Guy-Marie-Antoine Lapairy**), Frankreich (Seine), *Verbesserung der Eigenschaften (Verminderung der permanenten Deformierung) von geformten Artikeln, wie Fäden, Haaren usw., auf Superpolyamidbasis.* Man unterwirft die gezogenen Prodd. wiederholten Dehnungen, deren Amplitude zwischen der elast. Dehnung u. der Bruchdehnung liegt. Zahl, Intensität u. Dauer der wiederholten Behandlungsvorgänge hängen von der Beschaffenheit des Polyamids, der Form u. den Dimensionen der Gegenstände, ihrer Gebrauchsbeanspruchung usw. ab. — Z. B. werden aus der Schmelze ersponnene Polyhexamethylenadipamidhaare, die auf

vierfache Länge bei n. Temp. gestreckt wurden u. einen Durchmesser von 15/100 mm haben, in Bündeln von 20 Stück mittels einer Kurbel 500 bzw. 1000, 5000 u. 10000 Dehnungen von etwa 8% unterworfen. In den drei letzten Fällen erweisen sich die Haare als vollkommen elast., wenn sie nach einer Erholungspause von 20 Stdn. einer Belastung, die 30% ihrer Bruchfestigkeit ausmacht, ausgesetzt werden. (**F. P. 920 385** vom 26/9. 1945, ausg. 4/4. 1947.) Donle. 8081

XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

A. P. Schachno, *Eine neue Charakteristik der Grundtypen der Kohlen der USSR.* Es werden die flüchtigen Anteile durch Erhitzen in einer O_2-freien Atmosphäre auf 1200° (auch ein Erhitzen auf 1500° ist brauchbar), an Stelle der sonst üblichen 850—1000°, bestimmt. Man erhält Werte, die für die verschied. russ. Kohlenvorkommen, bes. für die Braunkohlen charakterist. sind. Weniger geeignet ist die Meth. für die Bogheat-Kohle infolge des sehr hohen Geh. an flüchtigen Bestandteilen. (Известия Всесоюзного Теплотехнического Института имени Феликса Дзержинского [Ber. allruss. wärmetechn. Inst. Felix Dsershinski] **16.** Nr. 7. 24—30. Juli 1947. Heiz-Labor.) J. Schmidt. 8120

G. R. Yohe und **Eva O. Blodgett,** *Einfluß der Methylierung mit Dimethylsulfat auf die Sauerstoffoxydation von Kohlen in Gegenwart wäßriger Natronlauge.* 8 Substanzen vom Lignit über bituminöse Kohlen zum Anthrazit wurden durch Elementaranalyse der Ausgangssubstanzen u. der mit Dimethylsulfat methylierten Prodd. charakterisiert. Die Oxydation der Ausgangssubstanzen u. der Methylierungsprodd. erfolgte zu je 3—5 g in 5%ig. NaOH bei einem Anfangsdruck von 150 mm atü in einem Stahlautoklaven. Gemessen wurde der O_2-Verbrauch. Durch Methylierung wurde die Oxydation von 1-Oxynaphthalin u. Mesitol stark herabgesetzt. Daß die Verminderung der O_2-Aufnahme nicht bereits durch Kochen mit 16%ig. NaOH-Lsg., in der die Methylierung durchgeführt wurde, bewirkt wird, sondern lediglich durch die Methylierung bedingt ist, wurde bewiesen. — Die O_2-Aufnahme war am größten bei den Präpp. mit niedrigstem Inkohlungsgrad, die Hemmung der Oxydation durch Methylierung am stärksten bei den als High-volatile-A, B, C, -bituminous-coal bezeichneten Sorten. — Vff. vermuten, daß bei den niederen Inkohlungsgraden phenol. OH-Gruppen nicht die einzigen funktionellen Gruppen auf der Kohleoberfläche sind, sondern daß noch andere Gruppen die Oxydation ermöglichen, wenn auch mit geringerer Geschwindigkeit. Bei Kohlen mit geringem Bitumengeh. u. Anthrazit war die sehr schwache Methylierung ohne Einfl. auf die Oxydierbarkeit. (J. Amer. chem. Soc. **69**. 2644—48. Nov. 1947. Urbana, Ill., Illinois State Geological Survey.) Ohlerich. 8120

B. Je. Koifman, *Eine Mikromethode zur Prüfung der mechanischen Festigkeit der Kohlen.* Nach dem vorgeschlagenen „mikrodispergometr." Verf. werden die Proben in einer rotierenden Trommel durch miteingeschlossene Stahlkugeln zerkleinert. Die Trommel des App. (Modell WIMSs RD-4) ermöglicht in ihren 6 Kammern (Durchmesser 82, Länge 50 mm) die gleichzeitige Unters. von 6 Proben. Die Einwaage beträgt nur 15—20 g, die Korngröße 3—5 mm. Die Rotation erfolgt mit 90 Umdrehungen/Minute. Die besten Untersuchungsbedingungen sind (in Klammern weitere geprüfte Variationen): konstantes Vol. der Probe 20 ccm (10, 40, 80 ccm), das Vol.-Gewicht variierte hierbei von 0,4—0,86 g/ccm; Feinheitsgrad —4 + 5 Mesh = —5,1 + 4,0 mm (—2 + 4, —4 + 8, —2 + 3, —4 + 5, —6 + 8 Mesh; engere Grenzen ergaben bessere Resultate: —5 + 4 Mesh = —3,3 + 2,5 mm); Durchmesser der Kugeln 19 mm; Kugelanzahl 6 (1, 3, 12, 18); Kugelgewicht 168 ± 1 g; Zerkleinerungsdauer 250 u. 500 (1000) Umdrehungen; zur granulometr. Analyse ist ein mechan. Schüttler „Rotap" zu empfehlen. Bei —4 + 5 Mesh = —5,1 + 4,0 mm werden 2 Siebe benutzt: 8 Mesh = 2,46 mm u. —200 Mesh = 0,074 mm, gewogen wurde mit 0,01 g Genauigkeit. Das erste Sieb gibt das Maß der Festigkeit, die Menge der Körner mit mehr als halb so großem Durchmesser wie der ursprüngliche, an, das zweite gibt den Staubbildungsindex des amerikan. Standards. Die mittleren Abweichungen bei den angegebenen besten Bedingungen betrugen nicht über 1,5—2,5%. Die Prüfergebnisse stehen bei geringer Menge Prüfsubstanz jenen nach USA.-Verff. u. Makrometh. (1—100 kg Probe) nicht nach, bes. bei Donezkohle verschied. Verkohlungsgrades (3—40% flüchtige Stoffe). (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] **13.** 741—45. Juni 1947. Allunions-Inst. der Mineralrohstoffe.) v. Wilpert. 8120

Ss. Ss. Kortschunow, *Zur Frage über den Gehalt von Trockensubstanz in industriellen Hydromassen.* Der Geh. an Trockensubstanz in industrieller *Torfhydromasse* ist direkt proportional dem Geh. der Trockensubstanz im feuchten Torf. Es besteht die Beziehung $S = c \cdot S_H = c\,(100 - W_H)$, wobei $c \approx 0{,}5$ u. W_H der Feuchtigkeitsgeh. des Torfes ist.

Ferner besteht eine konstante Beziehung zwischen den Volumina von freiem W. u. dem übrigen gebundenen Teil des dispersen Systems. (Торфяная Промышленность [Torfindustrie] **24**. Nr. 12. 2—5. Dez. 1947. Allunions-wiss.-Forschungsinst. der Torfindustrie.) Trofimow. 8122

K. I. Ssamarina, *Verfahren zur Berechnung der Zähigkeit (Viscosität) und des Fließpunktes der Torfmasse.* Zur Berechnung der plast.-zähen Konstanten der Torfmasse: der Höchstspannung der Verschiebung (Scherwrkg. ?) Θ (Fließgrenze) u. der Binghamschen Zähigkeit η geht man von Binghams Gleichung (Wolarowitsch 1934, 1937) für plast.-zähe Körper aus: $\eta \cdot dv/dz = F - \Theta$ (F Tangentialkraft, die auf die Fläche S wirkt; dv/dz Geschwindigkeitsgradient). Bei Best. von Θ u. η mit dem Rotationsviscosimeter resultiert eine komplizierte Formel, die zu $\eta = CP\tau - C_1\Theta\tau$ vereinfacht werden kann. (C u. C_1 komplizierte Konstanten, P Gewicht, das den inneren Zylinder in Drehung versetzt, τ Zeit, in welcher der Zylinder N Umdrehungen ausführt). Es werden Verss. mit einer Hydromasse (97,44% Feuchtigkeit) mit Instorf-App. durchgeführt u. graph. dargestellt ($C = 0{,}009484$, $C_1 = 0{,}003892$). Zur weiteren Berechnung der plast.-zähen Konstanten wäre viel Rechnung erforderlich. Graph. geht es rascher, wenn der gerade Teil der Kurve bis zur x-Achse verlängert wird. (Es handelt sich um die Kurve Winkelgeschwindigkeit der Zylinderbewegung $\omega = 2\pi N/\tau = F[P]$.) Aus 2 weiteren Kurven $\eta = F(\mathrm{tg}\,\alpha)$ u. $\Theta = f(P^2)$ (eine Gerade) konnte graph. gefolgert werden $\Theta = 29$ dyn/qcm, $\eta = 1{,}31$ P. Berechnung ergab $\Theta = 29{,}4$ dyn/qcm, $\eta = 1{,}32$ P in guter Übereinstimmung; die graph. Meth. war erheblich schneller. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] **13**. 720—21. Juni 1947. Moskau, Torfinst.) v. Wilpert. 8122

Ss. L. Sakss, *Das Bodenwasser und seine Bedeutung für die Petroleumgewinnung.* Zusammenfassung. Betrachtung einer Reihe von Arbeiten nordamerikan. Forscher u. Fachleute über Bodenwasserunterss. verschied. amerikan. Erdölgebiete. — 26 Literaturangaben. (Нефтяное Хозяйство [Petrol.-Wirtsch.] **25**. Nr. 4. 19—25. April 1947.) Trofimow. 8190

R. Ss. Fljatau, *Die Auswahl der Vorwärmtemperatur beim Umfüllen viscoser Flüssigkeiten.* Beim Umfüllen viscoser Fll. (*Erdöle* oder Erdölprodd.) ist eine Vorwärmung erforderlich. Ausgehend von der Darcy-Weissbachschen Gleichung für den Druckverlust beim Durchleiten von Fll. durch Rohrleitungen $H = 0{,}0827\,\lambda\,l\,Q^2/d^5$ (l = Rohrlänge, d = Rohrdurchmesser, Q = Durchsatz, λ = Strömungskoeff.) wird λ aus der Reynoldschen Zahl (R) abgeleitet u. zwar für laminare Strömung ($R = 2000$) zu 0,0320 u. für turbulente Strömung ($R = 10\,000$) zu 0,0473. Mit diesen Zahlen werden tabellar. die für laminare bzw. turbulente Strömung (bestimmter Durchsatz bei gegebenem Rohrdurchmesser) erforderlichen kinemat. Viscositäten zusammengestellt. Aus diesen läßt sich dann die erforderliche Vorwärmtemp. ableiten (Rechenbeispiel). (Нефтяное Хозяйство [Petrol.-Wirtsch.] **25**. Nr. 8. 55—58. Aug. 1947.) J. Schmidt. 8190

—, *Organische Verbindungen aus dem Erdöl.* Kurze Zusammenstellung der nach Verff. der Shell aus dem Erdöl gewinnbaren Verbindungen. (Brit. Plast. **19**. 148—51. April 1947.) Rosendahl. 8192

Ss. E. Krein, O. Ju. Magidsson und **N. W. Ssolowjewa,** *Der Einfluß von Sulfanilamidverbindungen auf die Autoxydation von Mineralölen.* Es wurde gefunden, daß Verbb. vom Typus des *Sulfanilsäureamids* sehr wirksame Inhibitoren der Oxydation von Mineralölen sind; sie übertreffen die früher untersuchten Aminophenol-, Phosphit- u. andere Inhibitoren u. auch die in amerikan. Patenten empfohlenen. Das mit verschiedensten Verbb. gewonnene Versuchsmaterial bringen Vff. in ausführlichen Tabellen. Es wird der Vers. gemacht, die inhibitor. Wrkg. der Sulfanilamidverbb. mit ihrer Fähigkeit, instabile tautomere (chinoide) oder Resonanzformen zu bilden, in Verb. zu bringen. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] **20**. 360—74. 1947.) R. Knobloch. 8192

N. I. Tschernoshukow und **A. A. Lushetzki,** *Über den Einfluß asphaltteerartiger Erdölstoffe auf die Oxydierung des Öls.* Es wurden die Teerprodd. des paraffin. Erdöles von Grosny u. Karatschuchursk isoliert u. in naphthen. u. aromat. Anteile zerlegt. Die naphthenbas. Teere von Karatschuchursk sind H-reicher u. S- u. O_2-ärmer als die aus Grosnyöl. Bei der Oxydation verhalten sich die Teere gleich, sie geben keinen Niederschlag. Die Teere stellen di- u. tricycl. KW-stoffe mit langen Alkylketten dar. Die aromat. Teere des Grosnyöles verhalten sich bei der Oxydation wie polycycl. aromat. KW-stoffe mit kurzen Alkylketten. Die naphthen. u. aromat. Teere bremsen gleich stark die Oxydation des Öles. Aminophenolzusätze zeigen geringen Einfl. in Fällen wenn im Öl aromat. Teere des Grosnyöles mit kurzen Alkylketten enthalten sind. In

Ggw. von aromat. Teeren mit langen Seitenketten ist Aminophenolzusatz akt., beide Substanzen wirken gemeinsam als Antioxydationsmittel. Sulfanilamidzusätze wirken nur positiv, wenn das Öl aromat. Teere mit kurzen Alkylketten enthält. (Нефтяное Хозяйство [Petrol.-Wirtsch.] 25. Nr. 5. 48—54. Mai 1947.) Trofimow. 8192

O. W. Pletnewa und **Ch. N. Pantschenko,** *EinCapillarpyknometer zur Bestimmung der Dichte von Benzinen.* Es wird ein einfaches *Capillarpyknometer* beschrieben, das aus einer Glasblase mit 2 parallel gebogenen Capillaren besteht. Die Capillaren weisen eingeätzte Maßstäbe zum genauen Ablesen der Flüssigkeitshöhen auf. Bei einem Fassungsvermögen von 2—5 cm^3 können die DD. von Benzinen mit einer Genauigkeit von 0,0002—0,0003 bestimmt werden. (Нефтяное Хозяйство [Petrol.-Wirtsch.] 25. Nr. 2. 58—60. Febr. 1947.) J. Schmidt. 8200

K. I. Ssysskow und **T. A. Kucharenko,** *Bestimmung der Konstitutionsgruppen in Kohlen und ihren Bestandteilen nach dem Sorptionsverfahren.* Die von Vff. vorgeschlagene neue Bestimmungsmeth. für Phenol-OH- u. COOH-Gruppen in *Kohle*präpp. beruht auf der quantitativen Ersetzbarkeit des H dieser Gruppen durch Metalle (bes. Ba^{++} u. Ca^{++}) unter Salzbildung. Auf Grund der Chemosorption von $Ba(OH)_2$ läßt sich der Gesamtgeh. an Phenol-OH- u. COOH-Gruppen in *Huminsäuren, Lignin,* gut entbituminierten Kohlen, anderen Kohlepräpp. u. sogar von schon therm. (bei 350°) zers. Huminsäurepräpp. ermitteln. Die Chemosorption durch Ca-Acetat ergibt den Geh. an COOH-Gruppen. Die Differenz zwischen den beiden Werten entspricht dem Geh. an OH-Gruppen. Die vorgeschlagene Meth. braucht merklich weniger Zeit u. ist billiger als die alten Verfahren. — Bei entbituminierter Kohle werden 0,4—0,6 g, bei Huminsäuren 0,1—0,2 g angewandt. Bei der Summenbest. der OH-Gruppen braucht man 3 Ansätze mit je 50 ccm Ätzbaryt (I) (0,03-n, 0,06-n u. 0,10-n), bei Prüfung mit Ca-Acetat (II) genügen 2 Ansätze (je 50 ccm 0,3-n u. 0,4-n Ca-Acetat-Lösung). Sämtliche Ansätze läßt man 3 Tage unter 2maligem Umschütteln am Tage bei Zimmertemp. stehen. 25 ccm I-Ansatz werden nach Zusatz von überschüssiger 0,1nHCl mit I zurücktitriert (Phenolphthalein). Das Sorptionsvermögen wird durch die Milliäquivalente I ausgedrückt, die von 1 g des untersuchten Stoffes aufgenommen sind. 25ccm II-Ansatz titriert man mit 0,02nNaOH (Phenolphthalein). Die Zahl der Milliäquivalente Lauge (gebildet bei der Rk. der Huminsäuren mit Ca-Acetat), die bei der Titration der Essigsäure verbraucht sind, bezogen auf 1 g Analysensubstanz, entspricht dem Geh. an Carboxylgruppen. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 13. 25—28. Jan. 1947. Inst. für fossile Brennstoffe der Akad. der Wiss. der UdSSR.) Förster. 8244

M. D. Shukowskaja, *Neue Methode der Bestimmung von Wasserstoff in festen Brennstoffen durch Verbrennung in der calorimetrischen Bombe.* Zur Best. des H_2 in *Kohlen* wird das bei der Verbrennung in der Bombe entstehende W. in einer gewogenen Menge Bimsstein, der mit H_2SO_4 getränkt ist u. innerhalb der Bombe unterhalb des Verbrennungsschälchens angeordnet ist, absorbiert u. gewogen. Abzuziehen ist die in der Probe enthaltene Feuchtigkeit. Eingehende Verss. zeigten, daß der Einfl. des S durch Bindung von W. durch die gebildeten SO_2 u. SO_3 vernachlässigt werden kann, wenn der Bimsstein gegen sich kondensierende Säure u. auch Aschenteilchen durch einen lose aufsitzenden Deckel abgeschirmt ist. Die erhaltenen Werte für H_2 sind ebenso genau wie die H_2-Best. nach Liebig. (Известия Всесоюзного Теплотехнического Института имени Феликса Дзержинского [Ber. allruss. wärmetechn. Inst. Felix Dsershinski] 16. Nr. 8. 27—32. Aug. 1947.) J. Schmidt. 8244

Ch. I. Areschidse und **Je. M. Benaschwili,** *Quantitative Bestimmung der sechs- und fünfringigen Naphthene in den Benzin–Ligroin-Fraktionen von Norio-Erdöl.* Es wurden folgende Analysenwerte der Fraktionen des *Erdöles* gefunden für *sechsringige Naphthene, fünfringige Naphthene, Aromaten, Paraffin-KW-stoffe* in %: Fraktion Kp. 60 bis 95° 8,9; 12,9; 1,3; 76,9; Kp. 95—122° 15,8; 13,5; 1,7; 69,0; Kp. 122—150° 21,8; 23,2; 2,7; 52,3 u. Kp. 150—200° 14,0; 61,4; 6,6; 18,0. Bemerkenswert ist das Ansteigen der Menge der fünfringigen Naphthene nach einer Dehydrierung. (Нефтяное Хозяйство [Petrol.-Wirtsch.] 25. Nr. 11. 54—55. Nov. 1947. Tbilissi.) J. Schmidp. 8252

E. L. Walters, D. L. Yabroff, H. B. Minor und **H. E. Sipple,** *Praktischer Test zur Bestimmung der Lagerbeständigkeit von Gasolinen.* Durch Best. der Geschwindigkeit der Bldg. von gum unter verschied. beschleunigenden Bedingungen, die die Bewertung von Beschleunigern, Temp. u. O_2-Druck gestatteten, erhielten Walters, Yabroff u. Minor (C. 1918. II. 785) eine extrapolierte gum-Zeit, die die Aufbewahrungs(gum)-stabilität von *Gasolinen* vorauszusagen gestattete. Diese langwierige Prozedur wird für prakt. Zwecke durch Messung der gum-Bldg. in Cd-plattierten Stahlbomben in der

Weise ersetzt, daß die beschleunigende Wrkg. des O_2-Drucks ausgeschaltet ist u. der Einfl. der Temp. in solchem Maße verringert wird, daß eine einzige Alterungs- oder gum-Zeitbest. zur Voraussage der Aufbewahrungsdauer (ohne Verschlechterung) genügt. Ein Nomograph erleichtert die Auswertung der Messungen. (Analytic. Chem. **19**. 987—91. Dez. 1947. Emeryville, Calif., Shell Development Co.) BEHRLE. 8254

John W. Speaker, Milwaukee, Wis., V. St. A., *Brennstoff für Heiz- und Zündzwecke.* Der Brennstoff besteht aus etwa 96(%) *Hexamethylentetramin*, 3 *Paraffin* u. 1 *Alkalinitrat.* Durch den Nitratzusatz soll die Verbrennung angeregt werden. Die Bldg. schädlicher Gase u. die zu schnelle Verbrennung werden durch den Paraffinzusatz verhindert. Das Paraffin wird bei —20° F (—29° C) gekörnt u. das Gemisch in Formen gepreßt; Höhe u. Breite der Körper stehen im Verhältnis 2 : 1. (**A. P. 2 432 347** vom 27/3. 1943, ausg. 9/12. 1947.) HOLM. 8133

Charles E. Gill, Chicago, Ill., V. St. A., *Geruchsstoff für Brenngase.* Schwachriechenden Gasen, wie Naturgasen u. Vergasungsgasen wird außer den üblichen Alkylmercaptanen noch $^1/_2$—1 Gew.-% eines Phenols oder von alkylierten Phenolen mit einem Kp. unter 210°, z. B. Kresol oder *2. 4-Di-tert.-butylphenol* zugesetzt. Der Zusatz verhindert die Harzbldg. des Mercaptans, so daß der Geruch in Druckleitungen in einer Entfernung von 400 Meilen nach 2 Tagen noch nicht verschwunden ist. (**A. P. 2 430 050** vom 24/1. 1945, ausg. 4/11. 1947.) HOLM. 8187

Standard Oil Development Co., V. St. A., *Raffinieren von Mineralölkohlenwasserstoffen* mit mindestens 100%iger H_2SO_4 z. B. mit 20%ig. Oleum, wobei das KW-stoff-Öl dreimal mit H_2SO_4 bei gewöhnlicher Temp., bei 30° u. 70° behandelt wird. Im wesentlichen wird bei so tiefer Temp. gearbeitet, daß eine größere Schlammbldg. vermieden wird. Das raffinierte Öl enthält freie SO_2 u. daneben öllösl. Mineralölsulfonsäuren. Nach der Säurebehandlung wird das Öl mit einem Filterhilfsmittel, z. B. Diatomeenerde, Tonerde, akt. Kohle u. Kieselsäure, verrührt u. filtriert. Danach wird das freie SO_2 in einer Plattenkolonne unter Durchleiten eines inerten Gasstromes im Gegenstrom aus dem Öl entfernt. Durch Zusatz einer bas. Verb. eines mehrwertigen Metalls, z. B. eines Alkali- oder Erdalkalioxyds, -hydroxyds oder -carbonats, welche geeignet sind, die freien Mineralölsulfonsäuren zu neutralisieren, wird das Öl neutralisiert. Hierfür sind z. B. geeignet die Oxyde, Hydroxyde u. Carbonate des Mg, Ca, Ba u. Sr oder Gemische davon. Die Neutralisationsmittel werden in trockner Form oder als Lsg. oder Suspension in einem Alkohol, einem Mineral- oder fetten Öl angewandt. Weitere geeignete Neutralisationsmittel sind z. B. die Alkoholate von Ca, Mg oder Al. Nach dem Neutralisieren werden durch Dest. W. u. flüchtige Lösungsmittel entfernt. Man erhält ein klares neutrales Gemisch von Öl u. sulfonsaurer Seife. Durch Zusatz von Standardmotorenöl wird der Sulfonatgeh. des Öles auf 1,5 Gew.-% eingestellt u. 5abei ein stabiles Öl, z. B. *Schmieröl* gewonnen. (**F. P. 918 345** vom 3/12. 1945, ausg. d/2. 1947.) M. F. MÜLLER. 8221

Atlantic Refining Co., Philadelphia, Pa., übert. von: **George H. Evans**, Drexel Hill, **Ferdinand T. Klopsch**, Havertown, und **Darwin M. McCormick**, Springfield, Pa., V. St. A., *Raffinieren von Petroleumschmierölen* durch Extrahieren mit *Nitrobenzol* als Lösungsm. nach Zusatz von geringen Mengen NH_3 u. einer Erdalkaliseife einer Fettsäure zu dem zu extrahierenden Öl. Die Seife wird zweckmäßig in Form einer 3—6%ig. Öldispersion zugesetzt; sie kann aber auch dem Nitrobenzol zugesetzt werden. Die Zusätze bewirken ein beschleunigtes Absetzen bei der Extraktion unter Vermeidung einer beständigen Emulsion. — Die Emulsionsschwierigkeiten werden vermieden, wenn dem Öl z. B. 0,005—0,02 gal. wss. NH_3-Lsg. von 19° Bé pro Barrel Öl u. 0,0015—0,015 Gew.-% Erdalkaliseife einer Fettsäure zugesetzt werden. (**A. P. 2 428 067** vom 9/7. 1946, ausg. 30/9. 1947.) M. F. MÜLLER. 8221

Gulf Research & Development Co., Pittsburgh, übert. von: **Albert G. Rocchini**, Aspinwall, und **Charles Byron Pattinson jr.**, Oakmont, Pa., V. St. A., *Herstellung von halogenbeständigen Petroleumschmierölen* durch Zusatz von etwa 0,25—2,0 Gew.-% *o-Äthylphenol* oder *o-Cyclohexylphenol.* Man verwendet dazu ein Schmieröl von 150 bis 450 SNS-SAYBOLT-Viscosität bei 100° F (38° C). — Diese Schmieröle werden beim Hindurchleiten durch Fullererde bei Tempp. zwischen 210 u. 220° F (99 u. 104° C) gereinigt. (**A. PP. 2 432 806** u. **2 432 807** vom 26/11. 1945, ausg. 16/12. 1947.)
M. F. MÜLLER. 8221

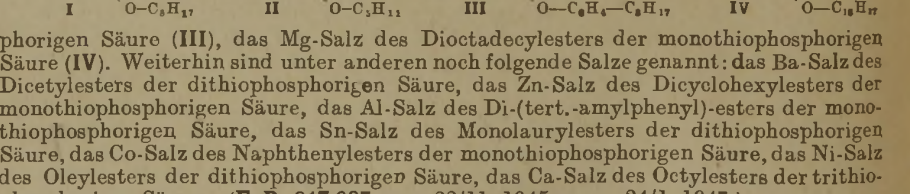
Nopco Chemical Co., Harrison, übert. von: **Gifford D. Davis**, South Orange, N. J., und **Edwin J. Barth**, Cody, Wy., V. St. A., *Nicht korrodierendes Mineralschmieröl* wird erhalten durch Zusatz von *geschwefelten Glycerinestern des Tallöls.* — 83 (Teile) Tallöl-

glycerinester werden mit 17 S in einem mit Heizdampfmantel versehenen Kessel 4 Stdn. bei 330° F (166° C) erhitzt, wobei in der 1. Stde. 8 S, in den nächsten $1^1/_2$ Stdn. weitere 5, in der nächsten $^1/_2$ Stde. 2 u. während der letzten Stde. 2 S eingetragen werden. Danach wird die Temp. auf 350° F (177° C) gesteigert u. 2 Stdn. gehalten. Nach dem Abkühlen auf 200° F (93° C) wird 2 Stdn. Luft durchgeblasen, um die geruchlichen u. unbeständigen Nebenprodd. zu entfernen. Von dem geschwefelten Tallöl werden 20 (Teile) mit 80 eines naphthen. Schmieröls gemischt. Das erhaltene Schmieröl wird bes. zur Metallbearbeitung verwandt. (**A. P. 2 431 737** vom 30/6. 1943, ausg. 2/12. 1947.) M. F. MÜLLER. 8221

Standard Oil Co., übert. von: **John D. Bartleson**, Cleveland, O., V. St. A., *Stabilisieren von Schmierölen*, bes. für Brennkraftmaschinen, durch Zusatz einer geringen Menge eines *Kondensationsprod.* von *niedermol. Aldehyden*, wie Formaldehyd, Acetaldehyd u. Propionaldehyd, mit *aromat. Aminen*, wie Anilin, Toluidin, Xylidin oder mit einem niedrigmol. Alkylrest substituierten Aminen. Z. B. verwendet man ein Kondensationsprod. aus 1 Mol *Formaldehyd* u. 2 Mol *N-Äthylanilin*, welches bei 9 mm unterhalb 262° sd. u. im wesentlichen *N.N'-Diäthyl-p.p'-diaminodiphenylamin* darstellt. — Aus *Formaldehyd* u. *N-Methylanilin* entsteht *N.N'-Dimethyl-p.p'-diaminodiphenylmethan*. Von dem Zusatzmittel werden 0,25 Gew.-% zugegeben. (**A. P. 2 432 713** vom 11/12. 1944, ausg. 16/12. 1947.) M. F. MÜLLER. 8221

C. C. Wakefield & Co. Ltd. und **William Helmore**, England, *Schmiermittel für Verbrennungsmotoren*. Man setzt dem Schmieröl eine geringe Menge (bis zu 10%) eines Gemisches zu, das eine organ. Verb. mit dreiwertigem P (z. B. als Phosphitrest), eine öllösl., organ. Sn-Verb. u. eine organ., einen Phosphatrest enthaltende Verb. umfaßt. Solche Verbb. sind *Tributyl-*, *Triamylphosphit*, *Trikresyl-*, *Triphenyl-*, *Trinaphthylphosphat*, *Sn-Oleat* (I) usw. — Z. B. wird ein Paraffinschmieröl mit einem Gemisch aus 0,5% *Trikresylphosphat*, 0,1% *Tributylphosphit* u. 0,1% I versetzt. (**F. P. 929 060** vom 14/6. 1946, ausg. 16/12. 1947. E. Prior. 14/4. 1941 u. 4/5. 1942.) DONLE. 8221

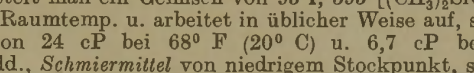
Standard Oil Development Co., V. St. A., *Schmieröl*, bestehend aus Mineralschmieröl, welchem etwa 0,05—2 Gew.-% eines mehrwertigen Metallsalzes eines Thiophosphorsäureesters zugesetzt werden, u. zwar bes. von der thiophosphorigen Säure. Es kommen z. B. in Betracht Diester der monothiophosphorigen Säure $P\,SH)(OR)OR'$, ferner Monothiodiester der dithiophosphorigen Säure $P(SH)(SR)OR'$, Dithiodiester der trithiophosphorigen Säure $P(SH)(SR\ SR'$, Dithiodiester der dithiophosphorigen Säure $P\,OH)(SR)SR'$, Monothiodiester der monothiophosphorigen Säure $P(OH)(OR)SR'$, Monoester der dithiophosphorigen Säure $P(SH)_2OR$, Monothioester der trithiophosphorigen Säure $P(SH)_2SR$, Monothioester der monothiophosphorigen Säure $P(OH)_2SR$. Von den Metallsalzen sind z. B. genannt das Ba-Salz des Dioctylesters der monothiophosphorigen Säure (I), ferner das Ca-Salz des Diamylesters der monothiophosphorigen Säure (II), das Zn-Salz des Di-(isooctylphenyl)-esters der monothiophos-



phorigen Säure (III), das Mg-Salz des Dioctadecylesters der monothiophosphorigen Säure (IV). Weiterhin sind unter anderen noch folgende Salze genannt: das Ba-Salz des Dicetylesters der dithiophosphorigen Säure, das Zn-Salz des Dicyclohexylesters der monothiophosphorigen Säure, das Al-Salz des Di-(tert.-amylphenyl)-esters der monothiophosphorigen Säure, das Sn-Salz des Monolaurylesters der dithiophosphorigen Säure, das Co-Salz des Naphthenylesters der monothiophosphorigen Säure, das Ni-Salz des Oleylesters der dithiophosphorigen Säure, das Ca-Salz des Octylesters der trithiophosphorigen Säure. (**F. P. 917 907** vom 22/11. 1945 ausg. 24/1. 1947.)
M. F. MÜLLER. 8221

* **British Thomson-Houston Co., Ltd.**, *Organosiliconpolymere*. Polymere Verbb. der allg. Zus. $R_{(2a+2)}Si_aO_{(a-1)}$, worin unter R gleiche oder verschied. KW-stoff-Reste zu verstehen sind u. a eine ganze Zahl u. zwar mindestens 3 bedeutet, erhält man durch Behandlung einer $R_3SiOSiR_3$-Verb. in Ggw. von konz. H_2SO_4 mit $(R_2SiO)_x$ oder $SR^2i(OH)_2$. — Ein äquimol. Gemisch von $(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3$ (I) u. $[(CH_3)_2SiO]_4$ schüttelt

man 4 Stdn. bei Raumtemp. mit 10% konz. H_2SO_4. Trennt man dann die untere Schicht ab u. wäscht die obere Schicht mit W. säurefrei, trocknet u. dest., so erhält man: $(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_2OSi(CH_3)_3$, Kp. 153°, E. —82°, $n_D^{20} = 1{,}3848$; $(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_2 \cdot OSi(CH_3)_2OSi(CH_3)_3$, Kp. 194°, E. —68°, $n_D^{20} = 1{,}3895$, Viscosität bei 25° 1,31 u. bei 75° 0,69 cP; $CH_3[Si(CH_3)_2O]_4Si(CH_3)_3$, Kp. 229°, E. —81°, $n_D^{20} = 1{,}3925$, Viscosität bei 25° 1,83 u. bei 75° 0,93 cP; $CH_3[Si(CH_3)_2O]_5Si(CH_3)_3$, $Kp._{20}$ 153°, E. weniger als —100°, $n_D^{20} = 1{,}3948$, Viscosität bei 25° 2,37 u. bei 75° 1,17 cP; u. einen Rückstand, wahrscheinlich $CH_3[Si(CH_3)_2O]_nSi(CH_3)_3$, worin n größer ist als 5. Rührt man 41 (g) I u. 54 $(C_6H_5)_2Si(OH)_2$ 10 Min. mit 30 konz. H_2SO_4, gibt eine gleiche Raummenge W. hinzu, extrahiert mit Ae., trocknet u. dest., so erhält man $(CH_3)_3SiOSi(C_6H_5)_2OSi(CH_3)_3$, $Kp._{18}$ 172—173°, $D.^{20} = 0{,}9728$, $n_D^{20} = 1{,}4927$, u. ein Restgemisch. Schüttelt man ein Gemisch von 93 I, 593 $[(CH_3)_2SiO]_4$ u. 120 cm³ konz. H_2SO_4 20 Stdn. bei Raumtemp. u. arbeitet in üblicher Weise auf, so erhält man ein Öl mit Viscositäten von 24 cP bei 68° F (20° C) u. 6,7 cP bei 212° F (100° C). Die erhaltenen Prodd., *Schmiermittel* von niedrigem Stockpunkt, sind bei niedrigen u. erhöhten Tempp. unter oxydierenden Bedingungen anwendbar. — Nach E. P. 586 188 erhält man Polymere der Zus. $[(CH_3)_2SiO]_x$, worin x 4, 5 oder eine höhere Zahl bedeutet. 1 Liter $(CH_3)_2SiCl_2$ trägt man langsam bei 15—20° unter kräftigem Rühren in 3 Liter Wasser ein, trennt die untere H_2O-Schicht ab, wäscht die obere Schicht mit 100 cm³ H_2O, trennt ab u. trocknet. Aus vier solcher Ansätze erhält man 2341 cm³ eines Öls, das bei der Dest. 1195 cm³, $Kp._{20}$ unter 110°, ergibt. Fraktioniert man dieses Destillat, so werden erhalten: 20 cm³, Kp. 94—125°; 10 cm³ $[(CH_3)_2SiO]_3$ (II), F. 64°, Kp. 134°; 125 cm³ $[(CH_3)_2SiO]_4$ (III), F. 17,5°, $Kp._{20}$ 74°, Kp. 175°, $D.^{20} = 0{,}9555$; 147 cm³ $[(CH_3)_2SiO]_5$ (IV), F. —38°, $Kp._{20}$ 101°, Kp. 210°, $D.^{20} = 0{,}9592$; 35 cm³ $[(CH_3)_2SiO]_6$ (V), F. —3°, $Kp._{20}$ 128°, Kp. 245°, $D.^{20} = 0{,}9661$; u. 15 cm³ Rückstand. Auch $[(CH_3)_2SiO]_7$ (VI), F. —26°, Kp. 154°, $D.^{20} = 0{,}9720$, wird genannt. Es wird angenommen, daß der Aufbau der Verbb. ringartig ist u. III z. B. die Zus. VII



VII

aufweist. Der nicht flüchtige Rückstand, der bei 20 mm unter 110° sd., ergibt bei 400° u. gewöhnlichem Druck unter N erhitzt 44(%) II, 24 III, 9 IV, 10 V, 5 VI u. 8 Rückstand. Erhitzt man bei 360° u. 20 mm, so ist das erhaltene Prod. reicher an höher sd. Verbb. u. ärmer an II. Bei 1 mm erhält man ein an höher sd. Verbb. noch reicheres Prod., das aus $[(CH_3)_2SiO]_3$, $Kp._{20}$ 174—175°, u. $[(CH_3)_2SiO]_9$, $Kp._{20}$ 188—189°, besteht. — Nach E. P. 586 189 werden durch Hydrolyse von $(CH_3)_2SiCl_2$ Polymere der allg. Zus. $[(CH_3)_2SiO]_x$ erhalten, worin x eine ganze mindestens 10 betragende Zahl bedeutet. — 5 cm³ konz. H_2SO_4 u. 1 Liter eines Gemisches von $[(CH_3)_2SiO]_3$ u. $[(CH_3)_2SiO]_4$ (erhältlich durch Dest. des Hydrolysenprod. von $(CH_3)_2SiCl_2$ bei 0,2 mm bis zu 140°), schüttelt man gelöst in 5 Liter Ae. 15 Stdn. u. treibt den Ae. ab. Man erhält ein sehr viscoses nicht flüchtiges Polymerengemisch. — 4 mit je 50 $[(CH_3)_2SiO]_4$ gefüllte Flaschen versetzt man mit 100, 50, 0 bzw. 25 cm³ Ae. u. dann mit je 17,3 konz. H_2SO_4 in 25 cm³ Äther. Man schüttelt die Gemische 2 Tage, gibt 25 cm³ H_2O hinzu, trennt die Ae.-Schicht ab, wäscht mit H_2O, trocknet u. treibt den Ae. ab. Das zurückbleibende Öl erhitzt man auf 300—320°. Das Vol. des Destillats u. des Rückstandes von jeder der vier Flaschen beträgt nun 25,25; 22,28; 2,48 u. 9,41; d. h., daß je größer die Verdünnung der H_2SO_4 mit Ae. ist, um so größer ist die Bldg. der flüchtigen Produkte. Die viscosen nichtflüchtigen Prodd. besitzen Mol.-Geww. von 3000—15 000. (**E. PP. 586187, 586 188** u. **586 189**, ausg. 11/3. 1947.) ROICK. 8221

Standard Oil Development Co., V. St. A., *Hochdruckschmiermittel*, bestehend aus einem *Mineralschmieröl*, dem eine geringe Menge eines Cl u. S enthaltenden KW-stoffes mit 5—50% Cl u. 1—30% S u. eine geringe Menge P_4S_3 zugesetzt worden sind. — Die Cl u. S enthaltenden KW-stoff-Verbb. werden hergestellt aus chlorierten KW-stoffen durch Behandlung mit organ. oder anorgan. Polysulfiden, oder aus KW-stoffen durch Behandlung mit Schwefelmono- oder -dihalogeniden. — Eine KW-stoff-Verb. mit 6,5% S u. 32% Cl wird in einem Mineralschmieröl zu 10% gelöst. (**F. P. 918 764** vom 12/12. 1945, ausg. 18/2. 1947.) M. F. MÜLLER. 8223

Standard Oil Development Co., V. St. A., *Herstellung von Schmiermitteln*, bes. von Schmierfetten auf der Basis von *Alkaliseifen* oder von *Aluminiumseifen*. Man stellt eine wasserfreie Lsg. einer verseifbaren Fettsubstanz in einem Mineralöl her u. verseift mit einem wasserfreien Alkali, welches z. B. in Form einer Suspension in dem Mineralöl zur Verseifung verwendet wird. Diese Suspension wird z. B. hergestellt, indem NaOH in Ggw. von 20—30% Leuchtpetroleum entwässert u. das Leuchtpetroleum durch Waschen mit Benzin entfernt wird, worauf das NaOH getrocknet u. in einem

Mineralschmieröl dispergiert wird. Eine solche Suspension enthält z. B. 2,3 (Gew.-Teile) wasserfreies NaOH u. 7,1 Mineralöl. Diese wird in eine Lsg. von 7,1 (Teilen) Schweinefett u. 71 tier. Fettsäuren in 76,4 eines Schwerschmieröles eingetragen u. unter Rühren bei 99° die Verseifung durchgeführt. — Bei Verwendung von Aluminiumseifen wird die Verseifung mit $Al(OH)_3$, welches etwa 75% W. enthält, in Ggw. einer geringen Menge Schmieröl durchgeführt. Man verwendet z. B. ein gelatiniertes $Al(OH)_3$, welches etwa 4—5% Al u. etwa 90% W. enthält, als Verseifungsmittel. Die Verseifung wird bei 93—204° durchgeführt, wobei das W. gleichzeitig verdampft. (**F. P. 918 796** vom 13/12. 1945, ausg. 18/2. 1947.) M. F. Müller. 8223

Nopco Chemical Co., Harrison, N. J., übert. von: **Francis Joseph Licata**, New York, N. Y., V. St. A., *Wasser- und wärmewiderstandsfähiges Schmierfett*, bestehend aus einem Mineralschmieröl, welchem 2—20% einer Aluminiumseife einer gesätt. höheren Fettsäure u. 0,1—5,0% einer Lithiumseife einer höheren Fettsäure zugesetzt werden. — Nach dem Beispiel werden verwendet 88 (Teile) Paraffinöl (100 Sek. Viscosität bei 100° F [38° C]), 11 Al-Stearat u. 1 Li-Stearat. (**A. P. 2 431 760** vom 14/8. 1942, ausg. 2/12. 1947.) M. F. Müller. 8223

Houillères Nationales du Nord et du Pas-de-Calais (Erfinder: **Joseph Ciarabasse, Robert Masson** und **Jean Feugère**), Frankreich (Nord), *Regenerierung von Kokereiwaschölen (Abscheidung asphaltartiger Bestandteile) in kontinuierlichem Verfahren.* Man verrührt die Öle bei im allg. unter 100° liegenden Tempp. mit konz. NaOH u. zerlegt die entstehende Emulsion durch kontinuierliche Zentrifugierung in ein schwach viscoses, regeneriertes Öl u. eine alkal., die öligen Asphalte enthaltende Lösung. Aus dieser werden die Asphalte durch Verdünnung mit warmem W. oder durch geeignete Lösungsmittel abgetrennt. Die Asphalte werden auf Straßenteer verarbeitet, die alkal. Lsg. kann für die Entphenolierung von Ölen verwendet werden. — Zeichnung. (**F. P. 923 607** vom 5/2. 1946, ausg. 11/7. 1947.) Donle. 8229

XXI. Leder. Gerbstoffe.

I. W. Plotnikow, *Die Ermittlung des Tränkungsgrades von Kersey verschiedener Schichtung durch teilweises Ausreiben und schichtweise Wägung.* Die Tränkung mehrschichtiger *Wollstoffe* (Kersey) mit *Kautschuk* zwecks Verwendung als Oberlederersatz kann statt mit Benzinlsg. auch mit einer benzol.-wss. Dispersion von Kautschuk u. bis zu 50% *Casein* ausgeführt werden. Die Tränkung ist nie ganz gleichmäßig, da die äußere Schicht stets besser durchtränkt wird als die inneren. Der Tränkungsgrad der einzelnen Schichten wird durch Ausreiben nach Fedorow u. durch schichtweises Wiegen ermittelt. Die besten Ausreibewerte zeigen Proben mit Oberflächenbehandlung mit Sowpren oder Nitrocellulose. (Легкая Промышленность [Leichtind.] **7**. Nr. 3. 36—39. März 1947.) R. K. Müller. 8352

L. M. Kulberg und **M. L. Derbaremdiker**, *Mikrospektrophotometrische Bestimmung des Chroms in Leder.* Die *Cr-Best.* gründet sich auf die bekannte Farbrk. Chromat-Diphenylcarbazid: 3 mg Leder (Mikrowaage!) werden in einem hohen Porzellan- (oder besser Ni-)mikrotiegel verascht, mit einigen Krümchen Na_2O_2 erhitzt, mit 1 ccm W. ausgekocht u. im Meßkolben so verd., daß 0,3—8 γ Cr_2O_3 im ccm enthalten sind; es wird mit HCl neutralisiert (Kongorot), zur Marke aufgefüllt, gemischt, u. 2 ccm davon mit 1 ccm W., 0,2 ccm HCl (oder H_2SO_4, Red.) 1:4 u. 0,1 ccm Diphenylcarbazid (0,05 g in 1 ccm Eisessig gelöst, mit 95%ig. A. auf 10 ccm verd.) vermischt; nach 20 Min. wird in einer Küvette von 5 mm Durchmesser mit Lichtfilter S 53 gegen dest. W. photometriert unter Verwendung eines Pulfrich-Stufenphotometers oder Duboscq-Colorimeters. Die Cr-Menge wird aus der Eichgeraden abgelesen. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] **13**. 1488—89. Dez. 1947. Kiew, Technolog. Inst.) v. Wilpert. 8364

United Shoe Machinery Corp., Flemington, N. J., übert. von **Cutler D. Knowlton**, Rockport, und **David Edgar**, Lynn, Mass., V. St. A., *Verfahren zum Glänzendmachen von Leder.* Werkstücke von gegerbtem Fell oder gegerbter Haut macht man glänzend, indem man ein ausgebreitetes Stück des Leders langsam in einer Richtung bewegt, eine steife, glatte Fläche eines Stoffes von einer wesentlich geringeren Wärmeleitfähigkeit als der von Glas schnell in entgegengesetzter Richtung bewegt, wobei nur ein schmaler Streifen des Werkstoffes eine bestimmte Zeitlang mit der glatten Fläche in Berührung bleibt, u. zur Vollendung des Effektes den Streifen gegen die Fläche preßt. Als Stoffe von niedriger Wärmeleitfähigkeit verwendet man zweckmäßig Phenol-Formaldehyd-, Phenol-Furfural- oder Harnstoff-Formaldehydverbindungen. Das Verf. wird an Hand einer Zeichnung erläutert. (**A. P. 2 433 459** vom 5/9. 1946, ausg. 30/12. 1947.) Raetz. 8341